

# 水の液体構造と水溶液中の溶質—

## 溶媒間相互作用 (第2報)

— 溶質—溶媒間相互作用\* —

佐々木克孝\*\*

(昭和51年9月30日受理)

### The Structure of Water and Solute-Solvent Interactions in Aqueous Solutions (Part 2)

— Solute-Solvent Interactions —

by Katsutaka SASAKI

The influences of various solute molecules upon the structure of water have been investigated by means of the ultrasonic pulse technique.

It is shown that typical protein denaturants such as urea and guanidine hydrochloride behave as a structure breaker of the water structure. This effect of the denaturants is closely related to the denaturing process of protein molecules in water.

The effects of alkyl-substituted ureas upon the water structure have been studied in order to obtain information on hydrocarbon-water interactions. 1,3-Dimethylurea molecules behave as a weak structure breaker, but 1,3-diethylurea molecules behave as a structure former in water. The solute-solvent interactions in aqueous solutions of tetramethylurea are essentially similar to that of 1,3-dimethylurea solutions in low concentrations.

The behavior of several neutral amino acids in water is similar to each other, irrespective of their difference of size of alkyl groups contained in solute molecules. It is said that neutral amino acids can not be used as a model for studying the iceberg formation. In the case of aqueous diamine solutions, the iceberg formation around hydrocarbon groups become appreciable at the carbon number 3 in solute molecules. It is concluded that the structure of icebergs formed in diamine solutions is more dense and stable than that of the ice-like structure in bulk water.

#### 1. ま え が き

前報<sup>1)</sup>において、水の液体構造の特異性に注目し、その熱力学的諸性質についての理論的検討を報告した。一方、水溶液の問題として、種々の溶質分子を添加した場合、水の液体構造

\* Bull. Chem. Soc. Japan; 42, 2485 (1969); 43, 636 (1970); 44, 3223 (1971); 45, 3287 (1972); 46, 2738 (1973) に一部発表。

\*\* 北見工業大学電子工学科

が如何なる影響を受けるかという問題も永年の研究課題であった。

例えば、イオンの水和の問題は電解質水溶液の分野における主要な問題として、既に多くの data の集積を生んでいるが、いまだ系統的解明はされていない。イオンに水和した水分子は、当然のことながら、バルク状態の水と同一に考えることはできない。Frank-Wen<sup>2)</sup> は、イオン近傍の水分子のうち、イオンに最近接する層の水分子を A 領域、イオンから充分離れたバルク状態の層を C 領域、その中間の層を B 領域として、3 種の領域に区分した。A 領域の水分子は、イオンの電場の影響を最も強く受け、バルク状態の水の構造を破壊して、イオンに強く配向されている。B 領域の水分子は、水の構造の破壊は起るが、イオンからの距離が長いので、強くイオンに配向されていない状態とされている。

イオンの近傍では、イオン電場の影響により、バルク状態で存在している ice-like な構造の破壊効果と、水分子のイオンへの配向効果が存在し、両者は mobility の面で全く反対に作用する。両者のバランスが Samoilov<sup>3)</sup> の指摘する「正水和」と「負水和」への分岐点となっている。定性的には、A 領域の方が B 領域よりも相対的に大きければ、その場合の溶質は構造形成的とよばれ、逆であれば構造破壊的とよばれている。

水溶液における他の興味深い問題として疎水結合の問題がある。Kauzmann<sup>4)</sup> はコロイド化学の分野におけるミセル形成の問題との関連で、水溶液中で蛋白質分子中の疎水基同志が凝集する傾向があることを明らかにした。この現象は疎水結合とよばれ、水溶液中の蛋白質の高次構造を保持するために重要な役割を持つことが注目された。

Frank-Evans<sup>5)</sup> は炭化水素や不活性ガスを水へ溶解させた場合、非水溶媒 ( $C_6H_6$ ,  $CCl_4$ ) へ溶解させる時よりも溶解エントロピーが約 10 e.u. 以上も負であり、部分モル比熱が約 60 cal/deg·mol 以上も大きくなることに着目した。彼等は、比熱が増し、エントロピーが減少するのは溶質の周囲で水の構造性が増すためと考え、これを icebergs の形成と述べた。

Némethy-Scheraga<sup>6)</sup> は炭化水素基のまわりに形成された icebergs (Némethy-Scheraga 論文では first-layer) が炭化水素基同志の凝集の結果、破壊され、そのため自由エネルギーが減少することが疎水結合形成の主要因であるとしている。Némethy-Scheraga 理論において、形成される icebergs はバルク状態の水に存在する ice-like な構造と基本的に同一とされた。この様な経過の中で、icebergs は文字通り氷に対応するものの如き印象を与えたが、この iceberg というものを ice-like な構造との対応において如何に把握すべきかは重要な問題として残されている。

水の ice-like な構造の存在を反映する物理量の一つに超音波の吸収がある。水の超音波吸収の値は、ずり粘性に基づく古典吸収と体積粘性に基づく構造吸収の和で表わされる。構造吸収は、多くの会合性液体で一般に観測されるものである。水の構造吸収は、Hall<sup>7)</sup> が 2 状態理論で解明したように、音波による圧縮に伴い、ice-like な状態から単分子の状態へ再配列する際の time lag によるものである。従って、水溶液における超音波吸収の値は、溶液中に存在

する ice-like な構造の量及び icebergs の存在量と密接な関連を持っている。本論文では、主として超音波吸収の測定結果に基づいて、種々の溶質分子を添加した場合に起きる水の液体構造の変化について報告する。

## 2. 測定

音速及び超音波吸収係数の測定に用いた装置は、基本的には Pinckerton<sup>8)</sup> の装置と同様のものである。装置の block diagram を図1に示す。パルス変調した高周波を、試料液を入れるセル内の水晶振動子へ伝え、超音波パルスに変換する。試料液を伝播したパルスは対向する水晶振動子で再び電気パルスに変換される。そのパルスをシンクロスコープに入れ、伝播する距離により減衰する量を測定し、吸収係数を決めた。

音速の測定は、水晶振動子間の距離をマイクロメーターで変え、シンクロスコープ上でている連続波のシフトの大きさを測ることで行った。吸収係数、 $\alpha$  の測定は 15~45 MHz までの周波数範囲で行い、その精度は  $\pm 2\%$  である。音速の測定は 5 MHz の固定周波数で行い、その精度は  $\pm 1$  m/sec である。

## 3. 尿素、塩酸グアニジン水溶液

水溶液中の蛋白質の高次構造は、分子内水素結合の形成、疎水結合の形成、S-S 架橋等によって保持されると考えられている。典型的な蛋白質変性剤である尿素や塩酸グアニジンが持っている蛋白質の変性過程に対する重要な役割は、水素結合や疎水結合に与える影響とされている<sup>9)</sup>。一般的に、変性剤の効果は2種の要因からなる<sup>10)</sup>。1つは、変性剤分子と蛋白質分子が水素結合を形成するなどの直接的相互作用である<sup>11)</sup>。他方は、変性剤を添加したことによって起る水の構造の破壊を通して蛋白質に与える影響である<sup>12)</sup>。後者の要因は、超音波の吸収が水の ice-like な構造の存在によるものである関係上、特に興味深い問題である。

### 3-1 試料

尿素、塩酸グアニジンは和光純薬社製のものを、そのまま用いた。尿素の融点は  $132.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、塩酸グアニジンの融点は  $175.9 \pm 0.5^\circ\text{C}$  であった。

### 3-2 結果

尿素、塩酸グアニジン水溶液の音速の結果は、夫々図2及び図3に温度に関して plot して

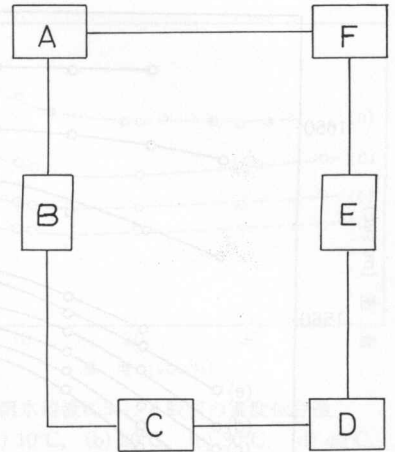


図1 装置のブロックダイアグラム

A: パルス発生器 B: 発振器  
C: セル D: 減衰器  
E: 増幅器 F: シンクロスコープ

Fig. 1. Block diagram of the apparatus.

A; Pulse generator, B; Oscillator,  
C; Cell, D; Attenuator,  
E; Amplifier, F; Syncroscope.

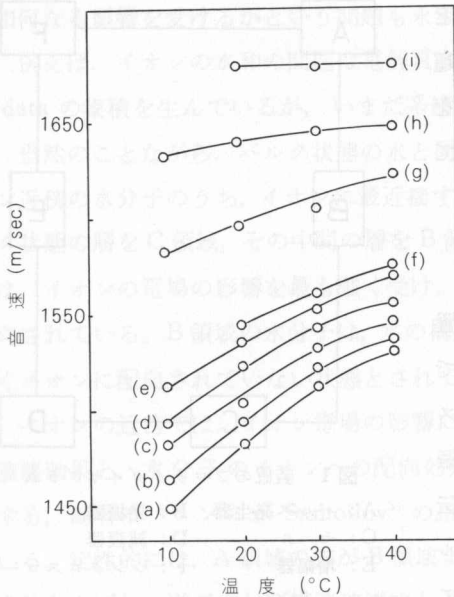


図2 尿素水溶液の音速

濃度 (a) 純水, (b) 0.5 モル, (c) 1 モル  
(d) 1.5 モル, (e) 2 モル, (f) 2.3 モル  
(g) 4.4 モル, (h) 6.4 モル, (i) 8 モル

Fig. 2. Ultrasonic velocity of aqueous solutions of urea.

Concn., (a) Pure water, (b) 0.5 mol, (c) 1 mol,  
(d) 1.5 mol, (e) 2 mol, (f) 2.3 mol,  
(g) 4.4 mol, (h) 6.4 mol, (i) 8 mol.

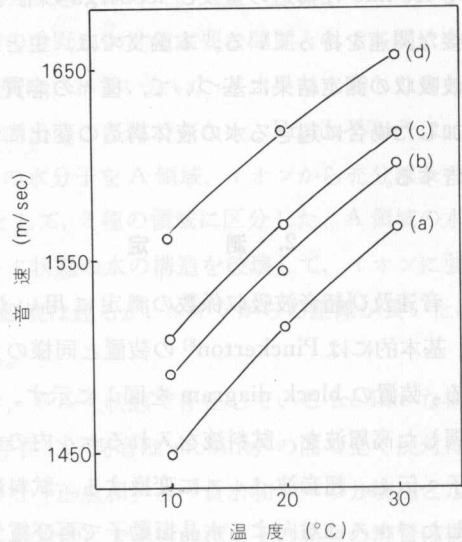


図3 塩酸グアニジン水溶液の音速

濃度 (a) 純水, (b) 0.3 モル,  
(c) 0.5 モル, (d) 1 モル

Fig. 3. Ultrasonic velocity of aqueous guanidine hydrochloride solutions.

Concn., (a) Pure water, (b) 0.3 mol,  
(c) 0.5 mol, (d) 1 mol.

ある。音速の温度依存性は両溶液とも互いに類似している。

測定周波数範囲 (15~45 MHz) においては、両水溶液とも吸収の周波数依存性は観測されなかった。従って、15, 25, 35, 45 MHz における吸収係数の平均値を吸収係数の値とした。尿素水溶液における  $\alpha/f^2$  ( $\alpha$ , 吸収係数;  $f$ , 周波数) の濃度依存性は、Hammes-Schimmel<sup>13)</sup> 及び Beaugard-Barrett<sup>14)</sup> の結果と共に図4に示されている。低濃度領域における  $\alpha/f^2$  の値は、明らかに Hammes-Schimmel の結果と異っている。図4に見るように、極めて希薄な濃度領域では、 $\alpha/f^2$  は変化せず、0.5 モル以上の領域で減少しはじめ、4~6 モル以上の濃度で再び一定の値をとる。図5に塩酸グアニジン水溶液における  $\alpha/f^2$  の濃度依存性が、Hammes-Swann<sup>15)</sup> の結果と共に示されている。塩酸グアニジン水溶液における  $\alpha/f^2$  の減少傾向は、尿素溶液の場合よりすみやかであるが、定性的には両者は略同一の傾向である。

### 3-3 構造破壊効果

尿素が水の液体構造を破壊することは、すでに多くの研究者によって指摘されてきた<sup>16)</sup>。Frank-Franks<sup>17)</sup> は統計力学的立場から、尿素の水に対する構造破壊効果を説明している。

尿素と塩酸グアニジン水溶液の  $\alpha/f^2$  の濃度依存性の比較を図6に示す。 $\alpha/f^2$  の値は塩酸グアニジン水溶液の方が、より急激に減少するので、水に対する構造破壊効果は塩酸グ

アニジンの方が尿素よりも大きいと思われる。

尿素水溶液の  $\alpha/f^2$  の値は約 20~30 vol.% (4~6 モル) で略一定値となるのと同様に、塩酸グアニジン水溶液の場合も同じ体積濃度で (3~4 モル) 一定値となる。図2を見ると、6.4 モル以上の尿素添加を行うと、音速の温度依存性が無くなるのがわかる。純水の場合、音速が温度の上昇と共にますのは、水の ice-like な構造が温度上昇に伴って破壊され、より密な部分がますためとされている。従って、6 モル以上の尿素添加によって、水の構造は略完全に破壊されたと言えよう。同様に、塩酸グアニジンの場合は4 モル以上の添加が、水の構造を略完全に破壊するのに必要であろう。

### 3-4 水の構造の協同現象的特徴

水の構造の寿命は  $10^{-10} \sim 10^{-11}$  秒程度と考えられ、その生成・消滅過程は協同現象的であると言われている。

図7に、尿素水溶液の  $\alpha/f^2$  が溶媒である水の  $\alpha/f^2$  の値と共に示されている。図7で、破線は、水溶液中で水に構造の変化が起らないと仮定した上で、水成分のみによる吸収値を示すものである。10°C の温度では、 $\alpha/f^2$  は1 モルの濃度で破線と交わり、それ以上の濃度で破線よりも減少する。従って、尿素の水に対する構造破壊効果は希薄な濃度領域 (0.5 モル以下) ではあらわれないと結論できよう。このような傾向は、ice-like な構造の協同現象的特徴の反映であろう。添加される溶質の量が少なければ、溶質の影響は無視できる。現象論的には、溶質分子は初期段階では水の構造に顕著な影響を与えることなく、水の構造内のすきまの位置へ入り込むと言えよう。濃度が増すと、好都合なすきまの位置が不足してくる。ある濃度 (0.5 モル尿素) 以上で、ice-like な構造が協

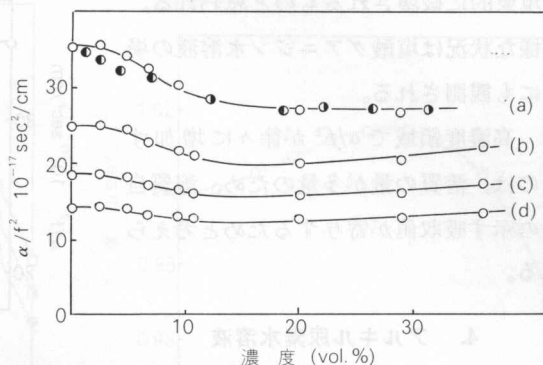


図4 尿素水溶液における吸収の濃度依存性  
温度 (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C.  
● Hammes-Schimmel のデータ  
○ Beaugard-Barrett のデータ

Fig. 4. Concentration dependence of ultrasonic absorption for aqueous solution of urea. Temp., (a) 10°C, (b) 20°C, (c) 30°C, (d) 40°C. ● Data by Hammes & Schimmel, ○ Data by Beaugard & Barrett.

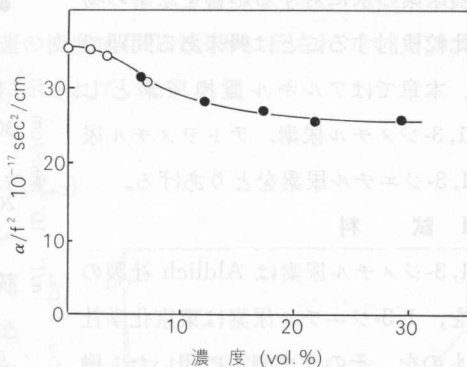


図5 塩酸グアニジン水溶液における吸収の濃度依存性 (10°C)  
● Hammes-Swann のデータ

Fig. 5. Concentration dependence of ultrasonic absorption for aqueous guanidine hydrochloride solutions at 10°C. ● Data by Hammes & Swann.

同現象的に破壊されるものと思われる。  
同様な状況は塩酸グアニジン水溶液の場合にも観測される。

高濃度領域で  $\alpha/f^2$  が徐々に増加するのは、溶質の量が多量のため、溶質自身の示す吸収値が寄与するためと考えられる。

4. アルキル尿素水溶液

アルキル置換尿素は水に対して相反する2つの効果を持っている。1つは尿素と同様な水の構造に対する破壊効果であり、もう1つは置換されたアルキル基の持つ、水の構造に対する形成促進効果(icebergs 形成)である。従って、アルキル置換尿素の水に対する影響を尿素の場合と比較検討することは興味ある問題である。本章ではアルキル置換尿素として、1,3-ジメチル尿素、テトラメチル尿素、1,3-ジエチル尿素をとりあげる。

4-1 試料

1,3-ジメチル尿素は Aldrich 社製のものを、1,3-ジエチル尿素は東京化学社製のものを、そのまま測定に用いた。融点は1,3-ジメチル尿素で  $106.6 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、1,3-ジエチル尿素で  $103.8 \pm 0.5^\circ\text{C}$  であった。

テトラメチル尿素は Aldrich 社製のものを、窒素雰囲気中で reflux した後、10 mmHg で減圧蒸留して測定に用いた。これら3種のアルキル尿素水溶液の密度は Ostwald 型ピクノメーターを用いて、粘度係数は Ostwald 型粘度計を用いて測定された。

4-2 結果

1,3-ジメチル尿素水溶液、1,3-ジエチル尿素水溶液の音速の濃度依存性は、尿素水溶液で

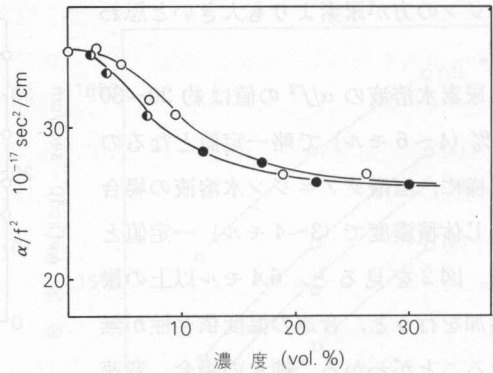


図6 尿素と塩酸グアニジン水溶液の吸収値の比較 (°C)

- 尿素水溶液の吸収
- 塩酸グアニジンの吸収
- Hammes-Swann のデータ

Fig. 6. Comparison between ultrasonic absorption for urea solutions and that of guanidine hydrochloride solutions at 10°C.

- Absorption for urea solutions.
- Absorption for guanidine hydrochloride solutions.
- Data by Hammes & Swann.

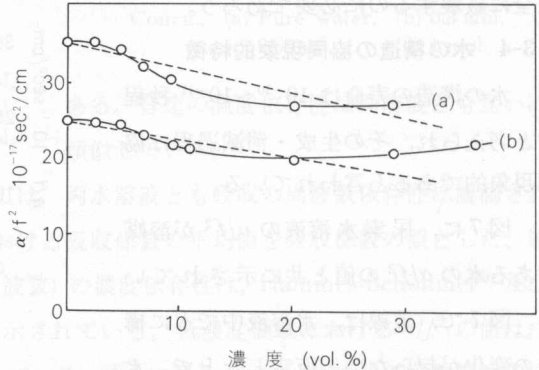


図7 尿素水溶液の超音波吸収波線、溶媒である水による吸収 (a) 10°C. (b) 20°C.

Fig. 7. Concentration dependence of ultrasonic absorption for urea solutions. Dotted line; absorption due to water as solvent. (a) 10°C. (b) 20°C.

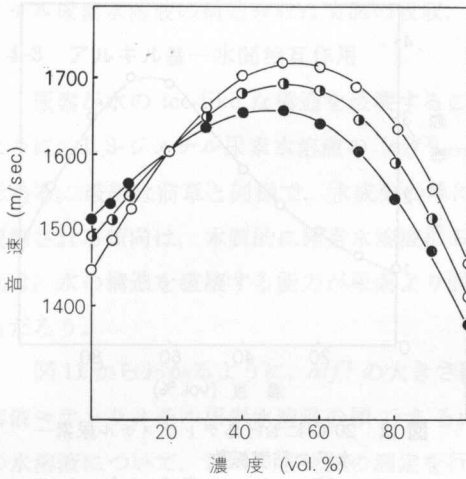


図8 テトラメチル尿素—水系の音速  
○ 10°C. ◐ 20°C. ● 30°C.  
Fig. 8. Sound velocity for tetramethylurea-water system.  
○ 10°C. ◐ 20°C. ● 30°C.

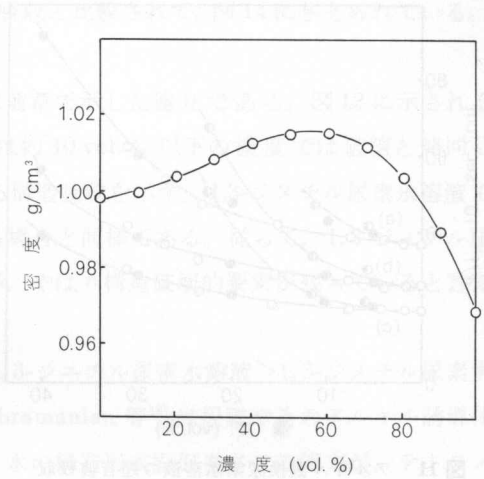


図9 20°Cにおけるテトラメチル尿素—水系の密度  
Fig. 9. Density for tetramethylurea-water system at 20°C.

得られた結果と略同様であった。

テトラメチル尿素水溶液の各温度での音速の濃度依存性は図8に示されている。20°Cにおけるテトラメチル尿素—水系の密度は図9に示されている。

剰余断熱圧縮率は次式で定義される。

$$(V\kappa_s)_{\text{excess}} = V\kappa_s - (x_1 V_1 \kappa_{s,1} + x_2 V_2 \kappa_{s,2})$$

$V, V_1, V_2$  は夫々、溶液、溶質、溶媒のモル容積であり、 $\kappa_s, \kappa_{s,1}, \kappa_{s,2}$  は夫々の断熱圧縮率である。 $x_1, x_2$  は溶質と溶媒のモル分率である。テトラメチル尿素—水系の剰余断熱圧縮率は図10に示されている。

1, 3-ジメチル尿素, 1, 3-ジエチル尿素, テトラメチル尿素水溶液の  $\alpha/f^2$  の濃度依存性は図11にまとめられている。ずり粘性に基づく古典吸収 (Stokes loss) を決めるために、粘度係数の測定を行った。テトラメチル尿素水溶液の粘度係数は図12に示されている。古典吸収の値は次式で求められる。

$$(\alpha/f^2)_{\text{class.}} = \frac{8\pi^2\eta}{3\rho V^3}$$

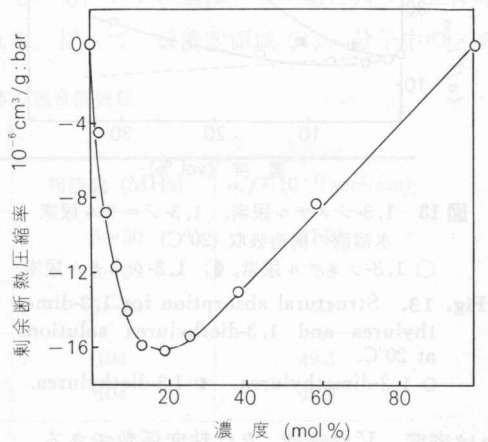


図10 20°Cにおけるテトラメチル尿素—水系の剰余断熱圧縮率

Fig. 10. Excess adiabatic compressibility for tetramethylurea-water system at 20°C.

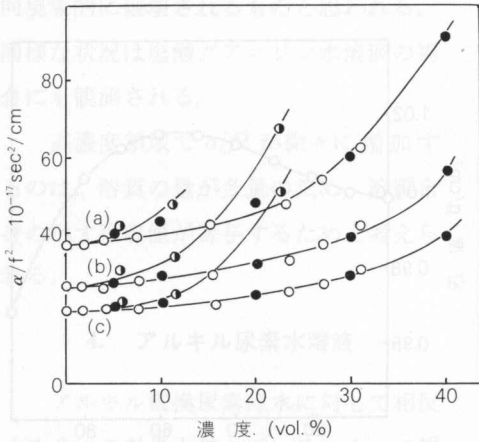


図 11 アルキル置換尿素水溶液の超音波吸収 (a) 10°C. (b) 20°C. (c) 30°C.  
○ 1,3-ジメチル尿素 ● 1,3-ジエチル尿素  
● テトラメチル尿素

Fig. 11. Ultrasonic absorption for aqueous solutions of alkyl substituted ureas. (a) 10°C. (b) 20°C. (c) 30°C.  
○ 1,3-dimethylurea.  
● 1,3-diethylurea.  
● tetramethylurea.

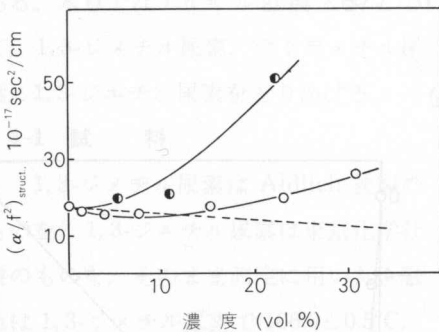


図 13 1,3-ジメチル尿素, 1,3-ジエチル尿素水溶液の構造吸収 (20°C)  
○ 1,3-ジメチル尿素, ● 1,3-ジエチル尿素

Fig. 13. Structural absorption for 1,3-dimethylurea and 1,3-diethylurea solutions at 20°C.  
○ 1,3-dimethylurea. ● 1,3-diethylurea.

$\rho$  は密度,  $V$  は音速,  $\eta$  は粘度係数である。

構造吸収は次式で求まる。

$$(\alpha/f^2)_{\text{struct.}} = (\alpha/f^2)_{\text{obs.}} - (\alpha/f^2)_{\text{class.}}$$

1,3-ジメチル尿素, 1,3-ジエチル尿素水溶液の構造吸収は図 13 に与えられている。テトラ

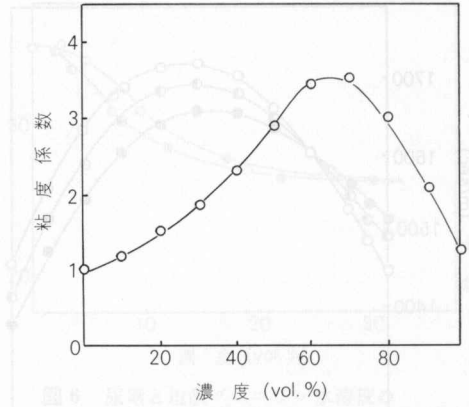


図 12 20°C におけるテトラメチル尿素-水系の粘度係数

Fig. 12. Viscosity coefficient for tetramethylurea-water system at 20°C.

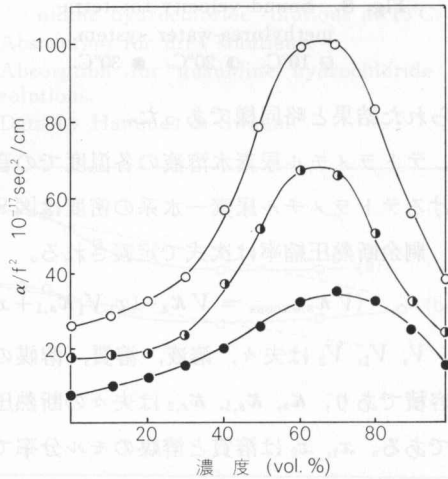


図 14 20°C におけるテトラメチル尿素-水系の超音波吸収

○ 実測吸収値 ● 構造吸収値  
● 古典吸収値  
Fig. 14. Ultrasonic absorption for tetramethylurea-water system at 20°C.  
○ Observed absorption.  
● Structural absorption.  
● Classical absorption.



メチル尿素水溶液の構造吸収は実測の吸収, 古典吸収と比較されて, 図 14 に与えられている。

#### 4-3 アルキル基-水間相互作用

尿素が水の ice-like な構造を破壊することは前章で示した通りである。図 13 に示されるように, 1,3-ジメチル尿素水溶液の  $(\alpha/f^2)_{\text{struct.}}$  は約 10 vol.% 以下の濃度では破線と略同じである。破線は前章と同様で, 水成分のみによる構造吸収を示す。1,3-ジメチル尿素水溶液で観測される傾向は, 本質的に尿素水溶液における場合と同様である。従って, 1,3-ジメチル尿素は, 水の構造を破壊する能力が尿素より弱い, やはり構造破壊的要素が残っていると言えるだろう。

図 11 からわかるように,  $\alpha/f^2$  の大きさは, 1,3-ジエチル尿素水溶液 > 1,3-ジメチル尿素水溶液  $\approx$  テトラメチル尿素水溶液の順である。Subramanian 等<sup>18)</sup> は尿素やそのアルキル誘導体の水溶液について, NMR と比熱の測定を行い, 水の構造形成を促進させる能力が, テトラメチル尿素, 1,3-ジメチル尿素, 尿素の順に減少すると報告している。しかし, 超音波の吸収係数の面からみると, テトラメチル尿素と 1,3-ジメチル尿素との間に違いがないように思える。

又, Barone 等<sup>19)</sup> は分光学的研究から, テトラメチル尿素の水に対する構造形成促進能力は 1,3-ジメチル尿素や 1,3-ジエチル尿素より大きいとしている。しかし, Barone 等の測定は比較的濃い領域で行われているので, その場合の構造形成は icebergs 形成を意味するものではないと考えられる。疎水基-水間相互作用の結果として起る icebergs 形成に関する議論は, 溶質-水間に complex 形成のような他の相互作用が問題にならない領域で行う必要がある。

図 11 を見ればわかるように, 吸収係数の大きさの違いは, 明らかに水中でのメチル基とエチル基の挙動の違いによるものである。Pauling<sup>20)</sup> によれば, メチル基の van der Waals 半径は水分子のそれよりも, それ程大きくはない。しかも, メチル基はエチル基と異り, 立体障害がないため水中で自由に回転できると考えられる。従って, 低濃度領域では, 分子中のメチ

表 1 種々の液体の超音波吸収

Table 1.

液 体	温 度 (°C)	周波数 (MHz)	$\alpha/f^2(10^{-17} \text{sec}^2/\text{cm})$
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	20	5~30	57.6
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	20	5~30	58
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	20	5~30	51
HCOOCH <sub>3</sub>	24.1	104	49.3
HCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24.1	104	49.9
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOCH <sub>3</sub>	24.5	104	35.5
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	24.5	104	38.6
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	24.4	104	25.7
CH <sub>3</sub> COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	25	10~100	26.5

ル基の数の違いは超音波吸収に反映しない。希薄な濃度域では、テトラメチル尿素—水間相互作用と1,3-ジメチル尿素—水間相互作用は本質的に同じと言えよう。

メチル基をエチル基で置換した場合、水との相互作用と無関係に、エチル基自身が原因となって超音波吸収に違いがあらわれるかどうかを調べるために、様々な化合物の吸収係数が表1に比較されている。一連の化合物において、炭素原子数の違いによる吸収係数の違いが無いことがわかる。従って、メチル基をエチル基で置換しても、エチル基自身が原因となって吸収係数が増加することは無いと言えよう。この意味で、1,3-ジエチル尿素水溶液の吸収係数が、他のアルキル尿素水溶液より大きいのは、エチル基—水間相互作用の結果、エチル基のまわりにicebergsが形成するためと思われる。この結論は、Wetlaufer等<sup>21)</sup>が尿素や塩酸グアニジン水溶液へ炭化水素を溶解させ、その溶解データから与えた、エタン以上の炭化水素で、icebergs形成が起るという結論と一致する。従って、1,3-ジエチル尿素の場合は、エチル基の構造形成促進効果が分子の他の部分による構造破壊効果をしのぐと結論することができる。

#### 4-4 テトラメチル尿素4水和物

図9に示されるように、テトラメチル尿素—水系の密度は約60 Vol. % (18.5 mol. %) に極大を示す。図10では、剰余断熱圧縮率の極小が約20 mol. %にあることがわかる。図12では、粘度係数の極大が64 Vol. % (21 mol. %)に見られる。

Lüttringhouse-Dirksen<sup>22)</sup>はテトラメチル尿素—水系の密度の測定を行い、モル比で約6:1(水, 6:テトラメチル尿素, 1)の所でmolecular complexが形成されるとしている。しかし、本章の各グラフに見るように、密度、断熱圧縮率、粘度係数、吸収係数のいずれのグラフにおいても、極大又は極小は約20 mol %において観測される。この濃度はモル比で4:1(溶媒:溶質)に対応する。

テトラメチル尿素は尿素の持つNH<sub>2</sub>基の水素がすべてメチル基で置換されているので、水素結合のacceptorとしてのみ挙動することができる。従って、テトラメチル尿素は水溶液中で水分子と水素結合することにより、安定な4水和物を形成すると結論できる。極大値における吸収係数の温度変化をArrhenius plotすることによって、見掛けの活性化エネルギーを求めると、約6.9 Kcal/molの値が得られた。この値は水素結合による4水和物の形成エネルギーとして妥当である。更に図14より、吸収係数の実測値は主として構造吸収によることも明らかである。

### 5. アミノ酸水溶液

中性アミノ酸が水の中で解離し、両性イオンとして存在することは良く知られている。アミノ酸を添加することによって水の液体構造は、両性イオンが作り出す双極性の電場と、アミノ酸分子中のアルキル基によって影響されると考えられる。

Tyrell-Zamann<sup>23)</sup>はグリシンとdL-アラニンの水に対する挙動は同一であるとしている。

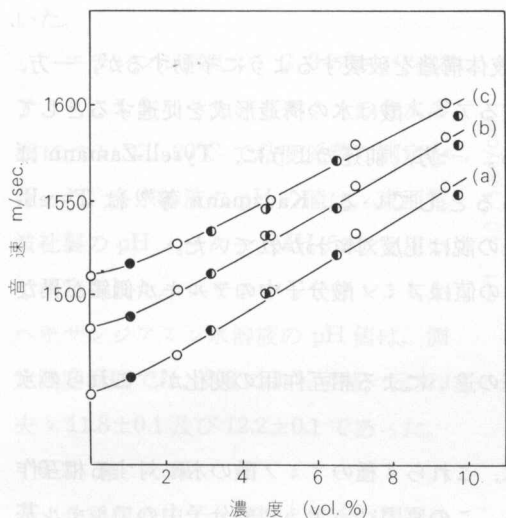


図 15 アミノ酸水溶液の音速  
(a) 10°C. (b) 20°C. (c) 30°C.  
○ グリシン ● l-アラニン  
◐ l-バリン ● l-ロイシン

Fig. 15. Sound velocity for aqueous solutions of amino acids.  
(a) 10°C. (b) 20°C. (c) 30°C.  
○ glycine. ● l-alanine.  
◐ l-valine. ● l-leucine.

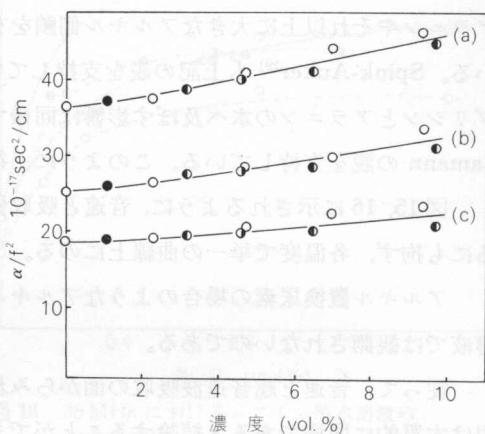


図 16 アミノ酸水溶液の超音波吸収  
(a) 10°C. (b) 20°C. (c) 30°C.  
○ グリシン ● l-アラニン  
◐ l-バリン ● l-ロイシン

Fig. 16. Ultrasonic absorption for aqueous solutions of amino acids.  
(a) 10°C. (b) 20°C. (c) 30°C.  
○ glycine. ● l-alanine.  
◐ l-valine. ● l-leucine.

一方, Robinson<sup>24)</sup> や Ellerton 等<sup>25)</sup> は *l*-アラニンやそれ以上の炭素数を有するアミノ酸とグリシンの水に対する影響が異なると指摘している。即ち, アミノ酸水溶液で icebergs 形成が観測されるかどうかという問題は, 意見が分れている。

### 5-1 試料

比較的, 単純な構造の中性アミノ酸として, グリシン, *l*-アラニン, *l*-バリン, *l*-ロイシンの4種をとりあげる。この4種のアミノ酸はいずれも半井化学製で, そのまま測定に用いた。

### 5-2 結果

グリシン, *l*-アラニン, *l*-バリン, *l*-ロイシンの各水溶液の音速の濃度依存性が図 15 にまとめられている。4種のアミノ酸水溶液の音速は各温度で濃度に対して単一の曲線となり, アミノ酸分子中に含まれる炭化水素基の大きさの違いによって, 音速は変らない。

Hammes-Pace<sup>26)</sup> は, グリシン水溶液の超音波吸収を測定し, 10~108 MHz の周波数領域にわたって分散は観測されないと報告している。グリシン水溶液と同様に, 他の3種のアミノ酸水溶液の場合にも測定周波数内に分散は存在しないことが確認された。4種のアミノ酸水溶液の  $\alpha/f^2$  の値は図 16 に示してある。音速の濃度依存性と同様に,  $\alpha/f^2$  の濃度依存性も各温度で単一の曲線となり, 分子種の違いによる吸収係数の違いは見られない。

5-3 アルキル側鎖の影響

Tanford<sup>27)</sup> や Mason<sup>28)</sup> は、グリシンが水の液体構造を破壊するように挙動するが、一方、アラニンやそれ以上に大きなアルキル側鎖を有するアミノ酸は水の構造形成を促進するとしている。Spink-Auker<sup>29)</sup> も上記の説を支持している。一方、前述のように、Tyrell-Zamann はグリシンとアラニンの水へ及ぼす影響は同様であるとしている。Kauzmann 等<sup>30)</sup> は Tyrell-Zamann の説を支持している。このように、従来の説は正反対にわかれていた。

図 15, 16 に示されるように、音速と吸収係数の値はアミノ酸分子中のアルキル側鎖が異なるにも拘らず、各温度で単一の曲線上にのる。

アルキル置換尿素の場合のようなアルキル基の違いによる相互作用の変化が、これらの水溶液では観測されないのである。

従って、音速と超音速波吸収の面からみれば、これら 4 種のアミノ酸の水に対する相互作用は本質的に同様であると結論することができる。この原因は、アミノ酸分子中のアルキル基による構造形成能が、見掛け上、両性イオン ( $\text{NH}_3^+ \text{R COO}^-$ ) の作る強い双極性の電場によって消滅させられることによるとと思われる。従って、この種の中性アミノ酸は icebergs 形成を論ずるモデルとしては不相当であると言えよう。

6. ジアミン類水溶液

ジアミン類は比較的大きな炭化水素基を含むものでも水に良くとけるので、アルキル基のまわりの icebergs 形成の問題を調べる上で好都合と思われる。ここで、ジアミン類水溶液における、極性基—水間相互作用、炭化水素基—水間相互作用について報告しよう。調べられたジアミン類は、エチレンジアミン、1,3-プロパンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミンの 5 種類である。

6-1 試料

エチレンジアミンと 1,3-プロパンジアミンは和光純薬社製のものを、金属ナトリウムを入れ蒸留した後に測定に用いた。その沸点は、夫々について  $116.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$ ,  $137.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$  であった。

1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,6-ヘキサンジアミンは、Aldrich 社製のものでそのまま測定に用

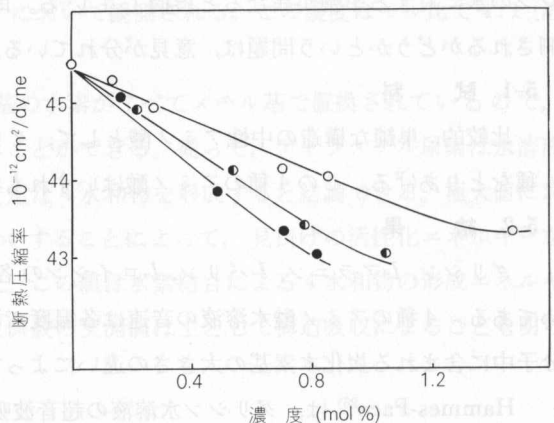


図 17 20°C におけるジアミン類水溶液の断熱圧縮率  
○ エチレンジアミン ● 1,3-プロパンジアミン  
● 1,6-ヘキサンジアミン

Fig. 17. Adiabatic compressibility for aqueous diamine solutions at 20°C.  
○ ethylenediamine. ● 1,3-propanediamine.  
● 1,6-hexanediamine.

いた。

エチレンジアミン, 1,3-プロパンジ  
アミン, 1,6-ヘキサンジアミンの各水溶  
液について, 20°C で粘度係数の測定を  
行った。各水溶液の pH の値は, 東亜電  
波社製の pH メーター (MH-5A) を用い  
て測定された。エチレンジアミン, 1,6-  
ヘキサンジアミン水溶液の pH 値は, 測  
定濃度範囲では, 濃度によらず略一定で,  
夫々  $11.8 \pm 0.1$  及び  $12.2 \pm 0.1$  であった。

## 6-2 結 果

5 種類のジアミン類水溶液の音速の  
濃度依存性は互いに類似するものであ  
った。エチレンジアミン, 1,3-プロパンジ  
アミン, 1,6-ヘキサンジアミン水溶液の  
20°C における断熱圧縮率が図 17 に示さ  
れている。

吸収係数の値は, いずれの水溶液で  
も  $\log f$  ( $f$ , 周波数) に関して, 徐々に減  
少することが観測された。しかし, 測定  
周波数範囲がせまいため, 緩和周波数の  
決定はできなかつた。従って, 35 MHz  
における吸収係数の値を吸収係数の代表  
値とした。

4 種類のジアミン類水溶液の吸収係  
数が図 18 で比較されている。エチレンジ  
アミン水溶液の吸収係数は, Blandamer  
等<sup>31)</sup> の与えた結果と一致することがわか  
った。図 18 より,  $\alpha/f^2$  は約 0.4 mol %  
の濃度まで急激に増加し, それ以上の濃  
度では, わずかに増加傾向を示すことが  
わかる。エチレンジアミンと, 1,6-ヘキ  
サンジアミン水溶液の構造吸収の値が図 19  
に示されている。図 19 より,  $\alpha/f^2$  の最初の急激な

増加が構造吸収によるものであることがわかる。同一モル濃度 (0.7 mol %) における吸収係数

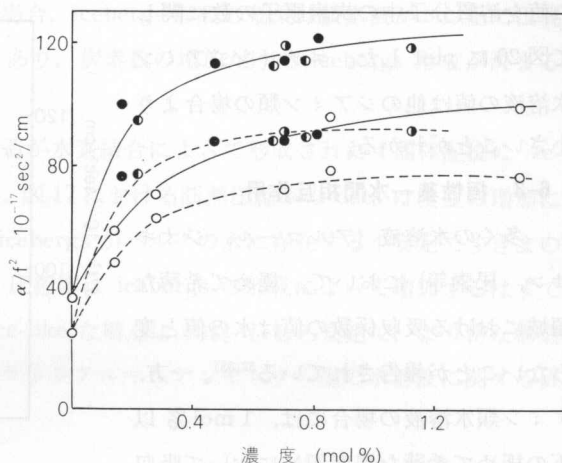


図 18 35 MHz におけるジアミン類水溶液の  
超音波吸収

実線: 10°C. 破線: 20°C.

○ エチレンジアミン ● 1,3-プロパンジアミン  
● 1,4-ブタンジアミン ● 1,6-ヘキサンジアミン

Fig. 18. Ultrasonic absorption for aqueous  
diamine solutions at 35 MHz.

Solid line; 10°C. Dotted line; 20°C.

○ ethylenediamine. ● 1,3-propanediamine,  
● 1,4-butanediamine. ● 1,6-hexanediamine.

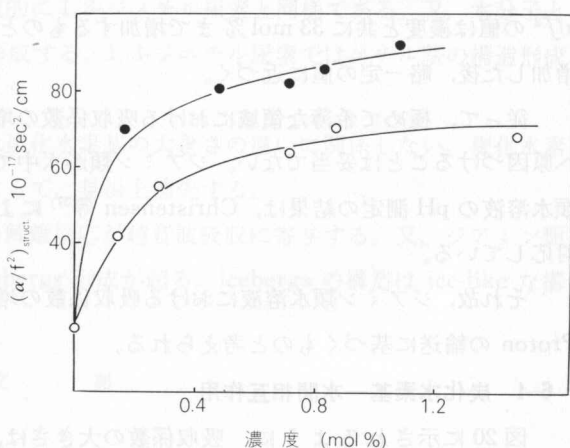


図 19 20°C におけるジアミン類水溶液の構造

○ エチレンジアミン ● 1,6-ヘキサンジアミン

Fig. 19. Structural absorption for aqueous  
diamine solutions at 20°C.

○ ethylenediamine. ● 1,6-hexanediamine.

の値を溶質分子中の炭素原子の数に関して図 20 に plot した。エチレンジアミン水溶液の値は他のジアミン類の場合より小さいことがわかる。

### 6-3 極性基—水間相互作用

多くの水溶液（アルコール、ジオキサン、尿素等）において、極めて希薄な領域における吸収係数の値は水の値と変わらないことが報告されている<sup>32,33)</sup>。一方、アミン類水溶液の場合には、1 mol% 以下の極めて希薄な濃度領域において吸収係数の著しい増加が観測されている<sup>34)</sup>。ジアミン類水溶液でもアミン類水溶液と同様の現象がおこる（図 18）。

Blandamer 等<sup>34)</sup> はアミン類水溶液における吸収係数の原因を、 $\text{NH}_2$  基の解離平衡によるものとしている。Alej 等<sup>35,36)</sup> はエチレンジアミン水溶液において、水素結合によって安定な 2 水和物が形成されると報告している。ジアミン類水溶液における  $\alpha/f^2$  の最初の増加を 2 水和物の形成へ原因づけるとするならば、 $\alpha/f^2$  の値は濃度と共に 33 mol% まで増加するものと考えられる。しかし、 $\alpha/f^2$  は最初急激に増加した後、略一定の値に近づく。

従って、極めて希薄な領域における吸収係数の増加を、ジアミン類と水との水素結合形成へ原因づけることは妥当でない。ジアミン類が水中で解離することは知られている。ジアミン類水溶液の pH 測定の結果は、Christensen 等<sup>37)</sup> によって与えられた第 2 段階解離の PK の値に対応している。

それ故、ジアミン類水溶液における吸収係数の増加の原因は、 $\text{NH}_2$  基の解離平衡における Proton の輸送に基づくものと考えられる。

### 6-4 炭化水素基—水間相互作用

図 20 に示されるように、吸収係数の大きさは、溶質分子中の炭化水素基が  $(\text{CH}_2)_2$  から  $(\text{CH}_2)_3$  へ変る時に増加し、それ以上炭化水素基を長くしても  $\alpha/f^2$  は殆んど変わらない。アミノ酸水溶液の場合には、双極性の電場による水の配向効果によって、炭化水素基の効果は観測されなかった。ジアミン類水溶液の場合にも、 $\text{NH}_2$  基の解離によって発生するイオン性の電場は、やはり水の構造を破壊すると考えられる。しかし、その破壊効果はアミノ酸の場合程は強くない、炭化水素基の構造形成促進効果は完全に消失せずに残っていると思われる。溶質分子中の炭素数が 2 から 3 へ増すに伴っておこる吸収の増加は、炭化水素基の構造形成促進作用による

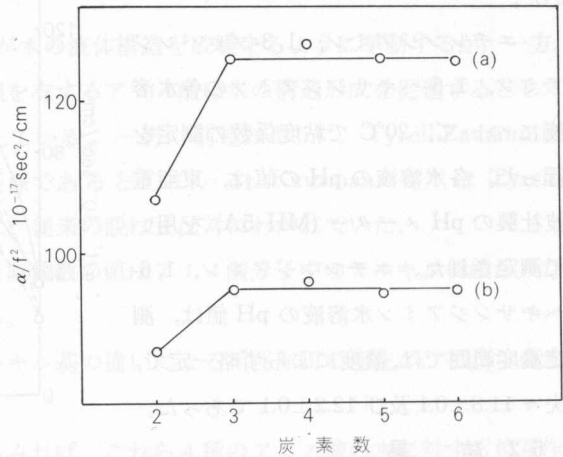


図 20 溶質分子中の炭素数に対する超音波吸収  
(a) 10°C. (b) 20°C.

Fig. 20. Ultrasonic absorption as a function of the carbon number in solute molecule.  
(a) 10°C. (b) 20°C.

と思われる。従って、ジアミン類水溶液の場合、icebergs 形成の効果は炭素数が3以上で出現すると言えよう。ただし、極性基の影響もあり、炭素数の増加だけで icebergs 形成が決まるのではない。

Wicke<sup>38)</sup> や Hertz<sup>39)</sup> は、icebergs の構造が水素結合によって形成された4面体配位の ice-like な構造と同一ではないと指摘している。図17における断熱圧縮率の data は濃度の増加によって減少傾向を示す。もし、形成された icebergs がバルクの水に存在する不安定でさまの多い ice-like な構造と同じとするならば、圧縮率は icebergs の形成によって増加するはずである。従って、icebergs は4面体配位の ice-like な構造よりは、むしろ安定で、より密な構造と考えるのが妥当であろう。この考えは、テトラアルキルアンモニウム塩の水溶液に関する研究結果とも一致する<sup>40)</sup>。

## 7. む す び

種々の溶質が水の液体構造に及ぼす影響について、超音波パルス法を用いて実験的に研究し、次の結論を得た。

1) 尿素や塩酸グアニジンは水の液体構造を破壊する効果を持つ。塩酸グアニジンの破壊効果は尿素よりも大きい。破壊効果は変性剤の添加量に比例するのではなく、水の構造の協同現象の特徴を反映し、ある程度以下の濃度では現れない。

2) 1,3-ジメチル尿素は尿素よりも弱い、まだ構造破壊効果を有する。テトラメチル尿素は、低濃度域での水に対する効果は本質的に1,3-ジメチル尿素と同様である。又、水分子と水素結合を形成して、安定な4水和物を形成する。1,3-ジエチル尿素ではエチル基の構造形成促進効果をしのぐと思われる。

3) 中性アミノ酸の水に対する効果は炭化水素基の大きさの違いに関係しない。炭化水素基の構造形成促進効果は双極性の電場によって、見掛上消失する。

4) ジアミン類は水中で解離し、その解離反応が超音波吸収に寄与する。又、ジアミン類水溶液では溶質中の炭素数が3以上で icebergs 形成が起る。icebergs の構造は ice-like な構造よりも密で安定である。

## 文 献

- 1) 佐々木：北見工大研報. 8巻1号(1976).
- 2) H. S. Frank and W-Y. Wen: Discussion Faraday Soc., **24**, 133 (1957).
- 3) サモイロフ(上平訳): 電解質水溶液の構造とイオンの水和. 地人書館(1969).
- 4) W. Kauzmann: Advance Protein Chem., **14**, 1 (1959).
- 5) H. S. Frank and M. J. Evans: J. Chem. Phys., **13**, 507 (1945).
- 6) G. Némethy and H. A. Scheraga: J. Chem. Phys., **36**, 3401 (1962), J. Phys. Chem., **66**, 1773 (1962).
- 7) L. Hall: Phys. Rev., **73**, 775 (1948).
- 8) J. M. M. Pinkerton: Pro. Roy. Soc., **B62**, 86 (1949).
- 9) R. B. Simpson and W. Kauzmann: J. Amer. Chem. Soc., **75**, 5139 (1953).

- 10) 渡瀬, 荒川: 日本化学雑誌, **89**, 383 (1968).
- 11) D. R. Robinson and W. P. Jencks: *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2462 (1965).
- 12) A. Holtzer and M. F. Emerson: *J. Phys. Chem.*, **73**, 26 (1969).
- 13) G. G. Hammes and R. P. Schimmel: *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 442 (1967).
- 14) D. V. Beauregard and R. F. Barrett: *J. Chem. Phys.*, **49**, 5241 (1968).
- 15) G. G. Hammes and J. C. Swann: *Biochemistry*, **6**, 1591 (1967).
- 16) K. Arakawa and N. Takenaka: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2739 (1967).
- 17) H. S. Frank and F. Franks: *J. Chem. Phys.*, **48**, 4746 (1968).
- 18) S. Subramanian, D. Balasubramaian and J. C. Ahluwalia: *J. Phys. Chem.*, **73**, 266 (1969).
- 19) G. Barone, E. Rizzo and V. Vitagliano: *J. Phys. Chem.*, **74**, 2230 (1970).
- 20) R. A. Pauling: *The Nature of Chemical Bond*, Cornell University (1961).
- 21) D. B. Wetlaufer, S. K. Malik, L. Stoller and R. L. Coffin: *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 508 (1964).
- 22) A. Lüttringhause and H. W. Dirksen: *Angew. Chem. internat. ed.*, **3**, 260 (1964).
- 23) H. J. V. Tyrell and M. Zamann: *J. Chem. Soc.* (1964), 6216.
- 24) A. L. Robinson: *J. Chem. Phys.*, **14**, 5888 (1946).
- 25) H. D. Ellerton, G. Reinfelds, D. E. Mulcahy and P. J. Dulop: *J. Phys. Chem.*, **68**, 398 (1964).
- 26) G. G. Hammes and C. N. Pace: *J. Phys. Chem.*, **72**, 2227 (1968).
- 27) Y. Nozaki and C. Tanford: *J. Biol. Chem.*, **238**, 4074 (1963).
- 28) L. S. Mason, W. F. Offutt and A. L. Robinson: *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1436 (1949).
- 29) C. H. Spink and M. Aufer: *J. Phys. Chem.*, **74**, 1742 (1970).
- 30) J. J. Kozak, W. S. Knight and W. Kauzmann: *J. Chem. Phys.*, **48**, 675 (1968).
- 31) M. J. Blandamer, N. J. Hidden and M. C. R. Symons: *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 316 (1970).
- 32) M. J. Blandamer, N. J. Hidden, M. C. R. Symons and N. C. Treloar: *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2663 (1969).
- 33) M. J. Blandamer, D. E. Clarke, N. J. Hidden and M. C. R. Symons: *Chem. Comm.*, 342 (1966).
- 34) M. J. Blandamer, D. E. Clarke, N. J. Hidden and M. C. R. Symons: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 66 (1967).
- 35) M. Alei, W. B. Lewis, A. B. Denison and L. O. Morgan: *J. Chem. Phys.*, **47**, 1062 (1967).
- 36) M. Alei and A. E. Florin: *J. Phys. Chem.*, **72**, 550 (1968).
- 37) J. J. Christensen, R. M. Izatt, D. P. Wrathsel and L. D. Hansen: *J. Chem. Soc.*, 1212 (1969).
- 38) E. Wicke: *Angew. Chem. interna. edit.*, **5**, 106 (1966).
- 39) H. G. Hertz: *Ber. Busenges. Physik. Chem.*, **67**, 311 (1963).
- 40) F. Hirata and K. Arakawa: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 2715 (1972).