

特集「溶液の熱力学の新潮流」にあたって

恒例となりました「熱測定」誌1号での特集、その巻の編集委員長にお任せいただけるとのことでしたので、本誌の新たな50年の第一歩となる記念すべき第51巻は神崎（鹿児島大学）が「溶液の熱力学の新潮流」と題して企画いたしました。溶液化学もまた、熱測定が重要な役割を持つ分野ですが、最近では本会で液相を主たる対象として研究されている方があまり多くないように思いますので、ここで少し趣旨について紹介させていただきます。

溶液・液体の化学の幕開けは、精密な熱測定からでした。当初、溶液は「液体」を調べるための位置づけでもあったようです。2つの液体を混合し、過剰熱力学量を測定することで、混合前の状態、すなわち液体の状態を窺い知ろうというわけです。結果として、液体よりも、むしろ複雑な系である溶液の知見が、先行して蓄積されました。一方、化学反応の「反応場」として、溶媒が大きな役割を果たしていることが明らかになり、通常の「溶液」、つまり溶質と溶媒が明確に分かれているような系（片方の成分が液体である必要がない）に拡張されるようになりました。最初に興味の対象となった溶媒は水でしたが、分子性液体（いわゆる有機溶媒や非水溶媒）や溶融塩は早くから利用されてきましたし、最近ではイオン液体や深共融溶媒が新たな枠組みの液相として注目を集めています。地球上のほとんどの化学反応は、何らかの溶液中で起こっていますから、適切に反応を進めるような溶媒を選択したり、あるいは溶媒の特性をうまく利用したりすることが、生体内であっても化学工業的な場面でも、目的とする化学反応を制御する第一歩となります。

幾何学的な情報は、X線回折をはじめとする分光学的手法の発展によりもたらされました。巨視的には等方的である液体は、X線回折による構造解析と相性が悪いですが、コンピュータによる回折像の解析や、近年では計算機シミュレーションとの融合などにより、液体中に生成している構造性が明らかになってきました。X線の高輝度・高エネルギー化に加え、粒子線回折、XAFS、NMR、振動分光法などの発展に伴い空間分解能は増し、液体や溶媒には個性があつて、決して「ある誘電率の物質に塗りつぶされた」状態ではないことが分かってきました。さらに、高速なパルス発生機など光学機器の高度化によって、ダイナミクスまで含めた情報を得られるようになってきています。一方、エネルギーを直接捉えることのできる熱測定もまた、これらと相補的な情報を与える研究分野として、重要性が高まっています。

このように、熱測定と歴史的背景を共有してきた溶液の化学ですが、現在の最新の研究をご紹介します。今号では4名の先生方にご寄稿をお願いしました。必ずしも「熱測定」そのものを主眼として研究されている方ばかりではありませんが、「熱測定」にとらわれずにご執筆いただくようお願いしました。結果として、本誌読者に大いに資する記事をいただくことができました。ここで少しずつ紹介させていただきます。

千葉大学の城田先生は、ヨウ素を含む深共融（共晶）溶媒に関してご執筆いただきました。深共融溶媒は、現在最も注目されている液相と言って良いでしょう。一般的には、室温で固体の2成分が融点降下によって融点が低下し、室温で液体となるような現象（を示す物質）です。共融そのものは普遍的ですが、2003年に塩化コリンと尿素の1:2混合物（融点は12℃と言われています）が見出されたことが契機となって注目されるようになったのは、記事中の通りです。本記事の深共融溶媒は、ヨウ素とヨウ化物塩の混合であるのが極めてユニークで、というも、この組み合わせは任意の重合度のポリヨウ化物イオン（ I_n^- ）を生成します。このことを理由として、高い伝導性にとても明快な説明がなされています。興味深いイオン伝導機構が提案されていますので、ぜひご覧ください。次の記事も深共融溶媒について、こちらは佐賀大学の梅木辰也先生にお願いしました。この記事では比較的オーソドックスなタイプの深共融溶媒が扱われており、生体適合性などの機能を比較的容易に付与できる特性を生かすため、分子構造と共融点、粘度と液体構造の関係を丁寧に追跡していらっしゃいます。深共融溶媒は、2成分間に“適度な”相互作用があるときに、共融点が各成分の融点よりもとりわけ低い（深い）と言われており、一見それらしい説明のように思われますが、この結果を見ると、そう単純ではないことが分かります。

現代において、溶液化学が最も求められている分野の1つに電池の電解液があります。東京理科大学の渡辺先生からは、いくつかの新機軸の電解液、特に分子とイオンがある程度共存するような溶液中で、主に電気化学的手法を用いて、電気伝導メカニズムを調べた結果を紹介いただきました。ここでもイオンの“適度な”相互作用が鍵となっているようです。官能基1つで性能が大きく変わる世界ですから、このような知見の積み重ねが重要となってきます。最後は、産総研の金崎先生に、尿素添加による疎水的な分子（ここでは色素）の可溶性について、Kirkwood-Buff積分理論をもとに、そのメカニズムを解明した結果を解説いただきました。誘電率のようなマクロなパラメータの変化でなく、かといって溶質-溶媒相互作用を露わに扱うでもなしに、溶媒の作用の変化を捉えるのは、この分野の統計熱力学の真骨頂と言えるでしょう。

以上4編、会員でないにもかかわらず、ご多忙の中、本特集にご寄稿いただきました先生方に、厚くお礼申し上げます。加えて今号では、(元)近畿大学の木村先生による「溶液熱化学へのいざない」その1を掲載することができました。「新潮流」カテゴリには入らないかもしれないにせよ、この特集号で溶液の熱力学の原点を掲載できることは意義深く思います。溶液の化学は、かなり広範な物理化学を含む一方で、必要な部分を「いいところ取り」して成り立っているようなところがあるため、全貌の把握が難しい面があります。本シリーズで、余すところなく解説していただけることを期待しています。

(鹿児島大学 「熱測定」編集委員長 神崎 亮)