

分子間相互作用の観点による溶媒選定の方法

Methods for Solvent Selection by Intermolecular Interactions

シャープマニファクチャリングシステム株式会社 博士(理学) 南朴木 孝至

TAKASHI MINAMIHONOKI, Ph.D.

Sharp Manufacturing Systems Corporation

1. はじめに

工業現場では製品に付着した汚れを除去するために有機溶媒などを用いて洗浄を行うことや、あるいは溶質を溶媒に溶かして溶液を調製することが多い。このような化学的な溶解(混合)操作においては、使用する溶媒の選定が非常に重要であり、最も溶質をよく溶かす溶媒を選定する必要がある。このような溶媒の選定は、学術的には混合のGibbs自由エネルギー変化の値を評価して行うのが最も正当な方法である。しかしながら、混合のGibbs自由エネルギー変化の値は精密かつ迅速な測定が困難なこともあり、データの蓄積はあまり多くないのが実情である。このため、工業現場では溶媒の選定を溶解パラメーターや経験則によって行われることが多い。特に溶解パラメーターによる溶媒の選定においては、パラメーターの適用範囲を超えた混合系に対して行った結果、誤った判断をしているケースも散見される。

したがって本稿では、溶液化学の基礎として重要なモデル理論である理想溶液や正則溶液、そしてJ. H. HildebrandとR. L. Scottが正則溶液を展開した溶解パラメーター¹⁾について解説し、その上でこのパラメーターの適用範囲について確認する。適用範囲を超える混合系に対しては拡張された溶解パラメーター、例えばC. N. Hansenらが提案したHansenの溶解パラメーター²⁾などの適用も考えられるが、本稿では実測データの蓄積が比較的多い混合熱(混合のエンタルピー変化)による溶媒選定の方法について述べる。

2. 溶液の熱力学

ある物質(溶質)を溶媒で溶かして溶液を形成する際、その溶液の安定性は温度(T)・圧力(p)一定の条件下では混合のGibbs自由エネルギー変化がどれほど大きな負の値をとるかで定まる。すなわち個々の成分が単独で存在する状態よりも、溶液状態の方が系の安定性が高くなることを意味する。したがって、使用溶媒はGibbs自由エネルギー変化の値が最も大きな負の値になるものを選定する必要がある。

この混合のGibbs自由エネルギー変化($\Delta_{\text{mix}}G$)は、式(1)に示すように混合のエンタルピー変化($\Delta_{\text{mix}}H$)とエントロピー変化($\Delta_{\text{mix}}S$)で定まる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T \Delta_{\text{mix}}S \quad \text{式(1)}$$

前者の $\Delta_{\text{mix}}H$ は成分分子の分子間相互作用の強さを反映する熱的效果であり、後者の $\Delta_{\text{mix}}S$ は成分分子の混合状態や混合前後での体積変化などを含めた無秩序化効果である。

2.1 混合のエンタルピー変化と混合熱

混合のエンタルピー変化は混合熱ともよばれる。混合熱は2つの成分を定温、定圧下で混合するときに、系によって吸収もしくは発生する熱量と定義される。熱力学の基本である熱力学第1法則、

$$dU = d'Q - p dV \quad \text{式(2)}$$

より、体積が一定の時($dV=0$)の熱の出入り($d'Q$)は、混合系の内部エネルギー変化(dU)に等しい。また、エンタル

ピーの定義 ($H=U+pV$) より、

$$dH = d'Q + V dp \quad \text{式(3)}$$

が得られることから、圧力が一定の時 ($dp=0$)、すなわち大気圧下での熱の出入りは系のエンタルピーの変化に等しい。このように熱は非状態量で、その微小変化 $d'Q$ は不完全微分であるから束縛条件無しでは積分できない。しかし気体に対する体積一定の測定や液体、固体に対する圧力一定の測定で得られた熱量は積分可能となり、系の状態量の差をもたらすことになる。このことから大気圧下で測定された混合熱は、混合のエンタルピー変化の測定と見なされる。

さらに、 $H^E = \Delta_{\text{mix}}H - \Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}}$ によって定義される過剰エンタルピー (H^E) は、後述するように理想混合におけるエンタルピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}}$) がゼロであることから、純液体同士の混合系については混合のエンタルピー変化や混合熱を特に過剰エンタルピーともよぶ。

2.2 理想溶液

理想溶液は混合による熱の出入りがなく体積の変化もない溶液で、かつ成分分子の大きさが等しいものと定義される³⁾。熱の出入りが無いということは混合熱がゼロ、すなわち理想混合におけるエンタルピー変化はゼロ ($\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}}=0$) なので、式(1)は式(4)のようになる。このことから理想混合におけるGibbs自由エネルギー変化 ($\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}}$) は、温度 (T) と理想混合のエントロピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$) との積に等しい。

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = -T \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} \quad \text{式(4)}$$

混合によって体積の変化もなく、エンタルピー変化もなければ、理想溶液の成分分子はランダムに混合する。さらに、このような溶液は各成分分子の自由体積も等しいと考えられる。ここで自由体積とは成分分子の周囲に隣接分子からの束縛をあまり大きく受けずに運動できる空間の体積のことである。

n_1 mol の成分1と n_2 mol の成分2を混合したとき、成分1の自由体積 (V_f) は $n_1 V_f$ から $(n_1+n_2) V_f$ に増加し、成分2についても同様に $n_2 V_f$ から $(n_1+n_2) V_f$ に増加する。このため、理想混合におけるエントロピー変化 ($\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$) は次式のようになる³⁾。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} &= n_1 R \ln \frac{(n_1+n_2)V_f}{n_1 V_f} + n_2 R \ln \frac{(n_1+n_2)V_f}{n_2 V_f} \\ &= -R \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1+n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) \\ &= -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad \text{式(5)}$$

ここで R は気体定数で、 x_i は成分 i のモル分率である。この理想混合におけるエントロピー変化の式は、成分分子がランダムに混じり合う確率から求めた統計的な結果とも一致する。

この式(5)を式(4)へ代入すると、理想混合におけるGibbs自由エネルギーの変化は次のようになる。

$$\Delta_{\text{mix}}G^{\text{id}} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \text{式(6)}$$

したがって、混合系の絶対的な安定性を示す理想混合のGibbs自由エネルギー変化は、温度と濃度の関数になる。すなわち、理想溶液の安定性は、成分の違いによって変化しないということが分かる。

2.3 正則溶液

理想溶液からのずれの最も単純な形が正則溶液である。正則溶液は会合や双極子相互作用などの特別な分子間相互作用などがない溶液の総称として1929年にJ. H. Hildebrand⁴⁾によって名づけられた。正則溶液においては異種分子が混合する際に混合熱を必要とするが、溶液中の各分子は相互の分子間力の差異に打ち勝つだけの熱エネルギーをもっており、完全にランダムに混じり合っていると仮定して理論が展開されている。混合のエントロピー変化は理想溶液と同じであると仮定しているので、混合のGibbs自由エネルギー変化は式(1)と式(5)より次のようになる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \text{式(7)}$$

この式から明らかなように、使用する溶媒の違いによって $\Delta_{\text{mix}}G$ へ寄与するものは $\Delta_{\text{mix}}H$ 項のみである。すなわち、ある溶質に対しては温度、濃度が一定であれば、混合系の絶対的な安定性を変えるのは溶媒の違いによって生じる分子間相互作用の強さの差のみである。

2.4 溶解パラメーターと混合熱の推算^{1,3,5)}

正則溶液を基本とした溶解パラメーター理論で対象とな

る溶液は、成分分子の相互作用が分散力のみのものであって、かつ混合による体積変化がなく、分子の分布や配向がランダムとみなせるような溶液である。このような溶液に対する混合のエントロピー変化は式(5)の理想溶液と同じになる。この溶液の混合熱、すなわち分子間相互作用の強さは成分分子の凝集エネルギーから求めることができる。この理論において、2種類の成分分子が混合によって新たに形成する異種分子間相互作用の強さは、Lorentz-Berthelot則を適用して、純粋状態における成分分子の同種分子間相互作用の強さ(凝集エネルギー)の幾何平均としている。

もう少し詳しく説明すると、 n_1 molの成分1と n_2 molの成分2が混合せずに気相から凝集して液体となるときのエネルギー $(-\Delta U_0)$ は、以下のように表される。

$$-\Delta U_0 = -(n_1 \Delta U_1^V + n_2 \Delta U_2^V) \quad \text{式(8)}$$

ここで、 ΔU_i^V は成分 i のモル蒸発エネルギーである。

混合気体が凝集して溶液になる際のエネルギーは以下のようにして求められる。成分1は $n_1 V_1 \text{cm}^3$ の体積を占め、成分1の分子が成分1の分子と接している割合はその体積分率に等しい。このことから成分1同士の凝集エネルギーは、

$$-\frac{\Delta U_1^V}{V_1} n_1 V_1 \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} = -\frac{\Delta U_1^V n_1 x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad \text{式(9)}$$

で示され、成分2についても同様である。成分1の凝集エネルギー密度は $\Delta U_1^V/V_1$ 、成分2では $\Delta U_2^V/V_2$ であるから、成分1と2が接したときの凝集エネルギー密度を $\Delta U_{1-2}^V/(V_1^{1/2} V_2^{1/2})$ で表すと、成分1と2の接触による凝集エネルギーは、

$$-\frac{\Delta U_{1-2}^V}{V_1^{1/2} V_2^{1/2}} \left(n_1 V_1 \frac{x_2 V_2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} + n_2 V_2 \frac{x_1 V_1}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \right) \quad \text{式(10)}$$

で表される。したがって、混合気体が凝集して溶液となるときの全凝集エネルギー $(-U_M)$ は次のようになる。

$$-U_M = -\frac{\Delta U_1^V n_1^2 V_1 + 2 \Delta U_{1-2}^V n_1 n_2 V_1^{1/2} V_2^{1/2} + \Delta U_2^V n_2^2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad \text{式(11)}$$

混合に要するエネルギー $(\Delta_{\text{mix}} U)$ は混合前後の凝集エネルギーの差として、式(8)から式(11)を差し引いて次のように示される。

$$\Delta_{\text{mix}} U = \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_1 V_2} \left(\frac{\Delta U_1^V}{V_1} - \frac{2 \Delta U_{1-2}^V}{V_1^{1/2} V_2^{1/2}} + \frac{\Delta U_2^V}{V_2} \right) \quad \text{式(12)}$$

ここで分子間力が分散力相互作用のみである仮定とすると、異種分子間の相互作用はLorentz-Berthelot則より各成分の同種分子間相互作用の幾何平均で近似できる。このことから式(12)の ΔU_{1-2}^V は、 ΔU_1^V と ΔU_2^V との幾何平均で表される。したがって溶解パラメーターの適用範囲はここで定まっており、この仮定を適用すると式(12)は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} U &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_1 V_2} \left\{ \left(\frac{\Delta U_1^V}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta U_2^V}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \\ &= \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_1 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \end{aligned} \quad \text{式(13)}$$

この $\delta_i = (\Delta U_i^V/V_i)^{1/2}$ がJ. H. Hildebrandらの溶解パラメーターである。溶解パラメーターの値は、種々の文献に掲載されている蒸発エンタルピー (ΔH_i^V) から求めることができる。そのためには、対象としている物質の気体を理想気体として扱って、 $\Delta U_i^V = \Delta H_i^V - RT$ の関係から内部エネルギー変化である ΔU_i をエンタルピー変化に換算する必要がある。そうすると δ_i は次のようになる。

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta H_i^V - RT}{V_i} \right)^{1/2} \quad \text{式(14)}$$

この理論では混合による体積変化がないことを仮定しているので、 $\Delta_{\text{mix}} U = \Delta_{\text{mix}} H$ になる。したがって、混合熱の推算値 $(\Delta_{\text{mix}} H_{\text{calc.}})$ は式(13)を書き改めて次式で求めることができる。

$$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{calc.}} = \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_1 V_2} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{式(15)}$$

この溶解パラメーターによって溶媒を選定する場合には、式(15)から明らかなように溶質の値 (δ_2) に近い値をもつ溶媒を選ぶ必要がある。このことを分子間相互作用の観点から説明すると、純粋状態における溶質の同種分子間相互作用の強さと同程度の溶媒を選定すれば、溶液中の異種分子間相互作用の強さは純粋状態と同程度になる。すなわち系の安定性は理想混合に近づくという意味である。このような溶解パラメーターや混合熱による溶媒の選定は、分子間相互作用の観点による溶媒の選定方法といえる。

3. 溶解パラメーターによる混合熱の推算値と実測値との比較

既に溶解パラメーターが対象としている物質は分散力のみで相互作用するものであることを述べた。すなわちそれは無極性物質同士の溶液に相当するが、ここでは溶解パラメーターの適用範囲を実際に確認するために、無極性物質同士、極性物質と無極性物質、そして極性物質同士の2成分溶液について、溶解パラメーターから求めた混合熱の推算値($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{calc.}}$)と実測値($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp.}}$)を比較してみる。

比較対象とした具体的な混合系は、無極性物質同士の系としてイソオクタン(*iso*-OCT)とオクタン(*n*-OCT)との混合物、極性物質と無極性物質との系についてはブチルメチルエーテル(BME)、またはノナフルオロブチルメチル

エーテル(HFE-449)と*n*-OCTとの混合物、そして極性物質同士の系についてはHFE-449、または2,2,2-トリフルオロエトキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFE-347pc-f)とメチルエチルケトン(MEK)との混合物とした。図1に全濃度範囲の混合熱の推算値と実測値を示す。

これらの結果を見ると、図1-b)に示した{HFE-347pc-f(1)+MEK(2)}系の実測値以外は、全て全濃度範囲で正の値(吸熱混合)を示している。これは純粋状態の成分分子同士による同種分子間相互作用よりも、混合によって新たに形成された異種分子間相互作用が弱いことを示唆している。一方、{HFE-347pc-f(1)+MEK(2)}系の実測値は負の値(発熱混合)を示しているため、混合によって新たに形成された異種分子間相互作用は純粋状態よりも強いことが分かる。

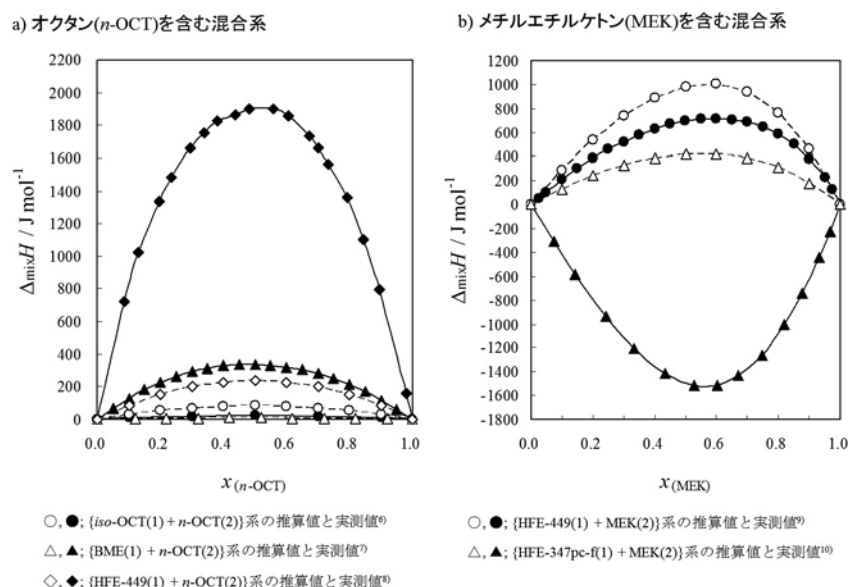


図1 $T=298.15$ Kにおける混合熱の推算値と実測値

次に図1に示したデータのうち、等モル混合($x=0.5$)における混合熱の値のみを抽出し、その値を溶解パラメーターの値と共に表1へ示す。

表1に示した*n*-OCT(成分2)を含む3種類の混合系に着目し、これらのデータを基に*n*-OCTにとって最適な溶媒(成分1)を選定する。両成分の溶解パラメーター値の差が絶対値として小さい溶媒の順は、 $\text{BME} < \text{iso-OCT} < \text{HFE-449}$ であり、混合熱の推算値の順も当然同じ結果となる。したがって、溶解パラメーターによる溶媒選定では、3種類の溶媒の中ではBMEが最も良い溶媒ということになる。一方、実測の混合熱が小さい

表1 溶解パラメーターの値と等モル混合における混合熱の推算値($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{calc.}}$)と実測値($\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp.}}$)との比較($T=298.15$ K)

混合系		溶解パラメーター / $(\text{J cm}^{-3})^{1/2}$			モル分率 $x=0.5$ における混合熱 / J mol^{-1}		
成分 1	成分 2	δ_1	δ_2	$\delta_1 - \delta_2$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{calc.}}$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp.}}$	$\Delta_{\text{mix}}H_{\text{calc.}} - \Delta_{\text{mix}}H_{\text{exp.}}$
イソオクタン (<i>iso</i> -OCT) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	オクタン (<i>n</i> -OCT) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	14.03	15.45	-1.42	83	26 ⁶⁾	57
ブチルメチルエーテル (BME) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	オクタン (<i>n</i> -OCT) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	15.98	15.45	0.53	10	337 ⁷⁾	-327
ノナフルオロブチルメチルエーテル (HFE-449) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ / $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$	オクタン (<i>n</i> -OCT) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	13.04	15.45	-2.41	239	1909 ⁸⁾	-1670
ノナフルオロブチルメチルエーテル (HFE-449) $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{OCH}_3$ / $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2\text{OCH}_3$	メチルエチルケトン (MEK) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	13.04	18.85	-5.81	985	696 ⁹⁾	289
2,2,2-トリフルオロエトキシ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン (HFE-347pc-f) $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$	メチルエチルケトン (MEK) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	14.90	18.85	-3.95	423	-1516 ¹⁰⁾	1939

順は、*iso*-OCT < BME < HFE-449である。このことから実測値による溶媒選定では、*iso*-OCTが最も良い溶媒であり、明らかに溶解パラメーター(混合熱の推算値)による溶媒の選定とは結果が異なる。この原因について考えてみると、無極性物質同士の*iso*-OCTと*n*-OCTから成る混合系では、純粋状態と混合状態の両方で分子間に生じる相互作用は分散力であり、溶解パラメーターの適用範囲である。このため、混合熱の推算値と実測値の差は57 J mol⁻¹とあまり大きくない。一方、BMEやHFE-449は極性溶媒であり、純粋状態での同種分子間相互作用は双極子-双極子相互作用が支配的である。このような極性溶媒を含む混合系については、混合熱の推算値と実測値との差は非常に大きく、絶対値として327から1670 J mol⁻¹もある。したがって、極性溶媒に対して溶解パラメーターを適用することはやはり適当でなく、むやみに適用すると誤った溶媒を選定してしまうことが分かる。

適用範囲外の物質に対する溶解パラメーターの適用で最もよくないのは、純粋状態よりも強い異種分子間相互作用を形成するような混合系である。図1-b)と表1に示したHFE系溶媒とMEKから成る2種類の混合系に関するデータを見ると、HFE-347pc-f系の実測の混合熱は負の値(発熱混合)にもかかわらず、推算値では正の値(吸熱混合)を示している。溶解パラメーターによる混合熱の推算は、式(15)からも明らかのように必ず正の値になってしまう。このため、溶解パラメーター理論からは発熱混合を予測できない。発熱混合と吸熱混合との違いはHFE分子の構造の異なりにより生じるものであるが、HFE-347pc-fとの混合系ではHFE分子中の水素原子とMEK分子中の酸素原子によって、純粋状態よりも強い異種分子間水素結合が形成されるために発熱混合になったと推察される。さらに発熱混合と吸熱混合とは、溶液の絶対的な安定性の面で全く状態が異なる。発熱混合は熱的な(エンタルピー的な)安定化とエントロピー増大による安定化の両方の効果で積極的に混合している状態であるが、吸熱混合では熱的な不安定化をエントロピーの増大による安定化で補っている程度の混合状態であるという点で、両者は異なるものである。

4. 混合熱データの所在

基本的な物質に対する混合熱等の熱力学データは化学便覧に掲載されているほか、最新のデータはElsevier社

の学術論文誌*The Journal of Chemical Thermodynamics*, *Thermochimica Acta*, *Fluid Phase Equilibria*等に多数掲載されている。このような学術論文誌には本稿で紹介したHFEのようにフロン代替品として提案された新規溶媒のデータも既に公表されている。したがって、論文検索を行えば必要とする混合系のデータはかなり揃うはずである。また、最近では論文投稿時にデータベースへの熱力学量の登録が課せられており、それらのデータはアメリカ国立標準技術研究所(NIST)のデータベースに蓄積されている。

5. おわりに

本稿では溶解パラメーターの適用範囲を理解するために、溶液の熱力学的な取り扱いや基本的なモデル理論を解説した。その上で混合熱の推算精度の確認、そして推算値と実測値による溶媒選定の結果を比較検討した。その結果、無極性物質同士の混合系については混合熱の推算精度が比較的高いものの、極性物質や会合性物質を含む混合系については精度が低い結果となった。このため、極性物質や会合性物質を含む混合系に対しては、溶解パラメーターによって適切な溶媒を選定することは困難であることを再確認した。したがって、このような適用範囲外の物質を対象とする場合には、比較的数据の蓄積が多い混合熱の実測値によって溶媒を選定してみるのもひとつの方法である。

参考文献

- 1) J. H. Hildebrand, R. Scott, "The Solubility of Non-electrolytes", 3rd Ed., Reinhold Publishing Corp., pp. 119-133 (1949).
- 2) C. M. Hansem, *J. Paint Tech.* **39** (505), 104-117 (1967).
- 3) 笹田耕三, "溶液と溶解度", 第3版, 丸善, pp.57-59 (1991).
- 4) J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 66-80 (1929).
- 5) 中西浩一郎, 化学 **38** (8), 647-656 (1980).
- 6) 日本化学会編, "化学便覧 基礎編II", 改訂3版, 丸善, p.II-264 (1984).
- 7) L. Wang, G. C. Benson, Benjamin C.-Y. Lu, *J. Chem. Thermodynamics* **22**, 173-179 (1990).
- 8) M. M. Elsa F. de Ruiz Holgado, Marta M. Mato, Manuel M. Piñeiro, Eleuterio L. Arancibia, José Luis Legido, María Inmaculada Paz Andrade, *Fluid Phase Equilibria* **218**, 41-45 (2004).
- 9) T. Minamihonoki, H. Ogawa, S. Murakami, H. Nomura, *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 1254-1259 (2006).
- 10) H. Ogawa, S. Karashima, T. Takigawa, S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **35**, 763-774 (2003).