

溶解度パラメーター

中 西 浩一郎*

Solubility Parameters

Koichiro Nakanishi

The concept of solubility parameter was originally introduced by Hildebrand and Scatchard in solution chemistry. This simple parameter, defined as the square-root of cohesive energy density, is found to be useful for the description of various phenomena reflecting solute-solvent interactions in solution. The role in solution theory and methods of estimation are briefly reviewed. The extension and application of this parameter are discussed with particular attention to the utility for solvent screening in paint technology, polymer solubility and chromatography.

1. はじめに

溶解度パラメーター(solubility parameter) δ は液体中の分子間力の強さをあらわすため、単位体積当たりの蒸発エネルギーの平方根という簡単な定義のもとに、早く 1919 年に Hildebrand によって提案され、溶液理論において Scatchard-Hildebrand 式として重要な役割を果たし、実在の非理想溶液の研究に大きな影響を与えた。

Hildebrand は最初の溶解度パラメーター理論の適用を分散相互作用のみを有する無極性分子系にとどめていたが、その後種々の研究分野において、このパラメーターの有用性がみとめられ、有極性や水素結合性分子などを含む溶液への拡張が行なわれ、現在では δ を Hildebrand parameter とよんでいる場合もみられ、広く使われるにいたっている。

溶解度パラメーターについては Hildebrand による三編の著書¹⁻³⁾に、溶液理論における役割、 δ 値の計算又は推定方法とその結果得られた数値表などが与えられているほか、Barton による総説⁴⁾にも詳しい記述があり、筆者も最近解説を試みている⁵⁾。

しかしながら、溶解度パラメーターの応用は最近においても大いに発展しつつある状況に鑑み、本稿では溶解度パラメーターについて一般的な解説を行なったのち、

応用面のなかでも特に文献の多い塗料、高分子、クロマトグラフィにおける役割について詳しく紹介することにしてしよう。なお最近各方面において溶媒設計という考え方が広く唱えられている。これは主として物理的な平衡を取り扱う化学工学的諸操作(蒸溜、吸収、抽出、晶析)と液相中の有機反応の溶媒選定において問題にされており、いずれもすぐれた溶媒パラメーターの導入と確立が目標となっている。本稿では最後にこの問題にも若干触れることにする。

2. 溶液の非理想性と δ の導入

溶液の熱力学的性質を論じる基礎となるのは理想溶液の概念である。分子論的にみると、理想溶液はその成分が同じ大きさと形を有し、分子間相互作用も類似であるような場合に形成され、気体の基準としての理想気体においては分子間力を無視できると考えられるのに対し、分子間力は存在するが、成分が変わっても均一不変にとどまる(この均一という言葉は誤解を招き易いが)ような溶液である。熱力学の立場からは、混合による熱力学量 X の変化 ΔX^M を次式で定義し、

$$\Delta X^M = X(\text{solution}) - \sum_i x_i X_i(\text{component}) \quad (1)$$

それが次の表現に従うものを理想溶液とよぶ。

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^M &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ \Delta S^M &= -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ \Delta H^M &= 0, \quad \Delta V^M = 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで、 x はモル分率、 R は気体定数、 T は温度であり、

* 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町 7 606

Department of Industrial Chemistry, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto, 606 Japan

(2)式では簡単のため二成分系の場合を記した。理想溶液の性質のさらに詳細については文献⁶⁾を参照されたい。

(2)式中の ΔS^M の右辺の表現は理想混合エントロピーであり、これが ΔG^M にも反映されているが、このようなエントロピー増加は混合において必然的に生じ、成分の種類や組み合わせに無関係である。そこで実在の溶液の非理想性を論じるには、混合に必然的に伴われる部分を除き、理想溶液との差のみを取り出した方が便利なのも多い。このような目的で溶液の非理想性をあらわすために用いられるのが活量係数 r と過剰関数(excess function) ΔX^E である。

$$\Delta X^E = \Delta X^M - (\Delta X^M)_{\text{ideal solution}} \quad (3)$$

(2)式に対応して二成分系に対して具体的に書くと、

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^E &= \Delta G^M - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ &= RT(x_1 \ln r_1 + x_2 \ln r_2) \\ \Delta S^E &= \Delta S^M + R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \\ \Delta H^E &= \Delta H^M, \quad \Delta V^E = \Delta V^M \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

となる。

以上が溶液の非理想性を取り扱う基本的な枠組みであるが、溶液化学においては、理論的又は経験的な立場から(4)式で与えられる諸量を求めたり推定したりすることが課題であり、これは結局のところ、 ΔG^E と r が構成成分のどのような性質と結びついていて、圧力、温度に対しどのような依存性を示すかを問題にすることに他ならない。

経験的な立場からいうと、溶液の非理想性をあらわす最も単純な形は

$$\Delta G^E = A x_1 x_2 \quad (5)$$

である。ここで A は J mol^{-1} の単位を有する定数であり、正又負いずれの値をとることもできる。また温度によらないとしてもよいが依存すると考えてもよい。一般にこの形を正則(regular)又は二次(quadratic)型とよんでいるが、実際、同種の分子の混合物はしばしば、この意味での正則溶液とみなしうることが実験的に確かめられている。両成分の分子容に差があるときは(5)式の x の代わりに体積分率 ϕ を用いる方が実験値とよくあうとされているが、式の形についての事情は同じである。

正則溶液に対する理論的な裏付けは統計力学の立場から、Guggenheimらの格子模型に基礎をおく Strictly regular solution の取り扱いによって行なわれ、合金の相転移で用いられた Bragg-Williams 近似(零次近似)と同じ考え方で(5)式の形が導かれ、係数 A は交換エネルギーとして解釈された⁷⁾。

しかしながら Guggenheim の取り扱いが格子模型という制約があり、 A が成分のどのような性質と関連しているかが明らかではない。これに対して Scatchard と

Hildebrand は、もっと現実的な立場からの正則溶液論を展開していて、そのなかで次のようにして溶解度パラメーター δ が導入される⁸⁾。

分散力のみで相互作用する二種の分子があって、それらが $\Delta V^M=0$ で、分子の分布や配向がランダムとみなせるような状況で混合する($\Delta S^E=0$)とき、生じた液体混合物のモル当りの凝集エネルギー $-E_m$ は次のように書くことができる。

$$-E_m = \frac{c_{11} V_1^2 x_1^2 + 2 c_{12} V_1 V_2 x_1 x_2 + c_{22} V_2^2 x_2^2}{x_1 V_1 + x_2 V_2} \quad (6)$$

ここで純成分については、成分1について書くと

$$-E_1 = c_{11} V_1, \quad c_{11} = -E_1 / V_1 \quad (7)$$

となる。液体として通常に存在している温度において凝集エネルギーは蒸発エネルギー ΔE_1^v にほぼ等しいので

$$c = \Delta E^v / V \quad (8)$$

とおくことができる。ここで V は分子容である。このように c は単位体積当たりの凝集エネルギーであるので凝集エネルギー密度(cohesive energy density)とよばれている。

いま体積分率 ϕ を導入し、(6)、(7)式より混合の内部エネルギー変化 ΔU^M を求めると、

$$\Delta U^M = (x_1 V_1 + x_2 V_2)(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (9)$$

$$\delta = c^{1/2} = \left(\frac{\Delta E^v}{V} \right)^{1/2} \quad (10)$$

となる。ここで(10)式において定義された量が溶解度パラメーターに他ならない。なお、注意すべきことは(9)式を誘導する際に(6)式中の c_{12} を

$$c_{12} = (c_1 c_2)^{1/2} \quad (11)$$

と仮定して消去していることであり、これを幾何平均則とよび、Londonの分散力の式より近似的に(イオン化エネルギーの差を無視する)得られるものであるということである。この形は分子間ポテンシャルのエネルギー・パラメーターの組み合わせ則として用いられる Berthelot 則と事実上同一である。

正則溶液では理想混合のエントロピーを仮定するので、自由エネルギーと活量係数の計算は、上記の ΔE^M の導出をもって事実上完結する。そして溶解度パラメーター理論による活量係数 r は次式で与えられる。

$$RT \ln(a_2/x_2) = RT \ln r_2 = V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (12)$$

(9)、(12)式からわかるように、溶解度パラメーター理論は、分散相互作用のみが働く無極性分子の混合物においてみられる理想溶液からの正のずれを両成分の δ の差で与え、従って相互の溶解性は δ の差が小さい程大であること、を示している。このことは、多くの分子性溶液の熱力学量や、溶解度の実測値について確かめられている^{1-3,6)}。

以上は δ の熱力学的な立場からの定義づけであるが、Hildebrandら^{1,8)}は分子論的な情報との関連を論じている。それによると δ は動径分布関数 $g(r)$ や、分子対ポテンシャル $\phi(r)$ を使って次のようにあらわすことができる。

$$\delta = \left\{ 2\pi N_A^2 \frac{\epsilon \sigma^3}{V^2} \int_0^\infty \phi(r) g(r) r^2 dr \right\}^2 \quad (13)$$

ここで N_A はアボガドロ数、 ϵ と σ はポテンシャル定数(後出)、 r は分子直径 σ で換算した分子間距離である。

3. 溶解度パラメーターの決定方法

溶解度パラメーター δ の値はすでにHildebrandらによって決定され、表の形で多数の化合物について与えられている¹⁻⁵⁾。ここでは代表的な算出方法^{1,3)}を紹介しておく。これによって δ と他の分子間相互作用を反映した巨視的な(熱力学的な)量との関連も了解されるであろう。

1) 蒸発潜熱

蒸気圧が低い場合、液相と平衡にある蒸気相は事実上理想気体とみなせるので、凝集エネルギーは蒸発エネルギーに等しい。すなわち(10)式の定義通り δ は

$$\delta = \left(\frac{\Delta H^v - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (14)$$

で計算される。ここに ΔH^v は蒸発熱であり、熱測定により所定の温度、通常298.15 Kでの値が求められれば上式より直ちに評価できる。蒸気圧が高い場合は(14)式で厳密には RT に1以外の係数がかかることになるが、その δ 値の影響は大抵の場合無視できる。

2) 蒸気圧

上記の ΔH^v からの方法は最も正統的であるが、熱測定による値がないことも多い。この場合は蒸気圧の温度依存性よりClausius-Clapeyron式を用いて間接的に計算する。すなわち

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H^v}{PT \Delta V^v} = \frac{\Delta H_{app}^v}{PT^2} \quad (15)$$

の形に書くと、 δ は

$$\delta = \left[\frac{(\Delta H_{app}^v - RT) z}{V} \right]^{1/2} \quad (16)$$

で与えられる。ここで ΔV^v は気液の分子容差、 z は圧縮率因子であり、 ΔH_{app}^v は蒸気圧曲線の勾配より(15)式で求められる見掛けの蒸発熱という意味で添字appが付されている。

3) 固体の溶解度

融点が高く室温では固体であるような化合物の δ 値を定めるには固体の溶解度データを利用するのが便利である。その実例は I_2 や S_8 、 P_4 などについてHildebrandの著書¹⁾に説明されている。すなわち、溶解度パラメー

ター理論による溶解度 x_2 の式

$$\log \frac{x_2(\text{ideal})}{x_2} = \frac{V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (17)$$

を用い、与えられた温度 T での x_2 と V_2 のデータと溶媒の溶解度パラメーター δ_1 より、固体溶質の δ_2 が計算できる。もし溶質と正則溶液を形成しうのような溶媒を選べば、求められた δ_2 の値は溶媒に無関係に一定の値となる。詳しくは原著¹⁾又は筆者の解説⁵⁾を参照されたい。なお、 $x_2(\text{ideal})$ は固体の理想溶解度である。

4) その他の実験量

以上のほか、Hildebrandは、 δ の推定の方法として、蒸発エントロピーに関する“ヒルデブランド則”を利用する方法、内部圧 $(\partial U / \partial V)_T$ 、臨界定数、表面張力との相関関係などを示している¹⁾。

直接の物性量との関係以外に、経験的な立場から δ を推算するという方法もいくつか提案されている。Prausnitzら⁹⁾は次のような δ に対する対応状態相関を提案している。

$$\frac{\delta}{(P_c)^{1/2}} = \delta_r^{(0)}(T/T_c) + \omega \delta_r^{(1)}(T/T_c) + \omega^2 \delta_r^{(2)}(T/T_c) \quad (18)$$

ここで P_c は臨界圧、 T_c は臨界温度、 ω はPitzerのacentric factor¹⁰⁾であり、 $\delta_r^{(0)}$ 等は

$$\delta_r^{(0)} = a^{(j)} + b^{(j)} T_r + c^{(j)} T_r^2 + d^{(j)} T_r^3 \quad (19)$$

で与えられる。ここで $T_r = T/T_c$ 、 $a^{(j)} \sim d^{(j)}$ は係数で数値は原報など^{9,9)}を参照されたい。

一方、同様の試みとしてSmallら¹¹⁾による δ のグループ寄与法を利用した計算がある。これは

$$\delta = (\sum G_j) / V \quad (20)$$

という形で δ の内容を各原子又は原子団に割り振るもので、それぞれに対して G_j の値がきめられているが、特に強い極性基に対して割り当てられた値に対しては十分信頼できるとはいいきれない。それについては他の研究もある¹²⁾。

このようにして評価された溶解度パラメーター δ の値は25℃における数値として与えられている^{1,3-5)}。Hildebrandの最初の定義では δ の数値は $(\text{cal cm}^{-2})^{1/2}$ であるが、文献4)にはSI unitによる $(\text{MPa}^{1/2})$ の値も併記されている。これらの表では無機化合物や25℃で気体状態にあるものを含め200種近い化合物についての δ の値が与えられている。ただし、高分子に対する溶媒として使われる有機液体についてはもっと広範な数値が与えられている¹³⁾。

δ の値として上記のように通常は25℃での数値が与えられているが、 δ が分子間力を直接あらわす量ではないので、若干の温度依存性はさけられない。Hildebrand

表 1 種々の方法で評価された δ 値 (25℃)¹⁾

物 質	蒸発熱* ¹ (14) 式	蒸気圧* ²	内部圧	臨界圧	表面張力	溶解度 (17) 式
2-メチルブタン	6.8	6.8		7.2	6.6	
ジエチルエーテル	7.4	7.3	7.5	7.4	7.1	
ヘプタン	7.4	7.4	7.8	6.5	7.3	
四塩化シリコン	7.6	7.5	7.9			7.7
シクロヘキサン	8.2	8.2		8.0	8.3	
四塩化炭素	8.6	8.6	8.9	8.4	8.7	
p-キシレン	8.8	8.8			8.7	
ベンゼン	9.2	9.1	9.4	8.6	9.2	9.1
クロロホルム	9.3	9.0	9.3	10.1	9.3	9.0
クロロベンゼン	9.5	9.6		8.4	9.5	
二硫化炭素	10.0	10.0	9.4	10.9	10.1	
ピリジン	10.7	10.4		9.7	10.5	
臭 素	11.5	11.3			11.6	

*¹ この値が多くの上記に採用されている。

*² 蒸発エントロピーに関するヒルデブランド則による

はこの点も議論して¹⁾,

$$\frac{d \ln \delta}{dT} = -\frac{1}{2} \left\{ \alpha + \frac{\Delta C_p - R}{\Delta H^v - RT} \right\} \cong -1.25 \alpha \quad (21)$$

を得ている。ここに ΔC_p は気液の熱容量差, α は熱膨張係数で, 明らかに δ は温度上昇と共に若干小さい値となる。この点を詳しく調べた研究もあるが¹⁴⁾, 25℃で種々の方法で評価した δ の値の差異(表 1 参照)とくらべて, 温度の幅が大きくない限り, 同程度の違いである。

前節の δ の導入の経過からもわかるように溶解度パラメーター理論は分散力に関する London の理論にもとづいているので, 有極性分子に対する δ 値の意義には疑問がある。しかし双極子が分子の内部に十分うもれていて, 特異的な指向性の分子間力の寄与が重要でないときは δ は有用であろう。このことは強い有極性又は会合性の分子, 例えばエステル, ケトン, アルコールなどに対する δ 値を使う際には慎重な配慮を要することを意味する。実際, Hildebrand はこの種の δ の拡張解釈に対して消極的であった。

Hildebrand の最初の定義の意味での δ についてはその後種々の議論が行なわれている。他の物理量との関係, 炭化水素などの同族体のなかでの変化¹⁵⁾, 他の溶媒パラメーターとの相関関係¹⁶⁾, 新しい評価方法の提案, 混合溶媒の δ など, 様々であり, 最近では δ 計算のためのノモグラム¹⁴⁾まで現われている。これらの問題の多くは Barton の総説⁴⁾に紹介されている。また一部の問題は後節で論じる。

4. 拡張された溶解度パラメーター

Hildebrand による元来の溶解度パラメーター δ はこ

れまでに述べたことからわかるように極めて一般的な性格のものである。一方, 種々の分野で利用される溶媒はしばしば極性の大きい場合に値が高いことも多い。そこで, δ の定義を拡張して, 有極性, 会合性(水素結合性)溶媒に対する特性パラメーターとして利用する試みが多く現われたのはむしろ当然のなりゆきといえる。この拡張された δ を二成分(二次元)又は三成分(三次元)溶解度パラメーターとよんでいる。さらに最近では, 液体クロマトグラフにおける溶媒選定と関連して, もっと細かい分割も行なわれている。

(1) 二次元溶解度パラメーター

極性溶媒の熱力学的性質をより適確に表現するために δ を分散力相互作用による部分 δ_d と双極子相互作用による部分 δ_p にわけ, それらが独立の寄与をすると考えることができる。

$$\delta^2 = \Delta E^v / V = \delta_d^2 + \delta_p^2 \quad (22)$$

このような考え方は Prausnitz ら¹⁷⁾や Gordon¹⁸⁾によって提案されている。(22) 式中の δ_d と δ_p の値は Weimer と Prausnitz によって多数の有極性で非会合性の溶媒に対して与えられている^{3, 17a)}。彼等はこれらの値を化学工学における抽出操作の溶媒設計に用い, 極性溶媒中の無極性分子の活量係数を次式で計算している。

$$(RT \ln \gamma_2)_{x_2 \rightarrow 0} = V_2 \{ [(\delta_d)_1 - (\delta_d)_2]^2 + (\delta_p)_1^2 - 2 \phi_{12} \} + RT \{ \ln (V_2 / V_1) + 1 - (V_2 / V_1) \} \quad (23)$$

ここで ϕ_{12} は(11)式の形の組み合わせ則からのずれによる項であるが一定の常数とおける。同様の計算はグリコール類の溶解性について Alessi らによって行なわれている¹⁹⁾。

極性の大きい極限の場合としてイオンを含む系があるが, ここでも凝集エネルギー密度の概念は有用である。電解質溶液や熔融塩系への拡張については Barton の総説⁴⁾を参照されたい。

(2) 三次元溶解度パラメーター

アルコール, 水, 有機酸などの水素結合形成能を有する液体の特異的相互作用は上記の δ_p 項によっては十分記述できない。しかもこれらの会合性液体は溶媒として重要である。そこで(22)式をさらに拡張して, 分子間相互作用を分散, 極性および水素結合の三つの部分にわけて考えることが Hansen らによって提案された^{4, 13, 20)}。

$$\delta^2 = \Delta E^v/V = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (24)$$

三次元 δ の概念は例えばペイント工業における溶媒選定、高分子の膨潤と溶解性を考える上で有用であるので、多数の有機液体について δ_d , δ_p , δ_h の値が決められていて、それらのリストのうち最も膨大なものは Hansen と Beerbower²¹⁾ および Burrell¹⁸⁾ によるものであろう。その一部は総説など^{4), 5)} に引用されている。これらの値について注意すべきことは元来の δ (区別する場合 Hildebrand パラメーターとよばれることが多い) と δ_d の値は同一化合物でも必ずしも同一でないこと、 δ_h は非会合性液体では水素結合におけるプロトン受容能をややあいまいな形であらわしている、必ずしも 0 とはならないということである。

(3) 多次元溶解度パラメーター

前項までに述べた δ の拡張は、主として工業的な溶媒設計という立場から行なわれたものである。これに対して最近クロマトグラフィにおける溶媒選定という立場からの δ の拡張が行なわれている。Snyder ら^{22, 23)} は種々の有機溶媒における分子間相互作用の諸因子を検討し、与えられた化合物に対する全溶解度パラメーター δ は

$$\delta^2 = \Delta E^v/V = \delta_d^2 + \delta_o^2 + 2\delta_{in}\delta_d + 2\delta_a\delta_b \quad (25)$$

で与えられるとした。ここで δ_d はこれまでと同じ分散相互作用による項で、屈折率の値より決定できる。次に δ_o 。以下については次のようにして求められる。水素結合能のない非会合性溶媒では (22) 式で δ が与えられるが、上記のように δ_d は独立に計算できるとすると、 δ_p は δ から求められることになる。 δ_p の内容は双極子間相互作用 δ_o と、誘起相互作用 δ_{in} から成るものと考えられるので

$$\delta_p^2 = \delta_o^2 + 2\delta_{in}\delta_d \quad (26)$$

と書くことができる。分極率が δ_d に比例することを考慮すると、上の関係は任意の同族体について双極子モーメント μ と分子容 V および δ_d に依存する形となるので、 δ_p の実験値が利用できれば、 δ_o と δ_{in} は評価できる。最後に δ_a と δ_b は水素結合においてそれぞれドナー又はアク

表2 種々の有機溶媒に対する多次元溶解度パラメーター²³⁾

25℃, 単位 (cal ml⁻¹)^{1/2}, 記号については (25) 式参照

溶 媒	δ	δ_d	δ_o	δ_{in}	δ_a	δ_b
ペンタン	7.1	7.1	0	0	0	0
ジエチルエーテル	7.5	6.7	2.4	0.5	0	3.0
ベンゼン	9.2	9.2	0	0	0	0.6
アセトン	9.6	6.8	5.1	1.5	0	3.0
ピリジン	10.6	9.0	3.8	1.0	0	4.9
アセトニトリル	12.1	6.5	8.2	2.8	0	3.8
エタノール	12.7	6.8	3.4	0.5	6.9	6.9

セプターとなりうる官能基をもつ化合物に対して零でない値をもつ。表2は代表的な溶媒に対する各 δ の表である。もっと多くの化合物についての値や評価の方法の詳細については Snyder ら²²⁾ の論文を参照されたい。

5. 溶解度パラメーターの応用

前節で説明したように溶解度パラメーターの概念は少なくとも三つの段階をへて拡張され、広く利用されている。このことは 1961-71 年の凡そ 10 年間でみても 20 編近くの総説が書かれていること⁴⁾、応用分野を列挙すると 30 以上を数えること⁴⁾ からわかる。

δ の概念が最初に育った溶液化学における役割については、溶液の熱力学的性質の解釈、各種溶解度データの整理といった問題が Hildebrand の著書¹⁻³⁾ や Prausnitz の著書⁸⁾ などに詳しく述べられている。ここでは最近の研究の集中している三つの分野における応用について簡単に紹介するとどめる。

(1) 固体溶質の溶解性

ペイント(ピグメント)、可塑剤、染料、化粧品、グリース、印字材料などの溶媒への溶解性について工業的重要性から多くの研究がある⁴⁾。Crowley ら²⁴⁾ は相互作用を分散、極性、水素結合に分割した三次元形を提案した。その際、分散相互作用のめやすとして Hildebrand の δ 、極性については双極子モーメント μ 、水素結合についてはスペクトルパラメーター γ (重水素化メタノールの OD 伸縮振動のシフトをとる) を用いている。図1はニトロセルローズの場合の立体図を示したもので、図中の曲面内に位置する溶媒は、溶質であるニトロセルローズと全体的にみてパラメーター値が近く、相互溶解性を示す。また、この系の場合、ゲルの形成に相当するボーダーラインの領域がかなりあり、この曲面体は“壁の厚み”を有していることになる。

Hansen や Burrell による三次元溶解度パラメーターの

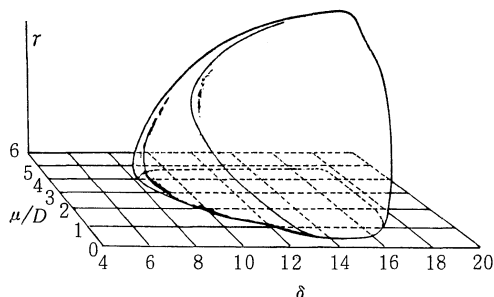


図1 溶解度パラメーターを用いたニトロセルローズの溶解度体積(この内部に位置する溶媒には可溶性を示す)²⁴⁾

概念はこの考え方と本質的に変わるものではなく μ が δ_p , r が δ_h として定義されたものと考えることができる。

(2) 高分子の膨潤と溶解

前項と同様の取り扱い、高分子量のポリマーと溶媒との関係に対しても適用することができる。周知のように高分子溶液の熱力学理論においては Flory パラメーター χ が用いられる。その定義からわかるように χ (又はそのエンタルピー部分 χ_H) は溶解度パラメーターと

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (27)$$

の関係で結びつけられる。ここで δ_1 は溶媒、 δ_2 は無定形高分子の溶解度パラメーターである。 χ_s (χ のエンタルピー部分) は一般に小さくないので、上式の左辺を χ_H とおくと自由エネルギーに差が生じるけれども、いずれにしても、この高分子溶液への正則溶液論の適用からは良溶媒のとき $\delta_1 \approx \delta_2$ 、 δ_1 が δ_2 に近くないとき貧溶媒という予想が可能である。

この方法で高分子の溶解性を論じるにはこれまでに多く求められている溶媒の δ_1 のほかに高分子の δ_2 がわかっていなければならない。高分子は固体であるから 3 節で説明した δ の決定方法の多くはそのまま使えない。そこで、 δ_1 既知の溶媒への溶解度、架橋した高分子の膨潤などにより実験的に求めたり、相当する低分子に対する値からの推定、グループ寄与法の利用など種々の方法が使われている。このようにして求められた高分子に対する溶解度パラメーター値および、極めて広範囲の溶媒に対する値は Burrell によってまとめられ Polymer Handbook¹³⁾ に収録されている(文献 4)も参照)。この収録の主要部分は溶媒と高分子の一次元の δ 値であるが、一部の溶媒については Hansen らの三次元 δ の値も挙げられている。さらに各溶媒についてはその水素結合に関与する程度によって三種に分類されており、一方、市販の高分子材料を、これらの三種の溶媒に溶解させようとするとき用いるべき δ_2 の値の範囲をこまかく指定した表も与えられている。

以上に説明したように高分子化合物に対する δ の概念の適用は主として工業的な立場から行なわれ、溶媒選定に役立っている。しかし、結晶性高分子に対しては上の議論はそのまま適用できない。また高分子溶液の熱力学的性質を詳しく検討すると、溶解度パラメーター理論の予想はつねに定量的に正しいとはいえない。実際 Burrell らの取り扱いは一次元 δ の域を多く出していない。極性高分子と極性溶媒についてのもっと詳細な取り扱いは Blanks と Prausnitz^{17a)} によって試みられているが未だ一般的ではない。このような事情のため、高分子系への δ の適用については最近も多くの報文がみられるが、そ

れらの検討と体系化は別の機会にゆずる。

(3) クロマトグラフィにおける溶媒選定

いうまでもなくクロマトグラフィでは互いに混合しない二相、移動相 m と固定相 s の間の分配又は吸着の平衡定数 K の差によって生じる比保持容量の変化を利用し、微量溶質の分離、定量を行なうものである。分配係数 $K = X_s / X_m$ は次式で与えられ

$$\begin{aligned} -RT \ln K &= \Delta G^E = \Delta H^E - T \Delta S^E \\ &= \Delta U^E + P \Delta V^E - T \Delta S^E \end{aligned} \quad (28)$$

体積変化零と、理想混合エントロピーを仮定すると

$$RT \ln K = -\Delta U^E = \Delta U_{tr} \quad (29)$$

ここで ΔU_{tr} は成分 i の 1 モルの m 相から s 相への移行に伴う内部エネルギー変化である。このように考えると、クロマトグラフィにおける比保持容量の問題は分配のエネルギー変化の議論に還元され、 ΔU_{tr} の中味の議論はまさに溶液化学の課題そのものである。最近は液体クロマトグラフィの進歩が著しいので、このような問題の設定はかなり直接的に溶液化学とクロマトグラフを結びつけるが、吸着が関連する場合も近似的には同一の取り扱いが可能である。

さて、ここで溶解度パラメーターの概念を導入した研究の主要なものは二つあるが、Tijssen ら²⁵⁾ の取り扱いは二次元 δ を用いており、これに対して 4 節の (3) で紹介した Snyder らの多次元 δ による方法の方がより一般的であろう。

Snyder らは (25) 式と同様の考え方で溶解、混合、吸着による移行エネルギー ΔU^S , ΔU^M , ΔU^A を多次元 δ を使ってあらわした²⁸⁾。

$$\Delta U^S = V^i [(\delta^i)^2 - 2 \delta_d^i \delta_d^j - 2 \delta_o^i \delta_o^j - 2 \delta_{in}^i \delta_d^i - 2 \delta_{in}^j \delta_d^j - 2 \delta_a^i \delta_b^j - 2 \delta_a^j \delta_b^i] \quad (30)$$

$$\Delta U^M = V^i [(\delta^i)^2 + (\delta^j)^2 - 2 \delta_d^i \delta_d^j - 2 \delta_{in}^i \delta_d^j - 2 \delta_{in}^j \delta_d^i - 2 \delta_a^i \delta_b^j - 2 \delta_a^j \delta_b^i] \quad (31)$$

$$\Delta U^A = V^i [\delta_d^i \delta_d^a + \delta_o^i \delta_o^a + \delta_{in}^i \delta_d^a + \delta_{in}^a \delta_d^i + \delta_a^i \delta_b^a + \delta_a^a \delta_b^i] \quad (32)$$

ここで各 δ は (25) 式と同一であり、上ツキの添字は i が溶質、 j が溶媒、 a が吸着剤をあらわす。

これらの量を用いクロマトグラフィにおける分配過程のエネルギー変化はそれぞれ次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} \text{GLC: } \Delta U_{glc} &= \Delta U^S \\ \text{LLC: } \Delta U_{llc} &= (\Delta U^M)^m - (\Delta U^M)^s \\ \text{GSC: } \Delta U_{gsc} &= \Delta U^A \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Snyder らはこれらの式と比保持容量や保持指数と δ との関係について詳細な議論を行なっている。この方法によって選択性の評価や分類が可能となるが、液体クロマトグラフィで移動相に水溶液を用いる場合は限界があることも指摘されている。

6. 種々の溶媒パラメーター

ここまで説明してきたように溶解度パラメーターはその拡張された形も含めて、広い応用領域において有用性がみとめられている。しかし、種々の分野における広義の“溶媒設計”においては δ 以外に溶媒の特性を与える溶媒パラメーターが提案され、それぞれ有効に使用されている^{26,27)}。本稿の主目的から若干逸脱するが、これらのパラメーターについても簡単に述べておく。

溶媒パラメーターとして最も基本的なものは、溶媒分子の分子間ポテンシャル $\phi(r)$ の係数であると考えられる。無極性溶媒で、しかも分子が球形に近い場合は、経験的なポテンシャルのなかで代表的な Lennard-Jones ポテンシャル

$$\phi(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (34)$$

のエネルギー・パラメーター ϵ とサイズ・パラメーター σ で溶媒の分子間相互作用を指定できる。非球形や有極性分子でも形式的に ϵ や σ の値を与えることができる^{28,29)}。(33)式以外の経験的な分子間ポテンシャルについても同様のパラメーターを与えることができるが、実際に多くの化合物について行なわれている例はない。

そこで実際に使われているのはもっと経験的なパラメーターである。ここでは若干の代表的な例を紹介するに止める。これらの溶媒パラメーター(又は溶媒尺度)は化学平衡、反応速度、電子スペクトルのシフトなどにもとづいて決められているが、その考え方の基礎となるのは自由エネルギーの線形関係(LFE)という概念である。いまA、Bという二種の反応があり、この反応を反応物の構造(例えば置換基)や溶媒をかえて行なわせたとする。その際の速度定数又は平衡定数を k_i^A 、 k_i^B とすると、一般に

$$\log k_i^B = \alpha \log k_i^A + \beta \quad (35)$$

の関係が成立する。ここで速度定数であれば反応の活性化自由エネルギー、平衡定数では標準自由エネルギー変化と直接の関連があるので、結局上式は自由エネルギー間の線形関係をあらわしていることになる。これがLFE則である。有機反応論でよく知られているHammett則はその一例で、溶媒による反応速度の変化を考えると、そこで置換基定数として導入されたパラメーターは溶媒の特性を与える溶媒スケール(又は溶媒パラメーター)とよみかえることができる。従って、他の因子を一定にして反応速度 k の溶媒依存性をしらべるとき、 $\ln k$ とそれらのパラメーターの間に直線関係が期待できる。

このような溶媒パラメーターとして次のようなものを挙げるができる^{26,30,31)}。

D_1 スケール: Eliel, Hofer (1973)

2-isopropyl-5-methoxy-1,3-dioxan の立体構造の転移平衡への溶媒効果にもとづく定数

Donor 数 DN : Gutmann (1967)

1,2-dichloroethane 中の $SbCl_5$ との錯体生成エンタルピーにもとづくもの

Acceptor 数 AN : Gutmann (1966)

triethyl phosphate 希薄溶液中の P^{31} の NMR のケミカルシフトにもとづくもの

Y スケール: Winstein (1948)

t -buthyl chloride の S_N^1 反応の速度による定数

Z 値: Brooker et al. (1951), Kosower (1958)

1-ethyl-4-methoxy carbonyl-pyridinium iodide の電荷移動スペクトルの溶媒シフトにもとづくもの

E_T 値: Dimroth, Reichardt et al. (1963)

2,4,6-triphenyl-N-(2,6-diphenyl-4-phenoxide)-pyridinium betaine の電荷移動スペクトルの溶媒効果にもとづくもの

これらの溶媒パラメーターの詳細は文献にゆずるが、これらのパラメーター間にも当然のことながら比例関係が見出されており、さらにこれらのパラメーターを組み合わせてもっと総合的に溶媒効果をあらわそうとする試みもある³²⁾。また、これらのパラメーターと溶解度パラメーターとの間の相関関係も検討されている¹⁶⁾。

7. おわりに

以上、溶解度パラメーターについて基本的な問題の解説と、その応用の現状を紹介した。分子間相互作用が複雑な溶液系を種々の角度から扱うに当たり、今後ますます fine chemistry ともいうべき詳細な検討の方法論が必要となつてこよう。その際、この種の溶媒パラメーターの果す役割は大きいものと思われる。溶解度パラメーターを超えるすぐれた方法があらわれることを期待したい。

最後に溶解度パラメーターの創始者ともいうべき、J.H.Hildebrand 教授の近況について紹介しておきたい。

1881年11月16日生れの同教授はカルフォルニア大学バークレー校化学教室の名誉教授として、昨秋100才の誕生日を祝われ、第二世紀に入られた今も研究活動が続けておられる。その研究者としての息の長さ止まることを知らない精進には敬服せざるを得ない。最近の *Ann. Rev. Phys. Chem.*³³⁾ にも“A History of Solution Theory”と題する、御自身の研究を中心とした総説を寄せておられる。私事にわたるが、十数年前 post-doctoral としてお世話になった筆者も昨秋の誕生日の諸行事に参列して多大の刺激をうけて帰ってきたところである。写

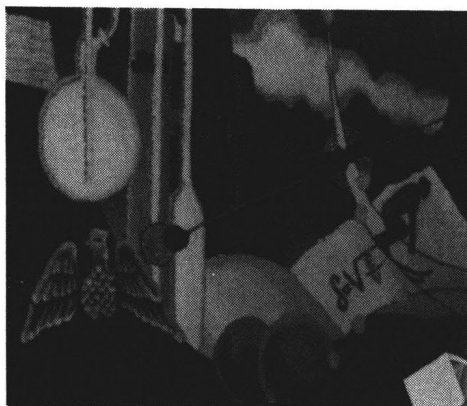


写真1 Hildebrand教授100歳誕生日記念の
タピスリーの一部

ACS(アメリカ化学会)のマークなどのほか、
 $\delta = \sqrt{\epsilon/V}$ の記号も織りこまれている。

真はこの行事のなかでアメリカ化学会主催の luncheon
において寄贈披露されたタピスリーの一部で、 $\delta = \sqrt{\epsilon/V}$
という記号もおこまれているのがみえる。

謝辞 本稿をまとめるにあたり、クロマトグラフィへの
応用に関し小島次雄教授(京大工学部工業化学教室)に御
教示頂いたことを記し感謝いたします。

文 献

- 1) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "Solubility of Nonelectrolytes", 3rd ed., Reinhold, New York (1958).
- 2) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "Regular Solutions", Prentice-Hall, Englewood Cliff, N.J. (1962).
- 3) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott, "Regular and Related Solutions", Van Nostrand-Reinhold, New York (1970).
- 4) A. F. M. Barton, *Chem. Rev.* **75**, 731 (1975).
- 5) 中西浩一郎, *化学* **35**, 647 (1980).
- 6) 例えば次の文献参照. (a) J. S. Rowlinson, "Liquids and Liquid Mixtures", 2nd ed., Butterworths, London, (1969); (b) 中西浩一郎, *化学* **35**, 571 (1980).
- 7) E. A. Guggenheim, "Mixtures", Oxford Clarendon Press (1952).
- 8) J. M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase "Equilibria"*, Prentice-Hall, Englewood Cliff, N.J. (1969).
- 9) E. W. Lyckman, C. A. Eckert, J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.* **20**, 703 (1965).
- 10) G. N. Lewis, M. Randall, K. S. Pitzer, L. Brewer, "Thermodynamics", 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1961).
- 11) (a) P. S. Small, *J. Appl. Chem.* **3**, 75 (1953); (b) A. E. Reineck, K. F. Lin, *J. Paint Tech.* **40**, 611 (1968); (c) K. L. Hoy, *J. Paint Tech.* **42**, 76 (1970).
- 12) A. H. Konstam, W. R. Fearheller, Jr., *AIChE J.* **16**, 837 (1970).
- 13) H. Burrell in J. Brandrup, E. H. Immergut ed., "Polymer Handbook", Interscience, New York (1966).
- 14) A. Jayasri, M. Yaseen, *J. Coating Tech.* **52**, 41 (1980).
- 15) S. Wingefors, J.-O. Liljenzin, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **31**, 115 (1981).
- 16) M. J. Kamlet, P. W. Carr, R. W. Taft, M. H. Abraham, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 6062 (1981).
- 17) a) R. F. Blanks, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **3**, 1 (1964); (b) R. F. Weimer, J. M. Prausnitz, *Hydrocarbon Processing* **44**, 237 (1965).
- 18) J. L. Gordon, *J. Paint Tech.* **38**, 43 (1966).
- 19) P. Alessi, I. Kikic, G. Tlustos, *Chim. e l'Ind.* **53**, 1148 (1971).
- 20) C. M. Hansen, *J. Paint Tech.* **39**, 105 (1967).
- 21) C. M. Hansen, A. Beerbower in A. Standen ed., "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., (1971).
- 22) R. A. Keller, B. L. Karger, L. R. Snyder, in R. Stock ed., "Gas Chromatography 1970", Elsevier, Amsterdam (1971).
- 23) B. L. Karger, L. R. Snyder, C. Eon, *Anal. Chem.* **50**, 2126 (1978).
- 24) J. D. Crowley, G. S. Teague, J. W. Lowe, *J. Paint Tech.* **38**, 269 (1966), **39**, 19 (1967).
- 25) R. Tijssen, H. A. H. Billet, P. J. Schoenmakers, *J. Chromatogr.* **122**, 185 (1976).
- 26) C. Reichardt, in A. D. Buckingham et al. ed., "Organic Liquids", Wiley, New York (1978).
- 27) 片山 俊, 「溶媒設計に関するセミナー」テキスト, 化学工学協会関西支部 (1980).
- 28) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", Wiley, New York (1954).
- 29) 最近の文献については下記に引用されている: K. Nakanishi, K. Toukubo, N. Watanabe, *J. Chem. Phys.* **68**, 2041 (1978).
- 30) 田中元治ほか, 「イオンと溶媒」(化学総説No. 11), p. 151, 日本化学会 (1976).
- 31) Y. Marcus, "Introduction to Liquid State Chemistry", Wiley, New York (1977).
- 32) T. M. Krygowski, W. R. Fawcett, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2143 (1975).
- 33) J. H. Hildebrand, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 1 (1981).