

# 解 説

## イオン液体の Hansen 溶解度パラメータの測定

堤 大輝, 縣 優介, 山本 秀樹

関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科

(受取日: 2021 年 10 月 13 日, 受理日: 2021 年 12 月 14 日)

### Measurement of Hansen Solubility Parameter of Ionic Liquids

Daiki Tsutsumi, Yusuke Agata, and Yamamoto Hideki

Kansai University, Faculty of Environmental and Urban Engineering,  
Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering

(Received Oct. 13, 2021; Accepted Dec. 14, 2021)

The Hansen solubility parameters (HSPs) of some ionic liquids with different combinations of cations and anions were measured and calculated. The Hansen solubility sphere method was used to calculate the HSPs of ionic liquids from experimental data on the solubility evaluation of the ionic liquids in some organic solvents. It was found that the double-sphere method rather than the general single-sphere method was suitable for this evaluation. For double-sphere analysis, the high polarity side sphere represents an ionic domain and the nonpolar side sphere represents a neutral domain. The value as the center of each sphere was assumed to be the HSP for each domain. The calculation results confirmed that the positions of the double-sphere in Hansen's 3D-diagram for the ionic liquid depended on the types of cation and anion.

Keywords: Ionic liquids, Hansen solubility parameter, Domain structure

#### 1. はじめに

近年, イオン液体<sup>1)</sup>と呼ばれる 100 °C以下で液体状態の塩が様々な分野において注目を集めている。イオン液体は, 高極性, 不揮発性, 難燃性および高いイオン導電性などの塩の特徴を有する液体でありながら融点が低く, 室温付近でも液状で存在する。これらの特徴を生かし二次電池,<sup>2)</sup> 電気二重層キャパシタ<sup>3)</sup> および抽出溶媒などに応用され始めている。また, イオン液体を構成するカチオン, アニオンの種類と組み合わせを変えることによって用途に適した物性を有するイオン液体を創製できるデザイン性も大きな魅力の1つである。

溶質が, 高分散や良好な溶解性を示すかどうかは溶媒との親和性に強く依存している。イオン液体を溶媒として利用する際, 溶質との親和性を評価また制御するための尺度となる物性値は極めて重要である。しかし, イオン液体における親和性の指標の報告はほとんどない。報告があるものに関しては, Hildebrand 溶解度パラメータ<sup>4,5)</sup> や Kamlet-Taft parameter<sup>6)</sup> が挙げられる。前者の Hildebrand 溶解度パラメータは, アルコールなどの極性溶媒などに関しても一括で相互作用を表現しているため同じ値を有していても異なる溶解性を示すなど問題点が多く存在している。後者の Kamlet-Taft parameter は, 現在最もイオン液体で用いられている極性を表す指標だが色素を用いて測定するためイオン液体間の評価は可能であるが, 溶質まで広げて考えることが困難である。そこで, 物質間の親和性を評価する指標として Hildebrand 溶解度パラメータを拡張した Hansen 溶解度パラメータ<sup>7)</sup> (以下 HSP) に着目した。HSP

は, 既にカーボン材料<sup>8)</sup> および有機半導体<sup>9)</sup> などで多く実績があるだけでなく, 屈折率, 誘電率および表面張力など多くの物性値との相関関係やグループ寄与法<sup>10)</sup> が報告されており, アプリケーションとしての拡張性が非常に高いと考えられる。イオン液体の分子設計をする際に, 算出された HSP から他の物性値を推算することも可能になると考えている。そのため, イオン液体の HSP を算出することができれば最適な溶媒設計だけではなく目的の物性を有するイオン液体の構造までを総合的に考えることが可能になる。

イオン液体は, 未だ不明確な部分が多く具体的な実用には至っていない。親和性の指標が構築されたならば, 多くの人が利用しやすくなり普及や利用拡大が期待できると考えている。この論文の第一目的は, イオン液体の HSP の算出方法の確立である。本研究では, 8 種類のイオン液体の HSP を Hansen solubility sphere 法を用いて算出した。算出された HSP を比較し, ドメイン構造をはじめカチオンとアニオンの組み合わせによる傾向を検討したので報告する。<sup>11)</sup>

#### 2. イオン液体におけるドメイン構造

イオン液体は, カチオンとアニオンから構成されている。カチオンは, Imidazolium 環, Pyridinium 環などのコア部分 (正電荷が局在) にアルキル鎖が結合した構造を持つ。近年の X 線解析<sup>12)</sup> や中性子回析の実験の結果から, このコア部分とアニオンからなるイオン性ドメインとアルキル鎖が集まった中性ドメインが Fig.1 のような高次構造 (ナノ構造) を形成すると提唱されている。<sup>13)</sup> イオン液体は単一成分液体であるにもかかわらず界面活性剤系のような

2つの性質を併せ持つ液体として考えることができる。ドメイン構造は、イオン液体の物性にも影響を及ぼしている。溶解現象において、溶質がイオン性ドメインに溶解するのか、あるいは中性ドメインに溶解するのも重要なポイントとなる。ドメイン構造を制御することが可能になればナノスケールでのデザインも可能になると考えられる。

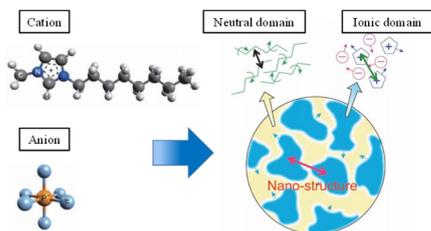


Fig.1 Schematic drawing of the hierarchical structure of the ionic liquid([OMIM][PF<sub>6</sub>]). (Color online).

### 3. Hansen 溶解度パラメータ (HSP)

親和性の指標として用いられる溶解度パラメータ  $\delta_i$  [(MPa)<sup>1/2</sup>]は物質の凝集エネルギー  $E$  [J]とモル体積  $V$  [cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>]から式(1)のように J. Hidebrand によって定義された。<sup>4)</sup>

$$\delta_i = (E/V)^{1/2} \quad (1)$$

Hansen は凝集エネルギー  $E$  [J]を London 分散力  $E_d$  [J], 双極子間力  $E_p$  [J]および水素結合力  $E_h$  [J]に分割することにより, Hidebrand の溶解度パラメータを 3 つに分割した。<sup>7)</sup>  $\delta_d$  [(MPa)<sup>1/2</sup>],  $\delta_p$  [(MPa)<sup>1/2</sup>],  $\delta_h$  [(MPa)<sup>1/2</sup>]それぞれの溶解度パラメータは式(4)のように表される。

$$E = E_d + E_p + E_h \quad (2)$$

$$\delta_i^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3)$$

$$\delta_d = (E_d/V)^{1/2}, \delta_p = (E_p/V)^{1/2}, \delta_h = (E_h/V)^{1/2} \quad (4)$$

ここで下付き添字  $d, p$  および  $h$  はそれぞれ溶解度パラメータの London 分散力項, 双極子間力項および水素結合力項である。また, 2成分間の親和性評価には式(5)で表される HSP の距離である  $R_a$  [(MPa)<sup>1/2</sup>]を用いる。

$$R_a = \{4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2\}^{1/2} \quad (5)$$

### 4. Hansen Solubility Sphere 法

Hansen Solubility Sphere 法<sup>8)</sup>は「似たものは似たものを溶かす」という HSP の基本的な原理に基づいている。溶解性など実際の現象に基づいた HSP の算出方法である。Hansen solubility sphere 法とは, 目的物質と HSP 既知の溶媒との親和性評価を行い良溶媒と貧溶媒に分ける。次に,  $\delta_d, \delta_p, \delta_h$  を軸とする 3次元グラフ上に溶媒をプロットし, 良溶媒の HSP が球の内側に, 貧溶媒の HSP が球の外側になる半径最小の球 (Hansen 球) を作成し, 球の中心を目的物質の HSP として算出する方法である。また, 球の半径は相互作用半径  $R_o$  [(MPa)<sup>1/2</sup>]と呼ばれる。Hansen solubility sphere 法を用いて作成した Hansen 球の例を Fig.2 に示す。

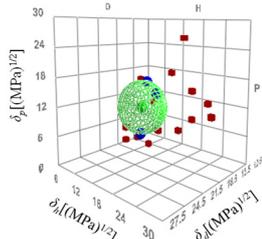


Fig.2 Example of Hansen solubility sphere. (Color online).

### 5. 実験方法

本研究で用いた東京化成工業株式会社製イオン液体の 8種類を以下に示す。

- 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride (以下[BMIM][Cl])
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bromide (以下[EMIM][Br])
- 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate (以下[EMIM][PF<sub>6</sub>])
- 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Trifluoromethanesulfonate (以下[BMMI][TfO])
- 1-Butyl-4-methylpyridinium Hexafluorophosphate (以下[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyrr][PF<sub>6</sub>])
- 1-Butylpyridinium Hexafluorophosphate (以下[C<sub>4</sub>pyrr][PF<sub>6</sub>])
- Tetrabutylammonium Hexafluorophosphate (以下[TBN][PF<sub>6</sub>])
- Tetrabutylphosphonium Hexafluorophosphate (以下[TBP][PF<sub>6</sub>])

窒素雰囲気下においてイオン液体 0.2 g に対して有機溶媒 2 mL を加えた。十分に攪拌した後, 24 時間静置し, 目視にて溶解を確認した。評価基準は溶解した溶媒を良溶媒, 不溶だった溶媒を貧溶媒として評価した。評価の様子を Fig.3 に示す。得られた溶解性の評価結果より Hansen Solubility Sphere 法を用いて HSP を算出した。

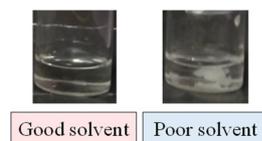


Fig.3 Evaluation criteria for solubility tests.

### 6. 溶解性試験の結果

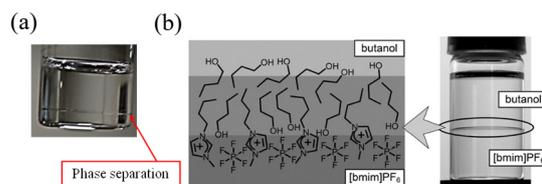
最終的な HSP の算出結果を示す前に, イオン液体の HSP 算出における表現の工夫を行ったので, [EMIM][PF<sub>6</sub>]の結果を用いて説明する。[EMIM][PF<sub>6</sub>]の溶解性実験の結果を Table 1 に示す。溶解性実験の結果から一般的な Hansen Solubility Sphere 法にて Hansen 球を作成すると Fig.4(a)に示す球が描かれる。Fig.4(a)について気になるのは, 良溶媒のプロット点が縦長な領域に存在し HSP の算出が困難な点である。3次元的に縦長という事は,  $\delta_p$  方向に広い分布が存在している事を示している。前述したように, イオン液体にはドメイン構造が存在している。極性に関する  $\delta_p$  の広い分布は, ドメイン構造におけるイオン性ドメイン (高極性) と中性ドメイン (非極性) が関係していると考えられる。以上を考慮すると HSP の値も 2 つ存在し Hansen 球は, 一般的な 1 球ではなく特殊な 2 球になると考えられる。更に, 2 球になると考える理由として, 界面活性剤の前例が挙げられる。界面活性剤は, 親水部と疎水部の 2 つの性質を持っていることで有名である。界面活性剤の HSP 算出においても Hansen Solubility Sphere 法では 2 球<sup>14)</sup> による表現を用いている。2 球による表現は HSPiP ソフトウェア (ver.5.3.06) における Advanced Sphere Fitting 機能を用いることで行った。例として Decanoic Acid の場合を, Fig.5 に示す。界面活性剤において Fig.5(a)に示した 1 球にて Hansen 球を作成すると,  $\delta_h$  方向に広い分布を示す。親水性に起因する  $\delta_h$  方向の広い分布は, 親水部と疎水部が影響していると考えられ, Fig.5(b)示した特殊な 2 球による表現が適用された。イオン液体においても, 同様の方法が適用可能だと考え, 2 球にて Hansen 球を作成し, その様子を Fig.4(b)に示す。Fig.4(a)のように, 1 球では算出精度に欠ける Hansen 球から Fig.4(b)のような

良好な Hansen 球が作成された。2 球に関して  $\delta_p$  が高い側 (高極性) をイオン性ドメイン, 低い側 (非極性) を中性ドメインとし, 球の中心をそれぞれのドメイン構造の HSP とした。2 球の考え方は今回実験に用いた全ての試料において適用可能であった。

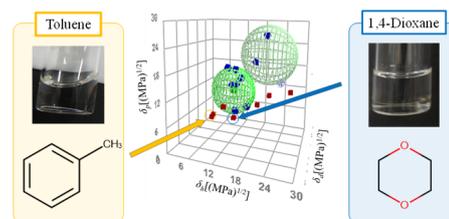
**Table 1** Experimental data on the solubility of [EMIM][PF<sub>6</sub>] in organic solvents.

Solvent	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	Score
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	1
Dimethyl Formamide	17.4	13.7	11.3	1
Aniline	20.1	5.8	11.2	1
Dimethyl Sulfoxide	18.4	16.4	10.2	1
N-Methyl Formamide	17.4	18.8	15.9	1
N,N-Dimethyl Acetamide	16.8	11.5	9.4	1
$\gamma$ -Butyrolactone	18.0	16.6	7.4	1
Formamide	17.2	26.2	19.0	1
Acetone	15.5	10.4	7.0	0
Ethanolamine	17.0	15.5	21.0	0
Benzyl Alcohol	18.4	6.3	13.7	0
1-Butanol	16.0	5.7	15.8	0
Ethylene Glycol	17.0	11.0	26.0	0
1,1,2,2-Tetrabromoethane	21.0	7.0	8.2	0
Toluene	18.0	1.4	2.0	0
Hexane	14.9	0.0	0.0	0
Ethanol	15.8	8.8	19.4	0
Methanol	14.7	12.3	22.3	0

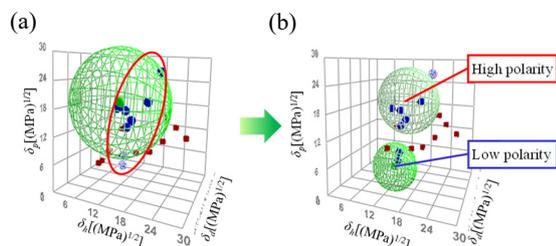
や  $R_o$  が実際の現象に即していることが証明されイオン液体において 2 球表現することが適していると考えられる。



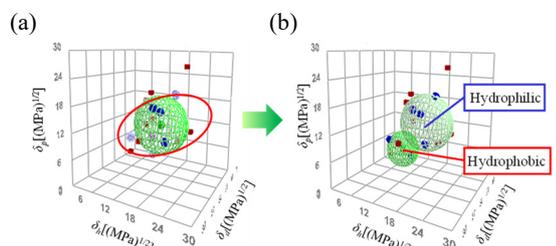
**Fig.6** Non-polar interfacial layer model (e.g. n-Butanol and [BMIM][PF<sub>6</sub>]).



**Fig.7** Hansen solubility sphere of [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][PF<sub>6</sub>]. (Color online).



**Fig.4** Hansen solubility spheres of ionic liquid (e.g. [EMIM][PF<sub>6</sub>]). (Color online).



**Fig.5** Hansen solubility spheres of surfactant (e.g. Decanoic Acid). (Color online).

### 7. イオン液体の相分離

いくつかの溶解性実験において, 不溶と評価した溶媒の中には相分離が確認されたものも存在した。相分離の例を **Fig.6(a)** に示す。**Fig.6(a)** のような現象は界面活性剤などでは身近な現象である。同様の事がイオン液体でも生じることが報告されており, **Fig.6(b)** に示す相分離モデル<sup>15)</sup> が提唱されている。相分離の原因は, 極性配向である。カチオンのアルキル鎖に, 有機溶媒のアルキル鎖などの非極性部分が配向したためである。界面活性剤でも見られる上記の現象は, ドメイン構造を示唆するものでもあり 2 球表現の根拠にも繋がると考えている。その理由として, 非極性部分が配向するということは主にアルキル鎖が集合した中性ドメインの周囲で相分離が起きているのではないかと推測した。例として [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>pyr][PF<sub>6</sub>] の結果を **Fig.7** に示す。実験結果を振り返ると, 推測通り 3 次元グラフ上における中性ドメインの Hansen 球の周囲の溶媒が相分離を起こしていた。結果より, 中性ドメインの Hansen 球の HSP

### 8. イオン液体の HSP 測定結果

溶解性実験の結果から Hansen Solubility Sphere 法を用いて 2 球として算出した 8 種類のイオン液体のドメインごとの HSP を **Table 2** に示す。全てのイオン液体において, イオン性ドメインと中性ドメインの HSP が算出され組み合わせによって数値が変化することが確認された。また, カチオン, アニオンの組み合わせによる大枠の傾向が確認された。実験には Imidazolium, Pyridinium, Ammonium および Phosphonium 系のカチオン 4 種に様々なアニオンが結合しているイオン液体を用いた。今回の最大の発見である 2 球表現において, カチオンとアニオンの組み合わせと球の位置関係に傾向が確認された。試料の数がまだ少ないので今後イレギュラーが確認される可能性はあるが, 現状では **Fig.8** の 4 パターンに分けることが可能だと考える。① Imidazolium 系+ハロゲン系, ② Imidazolium 系+その他アニオン, ③ Pyridinium 系+アニオン, ④ Ammonium または Phosphonium 系+アニオンの 4 種である。主に, カチオンのコア構造に依存しているのが確認できる。Imidazolium 系において 2 パターン存在しているのは, アニオン分子の大きさが原因だと考えられる。Cl や Br などのハロゲン単体に対して, PF<sub>6</sub> や TfO の方が構造サイズは大きい。構造の大きさによって, 各ドメイン構造の形態は異なると思われる。そのため, 隣り合うドメインからの影響の受けやすさなども異なってくるため差が生まれたのではないかと考える。

また, 実際に利用することを考えると一般的には HSP は 1 つの物質に 1 つである。今回のように 2 つ値が存在する場合には, どのようにして利用するのかを「イオン液体に溶質を溶解させたい場合」を例にして説明する。まず, ただ単にイオン液体に溶解させたい場合を考える。その際には, 2 つの Hansen 球の内側になる HSP を有する溶質を用いれば溶解させることが可能である。つまり, どちらかの HSP との  $R_a$  が小さければ良い。次に, 特殊な使い方として一方のドメインにのみ溶解させたい場合では, 目的のドメイン構造の HSP との  $R_a$  が小さく, もう一方の HSP との  $R_a$  は大きいほど好ましいと考えられる。どうしても 1 つの値として取り扱いたい場合は, 2 つの HSP の中点の値を用いるという考え方も存在する。しかし, **Fig.4** の [EMIM][PF<sub>6</sub>] の Hansen 球のように 2 つの球の間に貧溶媒が存在する場合も

ある。そのため、仮に 1 つの値として考えたい場合には球の体積を考慮した中点を用いるべきだと考える。中点の HSP は以下に示す式を用いて算出した。

$$a = R_{O1}/(R_{O1}+R_{O2}) \quad (6)$$

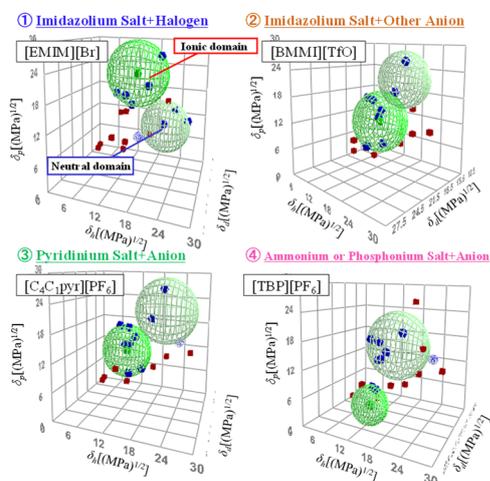
$$b = R_{O1}/(R_{O1}+R_{O2}) \quad (7)$$

$$\delta_i(\text{Modify Midpoint}) = a\delta_{i1} + b\delta_{i2} \quad (8)$$

つまり、相互作用半径  $R_o$  を考慮すれば単純な中点ではなく、イオン性ドメインと中性ドメインそれぞれが全体に及ぼす影響力まで考えた数値 (Modify Midpoint) を得ることができる。

**Table 2** Midpoint of HSP by domain structure in consideration of  $R_o$ .

Ionic liquid	Pattern	$\delta_d$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_p$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$\delta_h$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]	$R_o$ [(MPa) <sup>1/2</sup> ]
[BMIM][Cl]	Ionic	18.7	22.8	14.8	7.8
	Neutral	15.7	10.6	17.9	6.1
	Modify Midpoint	17.4	17.4	16.2	-
[EMIM][Br]	Ionic	17.1	20.8	12.6	8.3
	Neutral	17.2	8.0	22.5	6.5
	Modify Midpoint	17.1	15.2	16.9	-
[EMIM][PF <sub>6</sub> ]	Ionic	17.2	19.0	12.1	8.9
	Neutral	19.1	2.7	9.7	6.4
	Modify Midpoint	18.0	12.2	11.1	-
[BMMI][TfO]	Ionic	17.1	22.0	18.6	7.7
	Neutral	17.7	11.1	11.4	8.0
	Modify Midpoint	17.4	16.4	14.9	-
[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr][PF <sub>6</sub> ]	Ionic	15.8	20.0	19.8	8.2
	Neutral	17.8	10.6	10.3	7.5
	Modify Midpoint	16.8	15.5	15.3	-
[C <sub>4</sub> pyr][PF <sub>6</sub> ]	Ionic	16.7	21.6	12.7	8.5
	Neutral	17.2	8.1	9.0	7.8
	Modify Midpoint	16.9	15.1	10.9	-
[TBN][PF <sub>6</sub> ]	Ionic	17.2	14.8	9.9	7.5
	Neutral	20.7	2.2	11.6	4.6
	Modify Midpoint	18.5	10.0	10.5	-
[TBP][PF <sub>6</sub> ]	Ionic	15.3	14.9	12.9	9.4
	Neutral	20.8	2.4	10.2	3.8
	Modify Midpoint	16.9	11.3	12.1	-



**Fig.8** Double-spheres of position relations (①~④). (Color online).

## 9. 総括

イオン液体は、これまで両親媒性やイオン性物質特有の挙動から HSP を算出することが困難であった。しかし、本研究ではイオン液体の Hansen 溶解度パラメータを、Hansen solubility sphere 法における 2 球を用いることによって算出することに成功した。更に、ただ算出するだけでなくドメイン構造という重要な考え方を内包した結果を得ることもできた。HSP 算出における Hansen solubility sphere 法での 2 球の位置関係 (各ドメインの HSP) の大枠の傾向は、基本骨格や構造の大きさに影響していると判明した。勿論、ア

ニオンの変化によって細かい HSP の変化も確認した。

イオン液体の HSP を用いることで溶媒として使用する際の溶質を溶解させることができるのかなどを推測することが可能になると考えられる。更に、ただ溶解や分散させるのではなくドメイン構造ごとの HSP を用いることによって、一方のドメインにのみ溶解させるなどナノスケールでの制御も可能になると考えている。

## 文献

- 1) J. S. Wilkes and M. J. Zawarotko, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **13**, 965-967 (1992).
- 2) R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.* **141**, L73 (1994).
- 3) V. R. Koch, L. A. Dominey, C. Nanjundiah, and M. J. Ondrechen, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 798 (1996).
- 4) J. Hildebrand *et al.*, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd Edition (1950).
- 5) Piyarat Weerachanchai *et al.*, *Chemical Engineering Journal.* **213**, 356-362 (2012).
- 6) M. J. Kamlet, J.-S. M. Abboud, M. H. Abraham, and R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **48**, 2877 (1983).
- 7) C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters A User's Handbook Second Edition* (2007).
- 8) C. M. Hansen *et al.*, *Carbon* **42**, 1591-1597 (2004).
- 9) F. Machui *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.* **212**, 2159-2165 (2011).
- 10) D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, *Properties of Polymers: Their Estimation and Correlation with Chemical Structure*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam (1976).
- 11) Y. Agata and H. Yamamoto, *Chemical physics* **513**, 165-173 (2018).
- 12) H. Katayanagi, H. Hayashi, H. Hamaguchi, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **392**, 460 (2004).
- 13) O. Yamamuro, T. Yamada, M. Kofu, M. Nakakoshi, and M. Nagao, *J. Chem. Phys.* **135**, 054508 (2011).
- 14) S. Abbott, C. M. Hansen, and H. Yamamoto, *Hansen Solubility Parameters in Practice Complete with eBook, software and data 5th Edition*, 2015.
- 15) T. Iwahashi, Y. Sakai, K. Kanai, D. Kim, and Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 12943 (2010).



堤 大輝  
Daiki Tsutsumi  
E-mail: k676321@kansai-u.ac.jp



縣 優介  
Yusuke Agata  
E-mail: k009326@kansai-u.ac.jp



山本 秀樹  
Hideki Yamamoto  
E-mail: yhideki@kansai-u.ac.jp