

低級有機化合物の水と1-オクタノールへの分配平衡 測定と無限希釈分配比の相関

三上 朝永*・高橋 昭吾**・井口 昭洋**

Measurement and correlation of distribution ratio at infinite dilution
for some homogeneous $C_1 \sim C_6$ compounds between
aqueous and 1-octanol phases

Tomonaga MIKAMI, Syôgô TAKAHASHI and Akihiro IGUCHI

Abstract

Distribution equilibria were measured for some homogeneous compounds ($C_1 \sim C_5$ alcohols, $C_1 \sim C_6$ ketones, $C_1 \sim C_6$ carboxylic acids, $C_1 \sim C_5$ diols) between aqueous and 1-octanol phases at 25.0°C.

Main conclusions were as follows.

- (1) The additive value of the distribution ratio at infinite dilution was obtained for each methylene group of homogeneous straight chained compound.
- (2) For the similar construction of compounds the order of distribution ratio was ketone < alcohol < carboxylic acid and the order of solubility in water was inverse.
- (3) It may be supposed to be the smaller distribution ratio at infinite dilution, the larger affinity to water for the solute solved infinitely in water.

1. 緒 言

常温で液体の有機物質は、水に対する溶解度が小さいかまたは部分溶解するが、水と任意割合で混合して均一溶液となるものもある。たとえば、アセトン、エタノール、酢酸などである。その親水性を数値であらわそうとして、第三成分を加え二液相とし、分配比を測定した。

分配比は、化学工学分野では基礎データとしての重要度が低いが、環境工学や薬学では生理活性物質の1-オクタノールと水への分配比に関する研究が行なわれている^{3,4)}。

その対象物質は一般に水に対して難溶解であり、分配比の濃度依存性はみとめられない。

当研究室の場合は低級化合物を使用するので溶解度

の大きいものもあり、濃度によって分配比は変化する。そこで気液平衡の活量係数にならない、無限希釈の分配比の値を求めて比較検討をこころみた。濃度単位はモル分率とした²⁾。

2. 実 験

2.1 試 薬

溶質として使用したのは、炭素数を5以下の脂肪族アルコールが16種、炭素数が6以下のケトン6種、同カルボン酸4種、ジオール5種で、ほとんど98.0%以上の純度である。95.0%の試薬についてもガスクロマトグラフで検定した結果、測定値に影響がないと判断して精製操作は行なわなかった。

溶剤は99.5%の分配係数測定用の1-オクタノールを使用した。

1992年9月18日受理

* 新潟鉄工(株)(元大学院生)

** 工業化学工学科

2.2 実験方法

分配平衡測定はフラスコ振とう法で行なった。すなわち、5 個の 200 ml 共栓フラスコにそれぞれ 1-オクタノールと水とを重量比で 1:1 の割合で入れ、溶質を一定濃度 (1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0 wt%) になるように加え、全量を 100 g にする。各フラスコを $25.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$ の恒温槽中で 1 hr 攪拌し、約 20 hr 放置する。分離した上下二相からサンプリングし、ガスクロで分析して各成分の割合を求めた。使用したカラムは 4 種類である。ガスクロの設定条件はつぎのとおり。

ガスクロマトグラフ (島津製作所, GC-14A)

ブリッジ電流 100 mA
キャリアガス流量 40 ml \cdot min $^{-1}$
インジェクタ温度 210 $^\circ\text{C}$
ディテクタ 温度 210 $^\circ\text{C}$
検出器恒温槽温度 210 $^\circ\text{C}$

2. 分配比の算出

測定した系の数は 31 であり、それぞれ溶質濃度を 5 回かえて水相と有機相の平衡時濃度を測った。Table 1 にメタノール+水+1-オクタノールのデータを示す。濃度は mol% に換算してある。他の 30 系については省略する。

分配比として有機相中の溶質モル分率と水相中の溶質モル分率の比とした。

$$K = \frac{x_{AO}}{x_{AW}} \quad (1)$$

分配係数の対数は低濃度域では溶質モル分率の 1 次式で関連されるが¹⁾ 本研究では 2 次式とした。第 1 項

が無限希釈時の分配比の対数である。各係数は最小二乗法で算出した。

$$\log K = a + bx_{AO} + cx_{AO}^2 \quad (2)$$

$$\log K^\infty = a \quad (3)$$

Table 2 は各溶質に対する無限希釈の分配比の値である。

3. 分配比の相関

3.1 同族列化合物の炭素数との関係

各同族列直鎖化合物の炭素数と無限希釈分配比の対数値との間には直線関係になり立つことがわかった。Fig. 1 はアルコール, Fig. 2 はケトン, Fig. 3 はカルボン酸類に対する相関図である。

これらの直線を最小二乗法で数式化すると次のようになる。

アルコール

$$\log K^\infty = 0.536n - 0.529 \quad (4)$$

ケトン

$$\log K^\infty = 0.228n + 0.409 \quad (5)$$

カルボン酸

$$\log K^\infty = 0.564n + 0.0323 \quad (6)$$

Table 2 の無限希釈分配比と (4)~(6) による計算値との相対誤差は 0.2~17% の間にある。

これらの式を用いて炭素数 6 以上の溶質の無限希釈値を推定する場合、外挿に限度があると思われるが、その検討は行っていない。

また、Eq. (4) と Eq. (6) の第 1 項の係数はメチレン基 1 個あたりの値である。水に難溶性の高級化合物の

Table 1. Tie-line data of methanol+water+1-octanol system at $25.00 \pm 0.05^\circ\text{C}$

run no.	composition (mol%)					
	water phase			1-octanol phase		
	water	methanol	1-octanol	water	methanol	1-octanol
1	99.052	0.939	0.009	22.743	1.114	76.143
2	97.262	2.727	0.011	22.600	3.192	74.207
3	95.440	4.548	0.012	22.732	5.397	71.871
4	93.633	6.353	0.014	22.829	7.533	69.638
5	91.803	8.180	0.016	23.532	9.939	66.529

Table 2. Logarithmic distribution ratio at infinite dilution

Solute	$\log K^\infty$	Solute	$\log K^\infty$
Methanol	0.0700	Acetone	0.830
Ethanol	0.465	2-Butanone	1.14
1-Propanol	1.08	2-Pentanone	1.33
2-Propanol	0.795	3-Pentanone	1.50
1-Butanol	1.59	2-Methyl-4-pentanone	2.01
2-Butanol	1.41	2-Hexanone	1.53
2-Methyl-1-propanol	1.64	Acetic acid	0.598
2-Methyl-2-propanol	1.09	Propionic acid	1.20
1-Pentanol	2.19	Butyric acid	1.66
2-Pentanol	2.00	Valeric acid	2.32
3-Pentanol	1.99		
2-Methyl-1-butanol	1.58	1,2-Ethanediol	-0.528
3-Methyl-1-butanol	2.08	1,2-Propanediol	-0.167
2-Methyl-2-butanol	1.68	2,3-Butanediol	0.408
3-Methyl-2-butanol	1.90	1,2-Butanediol	0.171
2,2-Dimethyl-1-propanol	2.02	2-Methyl-2,4-pentanediol	1.06

分配比に構造加算性のあることは知られている^{3,4)}。しかし本研究では低級化合物に対する共通の値が得られず、各同族列ごとの加算値が得られたのとどまった。

3.2 分配比と側鎖数との関係

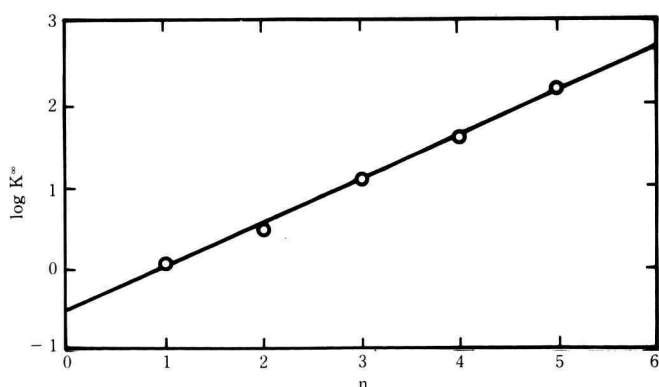
各同族列の炭素数の同じ化合物については Table 3 の炭素数 5 のアルコールの例が示すように側鎖の数がふえるにつれて分配比はへる傾向が見られる。ただし 2,2-ジメチル-1-プロパノールと 2-メチル-1-ブタ

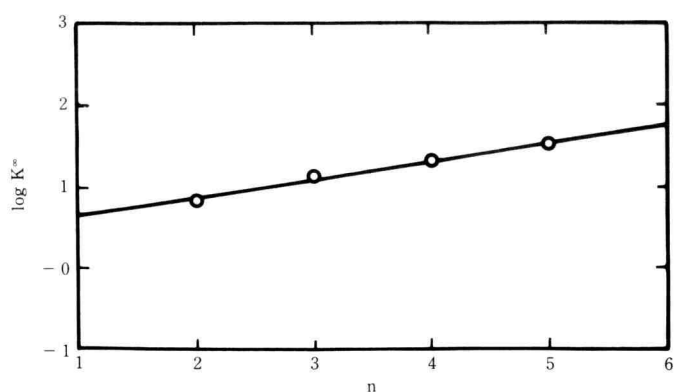
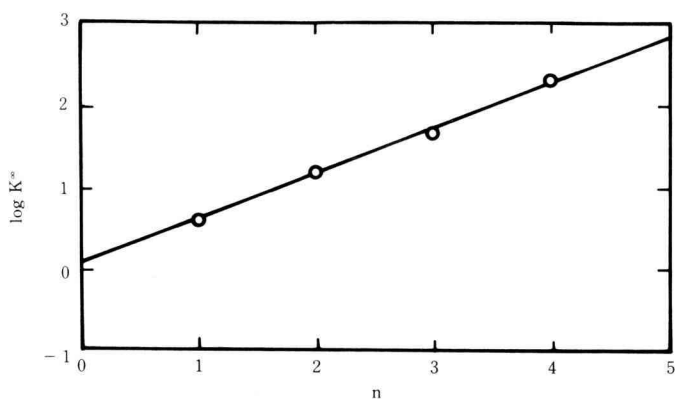
ノールに対しては側鎖数以外の構造上の因子によるためか大小の順が逆である。2-メチル-1-プロパノールと 1-ブタノール、3-ペンタノンと 2-ペンタノンに対しても分配比と側鎖数との関係は逆になった。

分配比と分子構造との関係は、さらに検討を必要とする。

3.3 分配比と水への溶解度との関係

分配比の定義から、分子のオクタノールへの溶解性

Fig. 1. Relation between $\log K^\infty$ and n of straight chain alcohol.

Fig. 2. Relation between $\log K^\infty$ and n of ketone.Fig. 3. Relation between $\log K^\infty$ and n of straight chain carboxylic acid.Table 3. Distribution ratio and number of side chain of C₅-alcohols

solute	number of side chain	$\log K^\infty$
1-Pentanol	0	2.189
3-Methyl-1-butanol	1	2.076
2,2-Dimethyl-1-propanol	2	2.018
2-Pentanol	1	1.997
3-Pentanol	1	1.995
3-Methyl-2-butanol	2	1.904
2-Methyl-2-butanol	2	1.682
2-Methyl-1-butanol	1	1.584

の差が小さいとして分母の水への溶解度の大きい溶質ほど、その分配比は小さい。

Table 4 に溶解度の文献値の与えられている溶質の無限希釈分配比を小さいものから順に並べた。

同一構造の溶質の分配比は

2-ブタノン ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$)

< 2-ブタノール ($\text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_5$),

2-ペンタノン ($\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$)

< 2-ペンタノール ($\text{CH}_3\text{CHOHC}_3\text{H}_7$),

1-ペンタノール ($\text{CH}_3\text{CCH}_2)_2\text{CHOH}$)

< 吉草酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$)

であり、このことから

ケトン < アルコール < カルボン酸

の順に分配比は大きくなり、水への溶解性は逆に小さくなると推定できる。

Table 4. Distribution ratio at infinite dilution and solubility for water

solute	log K^∞	mol%			
		*1	*2	*3	*4
2-Butanone	1.14	6.81 (20°)	6.44	8.38 (20°)	7.99
2-Pentanone	1.33	1.29 (20°)	—	0.93 (20°)	1.21
2-Butanol	1.41	3.36 (20°)	—	6.59 (25°)	—
3-Pentanone	1.50	1.11 (20°)	0.74	—	1.11
2-Hexanone	1.53	0.32 (20°)	0.30	0.65 (25°)	0.30
1-Butanol	1.59	1.91	1.64	2.02 (20°)	1.93
2-Methyl-1-propanol	1.64	2.21 (20°)	2.15	2.29 (25°)	2.35
2-Pentanol	2.00	1.39 (30°)	0.95	—	—
2-Methyl-4-pentanone	2.01	0.36 (20°)	—	0.36 (20°)	0.41
3-Methyl-1-butanol	2.08	0.54	—	—	0.56
1-Pentanol	2.19	0.44 (30°)	0.50	0.35 (20°)	0.50
Valeric acid	2.32	0.43	—	—	—

*1) Asahara, S., et al.: Yozai Handbood 2nd. ed. p. 327, 507, 542, Kodansha (1979)

*2) Nihonkagakukai: Kagakubenran (Fundamental) 3rd. ed., p. 202, Maruzen (1984)

*3) イエ・ア・マズレンコ: 溶媒抽出便覧, p. 83, テフニカ出版所 (1972)

*4) Yukigoseikagaku-kyokai: Yozai Poket book p. 251, 361, 576, Omusha (1969)

3.4 溶解度 ∞ の溶質の分配比

水に対して任意割合で溶けて均一液相となる溶質の分配比を同一構造のものについて Table 2 の値で比べると前節と同じ大小関係があることがわかる。すなわち

アセトン(CH_3COCH_3)<2-プロパノール($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$)1-プロパノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)<プロピオン酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)エタノール($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)<酢酸(CH_3COOH)

である。

このことから、水に対して任意割合で溶ける物質の親水性が無限希釈時の分配比により数値として比較できると推定する。

3.5 溶解度パラメータによる検討

溶質の親水性の比較を溶解度パラメータによって行なうのもひとつの方法である。

Table 5 は無限希釈分配比の小さいものから順に並べた表であり、溶解度パラメータの値も記載してある。上から酢酸までは分配比のふえるにつれて溶解度パラメータは減少している。2-プロパノール以下では分配比と溶解度パラメータの大小関係のちがっているものも見られる。

本来、溶解度パラメータは無極性物質に対して定義

Table 5. Distribution ratio and solubility parameter for solute solubled infinitely in water

solute	δ	log K^∞
1,2-Ethanediol	16.604	-0.528
1,2-Propanediol	—	-0.167
Methanol	14.510	0.070
2,3-Butanediol	—	0.408
Ethanol	12.915	0.465
Acetic acid	10.051	0.598
2-Propanol	11.572	0.796
Acetone	9.566	0.830
1-Propanol	12.915	1.08
2-Methyl-2-propanol	10.316	1.09
Propionic acid	12.385	1.20
Butyric acid	11.861	1.66

され適用されている。極性の大きいアルコールやカルボン酸に対する使用には問題があり、親水性を数値化して示すには適切とはいえない。

それに代わる量として、無限希釈時の分配比がある。

すなわち、1-オクタノールへの溶質の溶解性の差が小さいとして、無限希釈時の分配比の値によって親水性を定量的にあらわすことができる。

4. 結 言

4種の同族列低級化合物(アルコール, ケトン, カルボン酸, ジオール)を溶質として 25°C で水と 1-オクタールとに分配させ, その無限希釈時の分配比を求め, 以下の結論を得た。

1) 各同族列直鎖化合物に対して, 炭素数 6 以下で炭素数の 1 次式であらわされる。

2) 同一構造の溶質に対して

ケトン < アルコール < カルボン酸

の順に分配比は大きくなる。水への溶解度は逆に小さくなる。

3) 水と任意割合で溶ける溶質に対しても無限希釈時の分配比の小さいほど親水性が大きいとしてよい。分配比の値で定量的に比較できる。

Nomenclature

a = coefficient of Eq. (1) [—]

b = " [—]

c = " [—]

K = distribution ratio [—]

K^∞ = distribution ratio at infinite dilution [—]

n = Carbon number [—]

x_{AO} = molar fraction of solute in octanol phase [—]

x_{AW} = molar fraction of solute in aqueous phase [—]

Literature cited

- 1) Iguchi, A.: Kagaku Kogaku, 36, 1107 (1972).
- 2) Iguchi, A.: ibid., 37, 47 (1973).
- 3) Leo A., C. Hansch and D. Elkins: Chem. Rev., 71, 525 (1971).
- 4) Sangster, J.: J. Phys. Chem. Ref. Data, 18, 1111 (1989).