

水博士 Felix Franks

中西浩一郎

倉敷芸術科学大学産業科学技術学部

(2000年9月30日 受理)

1. はじめに

世の中にはある特定の事柄について博識で、自らの業績もあり多くの人から一目置かれている人がいる。早い話が本学科にも〇〇〇博士と呼ばれている方がおられる。筆者は対象物質として水や水溶液について研究を行っているが、それではとって水博士と呼ばれるべき人物はどなたであろう？何しろ広い研究領域であるから候補者は数多くおられると思うが、私の知る限りでは Felix Franks 博士も有力な1人であろう。

私がそのように考える最大の理由は同博士が“Water; A Comprehensive Treatise”全7巻(Plenum社発行)とその続編である“Water Science Review”(Cambridge University Press社現在まで5巻発行)という膨大なモノグラムの編集者として1970年代から90年代にかけて活躍され、両者ともこの方面の研究者にとってバイブル的存在であることによる。

本稿では、水溶液の密度の研究を通じての水博士との交流についてまとめておくことにする。

2. 部分モル体積

私の卒業研究ではポリビニルアルコール(PVA)水溶液を取り扱っていた。PVAは水酸基-OHを分子中に多数含む水溶性高分子であるが、その性質を掘りさげて調べるには、その単量体又はオリゴマーの水溶液の性質を知ることが必要と考えた。そのためにもふさわしいものの一つはエチルアルコール(エタノール)であろう。しかし、この系は広く人間生活で扱われ、人間とは親しい間柄でもある。従ってこの系に関連した情報は膨大であって、どう手を付けてよいかわからない。ここで一つのグラフが目にとまった。それは、手近にある化学熱力学の専門書(1)に載っていたエタノール水溶液中の両成分の部分モル体積 V_i ($i=1$ 又は 2)の組成による変化である(図1)。

この量は溶液の密度の組成依存性から容易に求めることができる。そこでエタノールの V_1 に着目すると V_1 はエタノールのモル分率10%付近で極小を示すことがわかる。通常の溶液では混合の際の体積変化 V^E は一般にいわゆる正則型であり V_2 の組成に対してなめらかに変化するにすぎない。この極小現象は水溶液中での何らかの構造変化を反映するものであろう。それを解明することは大いに興味あることであるが、その前にこれまでに知ら

れているデータの整理とその不足を補う測定を積み重ねるといふ作業が必要となってくる。

そういう発想でまず行われたのが、エタノール以外のアルコール水溶液の密度のデータの解析であった。幸いにして古いデータブック(2)にはメタノール、プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリンのデータが記載されていた。他には信頼に値するデータは見当たらなかったようである。そこで、次にブタノールの4種の異性体について各水溶液の密度の測定を行った。

3. ブタノール水溶液

上記のようにアルコールとしてはプロパノールまでのデータがあるので次の高級のアルコールであるブタノールの4種の異性体の水溶液の部分モル体積の挙動を調べたわけである。結果は表1と図2のようになり、これらの異性体の水への溶解度が *tert*-ブタノールの場合を除いて限定されるが部分モル体積の極少は *sec*-ブタノールと *tert*-ブタノールでは明確に存在することが確かめられた。そこでこれらの結果を中心に短い論文にまとめ、1960年に Bull. Chem. Soc Japan 誌上に発表した(3)。

この研究は両親媒性の物質の水溶液における疎水性水和と疎水性相互作用に関してその存在を確証づけた初めての論文として評価され、多くの研究者から論文の別刷を送るようリクエストされたりした。この種の手紙を私はひそかにファンレターと呼んでいたが、少なからぬファンレターを手にしてまだ駆出しの若い研究者として

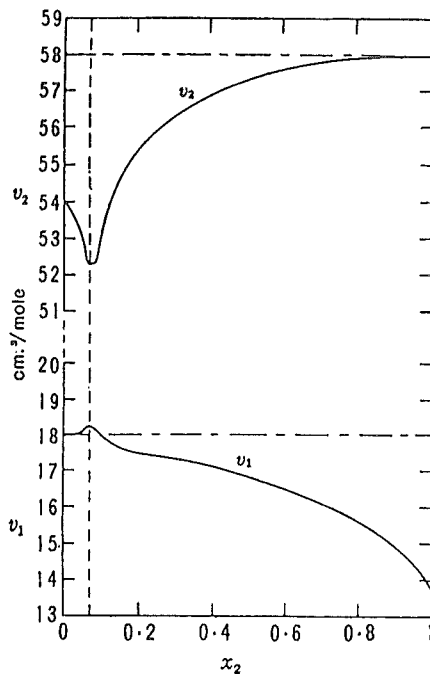


図1

水-エタノール系の部分モル体積 (20°C, 1気圧)。v₁, 水の部分モル体積, v₂, エタノールの部分モル体積 (1)

表1 部分モル体積 $V_2 - V_2^0$ の極小点での値

	Compound	Minimum point at	
		mole%	wt. %
Monohydric alcohol	CH ₃ OH	10.5	17.
	C ₂ H ₅ OH	7.0	16.
	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	4.5	14.
	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ OH	5.0	15.
	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	1.5	6.
	<i>iso</i> -C ₄ H ₉ OH	>2.1	>8.
	<i>sec.</i> -C ₄ H ₉ OH	1.8	7.
	<i>tert.</i> -C ₄ H ₉ OH	3.0	11.
Dihydric alcohol	CH ₂ OH CH ₂ OH	6.0	16.
	CH ₂ OH CHOH CH ₂ OH	—	—
Trihydric alcohol	CHOH CH ₂ OH	—	—

は満足な気分であった。しかし、御承知のようにある研究の学界への貢献度は、論文の数よりはむしろ、その論文が他の研究者によってどれ程多く引用されているかで計られるべきであり、それを各研究者毎に調査したのが Citation Index という出版物である。私のこの論文が最も早く引用されたのがほかならぬ Franks 教授の1966年に出版された総説(4)の中であった。ブタノールの部分モル体積に関する論文は上記 Citation Index によれば多くの研究者によって少なくとも130回以上論文又は総説・著書中で引用されている。私の名前のついた論文は170編ほどあるが、その被引用度数において、私が研究のスタートに出した、短い、たどたどしい英文の論文に及ぶものはない。きっと私の研究者としての力量は1960年以後本質的には進歩しなかった(?)ためであろうか。

Franks 教授は1985年にも前記 Water Science Review Vol. 1で Alcohol Mixtures-Revisited と題する総説を発表しておられるが(5)、この中でも両親媒性物質としてのアルコール、特に *tert*-ブタノールの重要性を強調し、特に私達のグループの部分モル体積とモンテカルロシミュレーションの成果について紹介していただいている。

4. 疎水性相互作用

水分子の分子間相互作用は、非電解質において比較すると極めて大きい。極性のない分子(例えばアルゴンやメタンなど)は水にほとんど溶けないがその溶解度の温度依存性が通常と異なっていて、これらの分子に接触する水分子が強い氷山構造を有していることが知られている。この現象は1970年代後半から行われたモンテカルロシミュレーションによっても支持されている。アルコールのように極性基(-OHなど)を有している分子は両親媒性分子とよばれるが、極性基が系のエネルギーを下げる働きをする一方、疎水性の部分では疎水性水和(HH=hydrophobic hydration)と呼ばれる現象が生じていて、全く無極性の分子と本質的に同じ挙動をすることが知られている。一方、タン白などの生体高分子では水溶液中でその分子中の無極性基間のみかけ上弱い結合がみられ、これによって分子の会合や水中での構造が生じていることも知られていて、この現象は疎水性相互作用(HI=hydrophobic interaction)とよばれている。両者は熱力学的に符号が逆の現象であ

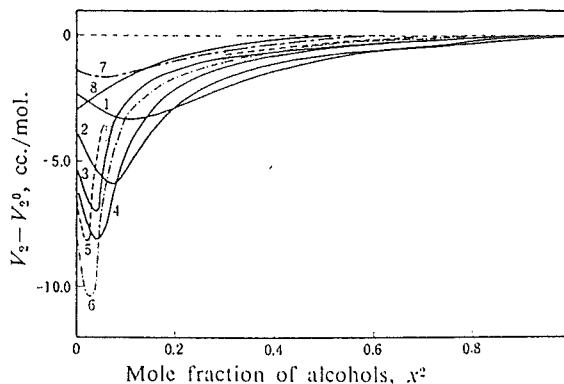


図2 アルコール類の水中における部分モル体積

- 1 Methanol (15°C)
- 2 Ethanol (20°C)
- 3 *n*-Propyl alcohol (15°C)
- 4 Isopropyl alcohol (15°C)
- 5 *sec.*-Butyl alcohol (20°C)
- 6 *tert.*-Butyl alcohol (20°C)
- 7 Ethylene glycol (20°C)
- 8 Glycerol (15°C)

る。われわれのグループでは、長年この問題を分子レベルのアプローチによって解明したいと考えていたが、1980年代に分子動力学 (MD) シミュレーションやモンテカルロ (MC) シミュレーションによって調べるスーパーコンピュータによる研究を展開した。その結果、特に *tert*-ブタノールとこれと対称的に親水性が強いとされる尿素の希薄水溶液のそれは極めて興味深く、発展は今後に残されているとはいえ、その出発点となり得るものと考えられる。本文はその成果を詳細に述べるのが目的ではないが図3は希薄な *tert*-ブタノール又は尿素近傍における水分子の水和を示したもので、両者の差がよく表されている。図4は分子間のエネルギーの分布を示しているがこの詳細は原論文又は総説(6)を参照していただきたい。

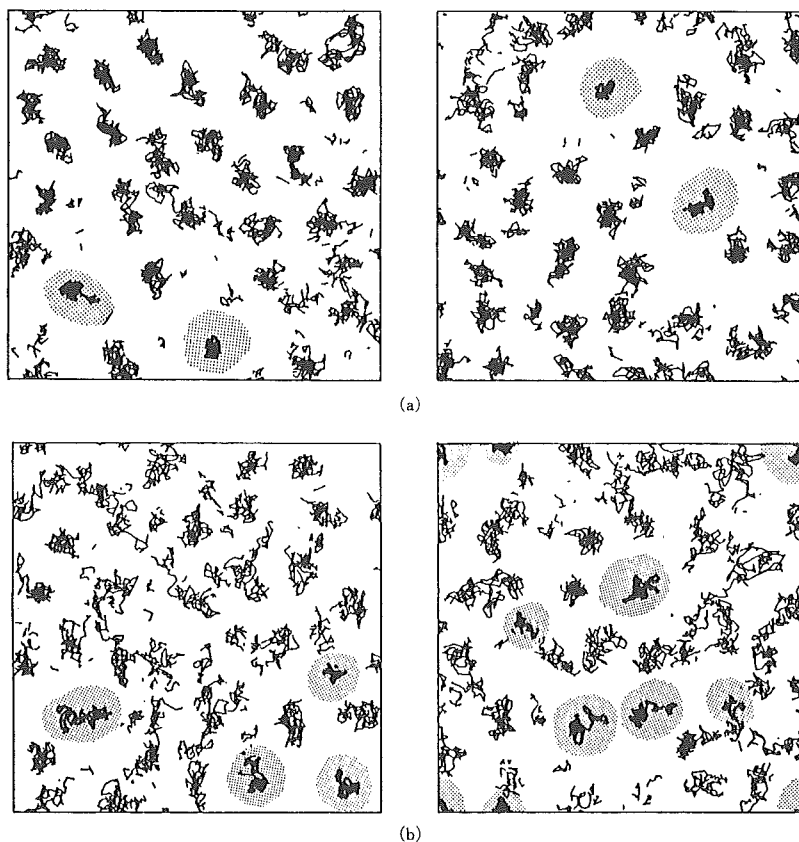


図3 *tert*-ブタノール水溶液(a)と尿素水溶液(b)における分子運動の軌跡 (10ピコ秒間)。ハッチのかかった部分がブタノール又は尿素溶質を示している。溶質近傍の水分子の軌跡に著しい差が見られる。

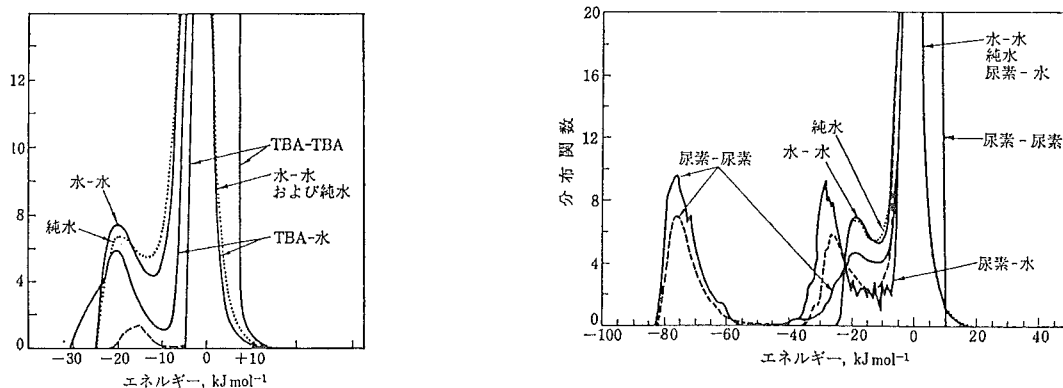


図4 tert-ブタノール (TBA) 水溶液 (左) および尿素水溶液 (右) におけるエネルギー分布

5. Cambridge 訪問

1985年英国ロンドン西方にある Reading の大学で開催された第7回国際溶液化学会議に出席した私は、会議終了後英国一周旅行を試みた。まず西海岸沿いに北上して Glasgow に到り Univ. Glasgow に Prof. Dymond を訪問し同教授の案内でヨッホロモンドなどスコットランドの美しい風景を満喫した。帰途は逆に東海岸沿いに York (御存知ニューヨークのルーツ) に到って一泊し、最後の日をあこがれの Cambridge 訪問に当て、その日のうちにロンドンに戻るといふ神風旅行であった。

しかしそこに落とし穴があった。ヨークからケンブリッジに行くには途中でローカル線に乗り換えねばならないのだが、BR のストライキで接続がうまく行かずケンブリッジ到着

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY PAPERBACKS

*With pleasant memories of a
short afternoon, full of
simulation.*

*Felix Franks
25. July 1985*

Water

FELIX FRANKS

University of Cambridge

写真1 Franks 教授のサイン

が1時間遅れるとのことである。電話での連絡はつかず心細い気分で（実はそのときが初対面）駅に降り立ったところ Franks 教授の温顔に迎えられた。時間の見当をつけて再度駅まで来て頂いたとのことである。カレッジに囲まれた古い建物は歴史を感じさせるものがあり、その中の古い階段教室で二人だけのセミナー（？）が印象にのこった。そこでは話し手はもっぱら私だったようでわれわれが行ったアルコールや尿素水溶液のモンテカルロ及び分子動力学シミュレーションの解釈をめぐって討論がかわされた。討論も早々に引き上げようと席を立った私に頂いた先生の著書 Water（1984年）にはサインと共に写真1のような献辞が記されている。

なお私の Cambridge 訪問はもう一度ある。1993年夏やはりイングランド中部の Leicester の大学で開催された第23回国際溶液化学会議への出席に先立って、今回は2泊の予定での訪問である。この時 Franks 教授は Cambridge 大学を停年退職し近郊のリサーチパークで Pafra という小さなベンチャービジネスを設立していた。因みにこの名前は Papa Franks によるとのことである。Cambridge 大学のキャンパスは相変わらず歴史を感じさせる雰囲気にあふれ、広々とした芝生などで午後のひとときを過ごすこともでき、忘れられない思い出となった。今回の同行者は奈良女子大（当時）の奥村晶子先生他で Franks 家のディナーにも招かれるなど内容豊富であった。

6. 奈良にて

これらの訪問を受ける形で Franks 夫妻は1992年に日本を訪問し、3ヶ月滞在されている。このたびは関 集三先生（阪大／関学大）の招待によるものであるが、私は2日ほど



写真2 奈良での Franks 教授夫妻（左から2、3番目）

京都に滞在して頂いてお世話した。この種の常とう手段で一日は京都（桂離宮など）、のこり一日は奈良の案内に充てることにした。今回も奈良では奈良女子大学の奥村晶子先生や飯田雅康先生の歓迎を受け、まずは学内の紹介から始まったが、古い講堂を指差して“この建物は100年前に建てられた”との説明に対して間髪をおかず“very new”という答えが帰って来た。古い歴史を誇るプライドがなせるわざというべきか納得せざるを得ないコメントであった。そういえば、京都市内案内を申し出た時も奥様も交えて、自分たちだけで行けるからと固く辞退されたのを思い出す。

最後に Franks 博士のかんたんな biography でこの小文を閉じることにしたい。Felix Franks 教授は1926年生まれ、長らく Cambridge 大学の植物学教室で研究を続けられ、前記二つのシリーズの編著書“Water, A Comprehensive Treatise” 1～7, Plenum Press (1972–82) および“Water Science Reviews” 1～5, Cambridge University Press (1985–90) で知られているが、この他に“Biophysics and Biochemistry at Low Temperature” Cambridge University Press (1985), “Protein Biotechnology” (邦訳あり) などがある。

文献

- (1) プリゴジーン, デフェイ “化学熱力学1” (妹尾学訳), p. 9 みすず書房, 1966
- (2) “International Critical Tables” Vol. III, pp. 115–122
- (3) K. Nakanishi, Bull. Chem. Soc. Jap, 33, 793 (1960)
- (4) F. Franks and D. J. G. Ives, Quart. Rev. (London) 20, 1 (1966)
- (5) F. Franks and J. E. Desnoyers, Alcohol–Water Mixtures Revisited in F. Franks ed, “Water Science Review 1”, p. 171, Cambridge University Press, 1985

Felix Franks, The Doctor of “Water”

Koichiro NAKANISHI

Department of Chemical Technology,

College of Science and Industrial Technology,

Kurashiki University of Science and the Arts,

2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki-shi, Okayama 712-8505, Japan

(Received September 30, 2000)

Dr. Felix Franks contributes very much in the development of scientific research on water, especially on dilute aqueous solution of alcohol. He is the editor and author of famous books on water studies and, for us, he was among the early persons who cited our paper on the unique partial molar volume behavior of butanols in water in his review. In this article, the academic interchange between him is briefly described.