

氏名・(本籍)	かとうまさなか 加藤正直
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第 570 号
学位授与年月日	昭和 53 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学専攻
学位論文題目	アセチルアセトンと有機溶媒混合系の過剰容積および過剰ギブズエネルギー
論文審査委員	(主査) 教授 鈴木 信 男      教授 塩 川 孝 信 教授 池 上 雄 作

## 論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 アセチルアセトン+アルコール系のケト-エノール互変異性平衡
- 第 3 章 アセチルアセトン+有機溶媒系の過剰容積
- 第 4 章 アセチルアセトン+アルコール系の蒸気圧測定
- 第 5 章 アセチルアセトン+アルコール系の熱力学量の定量的解釈
- 第 6 章 アセチルアセトン+有機溶媒系への Unifac 式の適用
- 第 7 章 結 び

# 論文内容要旨

## 第1章 序 論

アセチルアセトン(2,4-ペンタンジオン,  $C_5H_8O_2$ )は分析化学あるいは錯体化学の分野で広く用いられている代表的な化合物の1つであって、ことに溶媒抽出の分野で最も重要な試薬の1つである。溶媒抽出における抽出率は配位したアセチルアセトンと有機溶媒との相互作用に大きく影響されると考えられる。したがって、アセチルアセトンと有機溶媒の混合にともなう熱力学量の変化を研究することは有意義と考えられるが、現在のところ報文は少ない。本研究においては、有機溶媒として主に低級アルコールを用い、アセチルアセトン+アルコール系の過剰容積 $V^E$ と過剰ギブズエネルギー $G^E$ の測定をおこない、過剰容積についての新しい解析式を導いた。本解析式は溶液内における非ランダムな混合を考慮することにより、現在まで困難とされてきた極性溶媒からなる多成分系溶液の $V^E$ の解析を可能にしたばかりでなく、本解析から得られるパラメーター値を用いることによって、Wilson式から $G^E$ が計算できることから、 $G^E$ と $V^E$ を統一的に取り扱うことが可能となった点ですぐれた表式といえよう。また、本研究においては、アセチルアセトン+有機溶媒系を3成分系として取り扱うために、Unifac式を採用した。本式は、溶液内に含まれている各成分の活量系数を、各成分分子に固有な容積と外部接触面積に関するパラメーターおよび各成分分子に含まれる官能基と他の官能基の間の相互作用エネルギーに関するパラメーターから見つめようとするもので、今後、実際的な分野への応用が期待されている。

## 第2章 アセチルアセトン+アルコール系のケト-エノール互変異性平衡

まず、298 Kにおけるアルコール溶液中でのアセチルアセトンのケト-エノール互変異性平衡の濃度依存性を測定した。互変異性平衡は核磁気共鳴法により、両互変異性体の末端メチル基のシグナル強度より決定した。ケト型含有率 $f$ を(1)式で示される2次式にたいして最小自乗法により最適化し、無限希釈時のケト型含有率 $S_c$ にたいしてPawling-Berussteinの式を適用

$$10^2 f = Sa x^2 + Sb x + Sc \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $x$ はアセチルアセトンのモル分率

したところ、アルコールの比誘電率が大きい程、ケト型含有率が増加することが示された。しかしながら、ケト型含有率の濃度依存性にたいする比誘電率のおよぼす効果は小さく、メタノールを除いてほぼ±5%の変動におさまっていることがわかった。

## 第3章 アセチルアセトン+有機溶媒系の過剰容積

298.15 Kにおけるアセチルアセトン+有機溶媒系の過剰容積 $V^E$ は溶液の密度 $\rho$ を測定することにより求めた。アセチルアセトンの互変異性平衡の $V^E$ にたいする効果を正確に見つめることは困難であるために、本章ではアセチルアセトンを単一成分として扱った。また、この段階では $V^E$

を定量的に扱うことのできる解析式がないために若干の定性的な解析をおこなうにとどまった。まず、等モル溶液の  $V^E$  は 1 級アルコールのモル容積の増加とともに正に変位することが示され、この順序はアセチルアセトンとアルコールの分子間相互作用の強さの順序を示していると考えられる。また、ケト型含有率の大きい系ほど負に変位することが示され、アセチルアセトン+2-メチル-2-ブタノール系では、他の系とは異なり、非常にかたよった S 字型の  $V^E$  曲線が見られる。

#### 第 4 章 アセチルアセトン+アルコール系の蒸気圧測定

本研究では、298.15 K におけるアセチルアセトン+アルコール系の蒸気圧より過剰ギブズエネルギーを求めた。蒸気圧の測定には本研究室で開発した静的気液平衡装置を用い、常にアセチルアセトンが互変異性平衡にある状態で蒸気圧が測定された。得られた過剰ギブズエネルギーはアルコール分子のアルキル基が短い程、大きく正に変位することが示された。これは、アルコール分子間の相互作用は、アルコール分子のアルキル基の短い程強いいため、アセチルアセトンの混入によってアルコール分子間の相互作用が阻害されると考えれば理解できる。

#### 第 5 章 アセチルアセトン+アルコール系の熱力学量の定量的解釈

第 3 章および第 4 章では得られた過剰容積および過剰ギブズエネルギーのデータにたいして若干の定性的な解釈を加えたにすぎなかった。これは、現在提出されている溶液理論にもとづく解析式をアセチルアセトン+アルコール系に適用することは原理的に不可能と考えられるためである。たとえば、正則溶液理論、セルモデル、あるいは Flory の理論は本質的に無極性溶媒からなる系に適用されるべき性質のものであり、対応状態理論においてはアセチルアセトンについてのパラメーターの選定に容認しがたい任意性を含むことが考えられる。一方、Wilson らの取り扱いをはじめとする一連の解析式は極性溶媒からなる系への適用が可能であるが、本質的に過剰容積の解析式とはなり得ないものである。そこで本研究では、Scott の 2 液体モデルを基礎として、溶液内での非ランダムな混合を考慮することによって、2 成分系の過剰容積  $V^E$  にたいする解析式 (式(2)) を導いた。

$$V^E = x_1 x_2 \left\{ \frac{x_2 A_{21} (V_1^\infty - V_1^*) + x_1 A_{12} (V_2^\infty - V_2^*)}{(x_1 + A_{21} x_2)(x_2 + A_{12} x_1)} \right\} \dots\dots\dots (2)$$

- ここで  $x_i$  は  $i$  成分のモル分率  
 $V_i^\infty$  は 無限希釈時の  $i$  成分の部分モル容積  
 $V_i^*$  は 純  $i$  成分のモル容積  
 $A_{ij}$  は 非ランダム因子であって中心分子  $j$  のまわりでの  $i$  成分の局所モル分率に関連するパラメーター

非ランダム因子  $A_{ij}$  は Wilson らによって定義されたいわゆる Wilson パラメーターと同等の物理的意味をもっているもので、Wilson 式を用いることによりただちに過剰ギブズエネルギー  $-G^E$  の表式に用いることができる。本研究で定義した非ランダム因子  $A_{ij}$  は局所モル分率にたいして用いられているので、Wilson 式で定義される局所容積分率にたいする定義に用いられるよう変形すると、Wilson 式は次の式(3)のように書ける。

$$\begin{aligned} \frac{-G^E}{RT} = & x_1 \ln \left( x_1 + \frac{V_2^*}{V_1^*} A_{21} x_2 \right) \\ & + x_2 \ln \left( \frac{V_1^*}{V_2^*} A_{12} x_1 + x_2 \right) \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

(2)式および(3)式を非理想系の  $V^E$  および  $G^E$  についての文献データにたいして適用したところ、実測値と計算値はよい一致を示すことがわかった。本研究において用いられた文献データは無極性溶媒系（たとえば、ベンゼン+メタキシレン系）ばかりでなく、アルコールのような極性溶媒を含んだ系（たとえば、メタノール+1-ブタノール系）も含んでおり、これらの系を定量的に取り扱うことは従来の溶液理論では不可能であった。本研究で取り扱いが可能となったのは、従来の溶液理論がランダムな混合を前提としていたのに対し、溶液内での非ランダムな混合を考慮に入れたためと考えられる。以上の結果にもとづき、(2)式、(3)式をアセチルアセトン+アルコール系に適用したところ、 $V^E$  についての(2)式による計算値および  $G^E$  についての(3)式による計算値はいずれも実測値とよい一致を示していることがわかった。また、非ランダム因子は実験精度によって非常に敏感に影響をうけることが示され、高い精度の過剰容積データが必要とされることがわかった。したがって、現在の段階では(2)式から得られる非ランダム因子に含まれる分子間相互作用エネルギーパラメーターについての詳細な議論はできないが、過剰容積にたいして従来より伝統的におこなわれてきた多項式による最適化において必要とされる係数が何ら物理的意味をもたないことを考えれば、(2)式はすぐれた解析式と考えられる。

## 第6章 アセチルアセトン+有機溶媒系への Unifac 式の適用

アセチルアセトンと有機溶媒からなる溶液を3成分系として取り扱うために、本研究においては Prausnitz らによって提唱された Unifac 式を用いた。Unifac 式は官能基に固有の van der Waals 容積と外部接触面積および官能基間の相互作用エネルギーパラメーターから溶液中の合成成分の活量係数を見つめようとするものである。Prausnitz らによれば活量係数の実測値と計算値の一致はよく、今後、広い範囲にわたって実際的な分野への応用が期待されるのでここで採用した。本研究において用いたアセチルアセトンの2つの互変異性体のうち、ケト型については Unifac 式での計算に必要なパラメーターは求まっているが、エノール型の官能基のうち、エノール環についてのパラメーターが求まっていない。そこで本研究では、エノール環の van der Waals 容積  $R_{19}$  および外部接触面積  $Q_{19}$  を Bondi のデータより

$$R_{19} = 2.0897 \quad Q_{19} = 1.616$$

とすることによって、エノール環と各種の官能基の間の相互作用エネルギーパラメーターを計算機によって求め、活量係数の実測値と計算値を比較した。その結果、エノール型および有機溶媒の活量係数の実測値と計算値はよく一致することが示されたが、ケト型は少量しか含まれない成分であり、液相および気相中でのケト含有率の実験精度によって活量係数の値が大きく影響をうけるために、Unifac式による計算値と実測値の一致はよくない。この結果から、Unifac式による活量係数の計算は従来の溶解パラメーターによる計算に比べ各成分に固有のパラメーターを必要とせず、また多成分系への適用が可能であることから、二相間分配における溶媒の相互溶解が問題となるような系についても分配係数が計算できる利点がある。

## 第7章 結 び

以上、本研究においてなされたことは次の3点に要約される。

- (i) 極性溶媒からなる溶液の過剰容積に適用可能な半理論的な式が導かれ、過剰容積の計算値と実測値は非常によく一致した。
- (ii) (2)式で計算される非ランダム因子を用いて過剰ギブズエネルギーがほぼ定量的に計算できることが明らかとなり、過剰容積と過剰ギブズエネルギーを統一的に取り扱うことが可能となった。
- (iii) アセチルアセトン十有機溶媒系にたいしてUnifac式が適用できることが明らかとなり、今後、実際的な分野への応用が期待される。

以上の結果は、極性溶媒によって構成される溶液の熱力学量の解析に有力な方法を与えた点で重要と考えられる。また、今後、水を構成成分の1つとする溶媒系にたいする熱力学量の表式化が期待される。

## 論文審査の結果の要旨

加藤正直提出の論文は、代表的な有機試薬のひとつであるアセチルアセトン（2，4-ペンタンジオン）と有機溶媒、主に低級アルコールの混合系について過剰容積 $V^E$ および過剰ギブズエネルギー $G^E$ の測定を行ない、さらに、これらの結果を統一的に解釈するための解析式を導出し、その有用性を明らかにしたものであり、第1章序論以下全7章で構成されている。

本研究においては特に、非ランダムな混合を考慮することにより現在まで困難とされてきた極性溶媒から成る多成分系溶液の $V^E$ の解析を可能にしたばかりでなく、本解析式から得られるパラメーターをWilson式に適用することにより $G^E$ が計算できることになり、 $G^E$ と $V^E$ を統一的に取り扱うことが可能となった点など、すぐれた内容を含むものである。

第2章は、アセチルアセトンとアルコール混合系のケト-エノール互変性平衡についての研究である。すなわち、アセチルアセトンは、ケト、エノール互変異性体の平衡混合物として存在するため、この平衡についての研究は重要である。本研究においては、298 Kにおいてアルコール溶液中で核磁気共鳴法により測定を行なったが、アルコールの比誘電率が大きい程ケト型含有率が増加することが示された。しかし、濃度依存性は、メタノール溶媒系を除いては、いずれのアルコールでもあまり大きくない。

第3章は、アセチルアセトンと有機溶媒混合系の過剰容積について測定したものであるが、等モル溶液について $V^E$ を比べると1級アルコールのモル容積の増加とともに正に変位するが、この序列はアセチルアセトンとアルコールの分子間相互作用の程度を反映しているとして解釈できる。2-メチル-2-ブタノール系では他の系と異なり、かたよったS字型の $V^E$ 曲線が得られた。

第4章は、アセチルアセトンとアルコール系の蒸気圧測定に関する研究である。298.15 Kにおける蒸気圧より $G^E$ を求めたが、 $G^E$ はアルコール分子のアルキル基が短い程大きく正に変位することが示されたが、これはアセチルアセトンとの混合によりアルコール分子間の相互作用が阻害されるためと解釈した。

第5章は、アセチルアセトンとアルコール系の熱力学量の定量的解釈を試みたものである。現在一般に用いられている理論式をアルコールを含む極性溶媒系に適用することは原理的にできない。そこで、Scottの2液体モデルより出発して溶液内における非ランダムな混合を考慮することにより2成分系の $V^E$ に対する解析式を導いた。この式において導入された非ランダム因子 $\lambda_{ij}$ はWilson式のパラメーターと同等の物理的意味をもっているため、さらにWilson式より $G^E$ を見積ることができるようになる。このような方法の妥当性をいくつかの非理想系の $V^E$ および $G^E$ についての文献値について比較したところ、計算値と実測値はよく一致することが示された。そこで改めて本研究でとりあげている系についての第3章および第4章の結果と比較したところ、非ランダム因子の見積りに実験精度の制約はあるが、やはり、計算値と実測値はよい一致を示したとみなせる。

第6章においては、互変異性混合物であるアセチルアセトンとの有機溶媒との混合系を本来の3成分系として取り扱うために有効と考えられるいわゆる Unifac 式の適用を試みた。そのさい必要な官能基に固有の van der Waals 容積や外部接触面積を見積り、さらに官能基間の相互作用パラメーターを計算機によって求め、各化学種の活量係数を算出し、これを実測値と比較したところ、エノール型および有機溶媒成分について一致する結果が得られた。

第7章においては、本研究で得られた知見を要約してむすびとしたものである。

以上のように本論文は極性成分によって構成される溶液の過剰容積および過剰ギブズエネルギーなどの熱力学量の解析に有力な方法を示唆しており、分析化学はもとより、溶液化学に関連する諸分野の進歩に寄与するところ多大である。また、自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。

よって、加藤正直提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。