

## イオンと溶媒の相互作用に関する研究Ⅱ. 単独イオンの溶媒間移行自由エネルギー

坂 本 一 光\*

Ikko SAKAMOTO

Studies on Ion-Solvent Interactions II.  
Free Energies of Transfer of Single Ions

### 1. はじめに

イオン—溶媒間相互作用，すなわち，イオンの溶媒和現象は溶媒の酸塩基的性質と密接に関連している。したがって，前報<sup>1)</sup>でも述べたように，電解質のイオン会合平衡や酸塩基電離平衡などを与える溶媒の影響には著しいものがある。このようなイオン—溶媒間相互作用の溶媒による差異を定量的に解明することは，たとえば異なる溶媒中に等しい濃度で存在する個々の溶質の反応性の違いを明らかにすることであり，またそのことによって種々の化学反応に対する溶媒効果を定量的に説明したり，あるいは予測しようということである。異なる溶媒中でのイオンの溶媒和エネルギーを比較するとき，イオンの溶媒間移行自由エネルギーという尺度が使われる。これは，酸塩基，酸化還元，イオン会合，錯形成および有機合成反応などの基礎から応用までを含む広範な分野で，今日まで急速に発展してきた非水溶液の化学を統一的に理解するうえで非常に重要な視点を与えるものである。本報では，1970～80年代にかけて大きく進展した<sup>2)~10)</sup>イオンの溶媒間移行自由エネルギーに関する研究について概説する。

### 2. 溶媒間移行自由エネルギーとは何か

溶質  $i$  (ここではイオンについてのみ考える) の濃度  $m_i$  における水 (W) および非水溶媒 (S) 中の化学ポテンシャル  $\mu_i(W)$ ,  $\mu_i(S)$  は，

$$\mu_i(W) = \mu_i^{\circ}(W) + RT \ln a_i(W)$$

$$= \mu_i^{\circ}(W) + RT \ln m_i \gamma_i(W) \quad (1)$$

$$\mu_i(S) = \mu_i^{\circ}(S) + RT \ln a_i(S)$$

$$= \mu_i^{\circ}(S) + RT \ln m_i \gamma_i(S) \quad (2)$$

で表される。ここで， $\mu_i^{\circ}$  は標準化学ポテンシャル， $a_i$  は活量， $\gamma_i$  は活量係数であり，( ) 内の W および S はそれぞれの溶媒中における値であることを示す。R は気体定数，T は絶対温度である。 $\mu_i^{\circ}$  は， $a_i=1$  の状態，すなわち溶質  $i$  が  $m_i=1$  でしかも無限希釈された状態 (標準状態) にあるという仮想溶液中の化学ポテンシャルである。 $m_i \rightarrow 0$  のとき， $\gamma_i \rightarrow 1$  とする。また， $\mu_i^{\circ}$  および  $\mu_i$  は，気相中の  $i$  の化学ポテンシャル  $\mu_i^{\circ}(g) \equiv 0$  を基準とすれば，標準状態および実際の濃度における  $i$  の溶媒和エネルギーを表している。さらに， $\gamma_i(W)$  と  $\gamma_i(S)$  は， $i$  が W および S 中でそれぞれ無限希釈されたときに共に 1 となるが， $\gamma_i$  には  $i-W$ ,  $i-S$  間の相互作用が反映しているので，同じ濃度であっても  $\gamma_i(W)$  と  $\gamma_i(S)$  の値は等しくない。(ただし，誘電率が極端に低い溶媒を除けば，等濃度希薄溶液中では  $\gamma_i(W) \approx \gamma_i(S)$  と近似できることが多い。)

さて，取り扱う溶媒が異なるとき，それぞれの溶媒中における  $i$  の活量または化学ポテンシャルを互いに直接比較することができないという問題に我々は直面する。すなわち，(1)・(2)式において， $\mu_i^{\circ}(W) \approx \mu_i^{\circ}(S)$  であるときに， $a_i(W)$  と  $a_i(S)$  を比較しても  $\mu_i(W)$  と  $\mu_i(S)$  を比較したことにはならないということである。これは，同一の溶媒中でさえあれば， $\mu_i^{\circ}$  は一定値であるから値そのものを知らなくても， $a_i$  の変化を知る (推定することによって  $\mu_i$  の変化を知ることができる事と対照的である。

ここで，(2)式を次のように変形して， $\mu_i(S)$  を  $\mu_i^{\circ}(W)$  を基準にして表してみよう。

\* 島根大学教育学部理科教育研究室

$$\begin{aligned} \mu_i(S) &= \mu_i^0(W) + RT \ln a_i(S) \\ &+ \{\mu_i^0(S) - \mu_i^0(W)\} \end{aligned} \quad (3)$$

右辺第3項は、標準状態にある溶質  $i$  の  $W$  中および  $S$  中の溶媒和エネルギーの差である。これを、 $W$  を基準溶媒とする  $i$  の溶媒間移行自由エネルギー (free energies of transfer of  $i$  from  $W$  to  $S$ ) とよび、 $\Delta G_{tr}^0(i:W \rightarrow S)$  で表す。

$$\begin{aligned} \Delta G_{tr}^0(i:W \rightarrow S) &\equiv \mu_i^0(S) - \mu_i^0(W) \\ &\equiv RT \ln \gamma_i(W \rightarrow S) \end{aligned} \quad (4)$$

(4)式のように、溶媒間移行活量係数 (transfer activity coefficient)  $\gamma_i(W \rightarrow S)$  を定義すれば、(2)式はさらに、

$$\begin{aligned} \mu_i^0(S) &= \mu_i^0(W) + RT \ln a_i(S) \gamma_i(W \rightarrow S) \\ &= \mu_i^0(W) + RT \ln m_i \gamma_i(S) \gamma_i(W \rightarrow S) \end{aligned} \quad (5)$$

(1)式と(5)式は基準となる標準状態が同じであるから、直接比較することができる。すなわち、 $a_i(W) = m_i \gamma_i(W)$  と  $a_i(S) \gamma_i(W \rightarrow S) = m_i \gamma_i(S) \gamma_i(W \rightarrow S)$  を比較することは、 $\mu_i(W)$  と  $\mu_i(S)$  を比較することに対応する。(4)式から明らかなように、 $i$  が  $W$  中よりも  $S$  中でより強く溶媒和され安定化されていれば、 $\mu_i^0(S) < \mu_i^0(W)$  だから、 $\Delta G_{tr}^0(i:W \rightarrow S) < 0$ 、したがって、 $\gamma_i(W \rightarrow S) < 1$  となる。このような場合、 $i$  が  $W$  中および  $S$  中で等しい化学ポテンシャルを有するための濃度は、 $W$  中よりも  $S$  中での方が大きいということになる ( $\gamma_i(W) \approx \gamma_i(S)$  のとき)。

### 3. 溶媒間移行自由エネルギーの求め方

溶媒間移行自由エネルギー  $\Delta G_{tr}^0(i)$  は、異なる溶媒中の溶媒和エネルギーを定量的に直接比較するための尺度である。しかし、単独イオンの  $\mu_i^0$  および  $a_i$  を我々はいかなる系においても、厳密に熱力学的に知ることはできないので、 $\Delta G_{tr}^0(i)$  を求める際にも何らかの仮定が必要となる。この仮定は、熱力学的な意味をもたないので、extra-thermodynamic assumption とよばれている。以下、 $\Delta G_{tr}^0(i)$  を見積るための代表的な方法を幾つか述べる。

#### 3.1 基準電解質を用いる方法

対称性がよくて電荷が局在せず、しかもイオン半径の大きい陽イオンと陰イオンからなる電解質  $MX$  の溶解度積  $K_{sp}$  を測定し、

$$\begin{aligned} \Delta G_{tr}^0(M^+:W \rightarrow S) &= \Delta G_{tr}^0(X^-:W \rightarrow S) \\ &= \frac{1}{2} \Delta G_{tr}^0(MX:W \rightarrow S) \end{aligned} \quad (6)$$

とする方法である。電解質  $MX$  の溶媒  $S$  への溶解に対して、たとえば図1のような Born-Haber cycle を考えると、各過程における自由エネルギー変化  $\Delta G^0$  の間には次の関係が成立する。I および II の過程は溶媒に依存せず、電解質に固有のものであるから、 $\Delta G^0$  の内訳を省略した。

$$\left. \begin{aligned} \Delta G^0(\text{IV}) &= \Delta G^0(\text{I}) + \Delta G^0(\text{II}) + \Delta G^0(\text{III}) \\ \Delta G^0(\text{III}) &= \{\mu_{M^+}^0(S) + \mu_{X^-}^0(S)\} - \{\mu_{M^+}^0(g) + \mu_{X^-}^0(g)\} \\ \Delta G^0(\text{IV}) &\equiv \Delta G_{MX}^0(S) = -RT \ln K_{sp}(S) \end{aligned} \right\} (7)$$

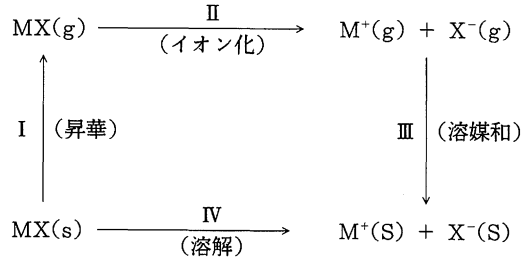


図1. 電解質  $MX$  の溶媒  $S$  への溶解に対する Born-Haber サイクル

したがって、溶媒  $S$  および  $W$  中の  $MX$  の  $K_{sp}$  を比較すると次のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{tr}^0(MX:W \rightarrow S) &= \Delta G_{MX}^0(S) - \Delta G_{MX}^0(W) = RT \ln \frac{K_{sp}(W)}{K_{sp}(S)} \\ &= \{\mu_{M^+}^0(S) + \mu_{X^-}^0(S)\} - \{\mu_{M^+}^0(W) + \mu_{X^-}^0(W)\} \\ &= \{\mu_{M^+}^0(S) - \mu_{M^+}^0(W)\} + \{\mu_{X^-}^0(S) - \mu_{X^-}^0(W)\} \\ &= \Delta G_{tr}^0(M^+:W \rightarrow S) + \Delta G_{tr}^0(X^-:W \rightarrow S) \end{aligned} \quad (8)$$

また、 $\Delta G_{tr}^0(i:W \rightarrow S)$  と  $\gamma_i(W \rightarrow S)$  に関する(4)式より、

$$\frac{K_{sp}(W)}{K_{sp}(S)} = \gamma_{M^+}(W \rightarrow S) \gamma_{X^-}(W \rightarrow S) \quad (9)$$

溶媒が変化したときに陽イオンおよび陰イオンが受ける溶媒和エネルギーの変化が等しいと仮定される基準電解質として、テトラフェニルホウ酸テトラフェニルアルソニウム  $\text{Ph}_4\text{A}_s\text{BPh}_4$  がよく用いられる<sup>11)</sup>。陽イオンまたは陰イオンを変えて各種電解質の  $K_{sp}$  を測定すれば、個々のイオンに対する  $\Delta G_{tr}^0(i)$  を求めることができる。

#### 3.2 電位基準法

水溶液系の電位基準としては、周知のように、その電

位があらゆる温度で 0 V と約束された標準水素電極が用いられる。本法は、溶媒が異なってもその標準電位が事実上一定であるとみなせるような電極反応系を電位基準として利用する方法である。基準電極反応系として、これまでに  $R_{\text{t}}^{\dagger}/R_{\text{b}}(\text{Hg})$  系<sup>12)</sup>, ferricinium/ferrocene ( $F_{\text{t}}^{\dagger}/F_{\text{c}}$ ) 系<sup>13)</sup>, bis(biphenyl)chromium(I)/bis(biphenyl)chromium(O) 系<sup>14)</sup>, tris(2, 2'-bipyridine)iron(I)/tris(2, 2'-bipyridine)iron(O) 系<sup>15)</sup>, さらに9, 10-ジフェニルアントラセンのような芳香族炭化水素 (R) を利用する  $R^{+}/R^{-}$  系<sup>16, 17)</sup> など多数提案されている。このうち、 $R_{\text{t}}^{\dagger}/R_{\text{b}}(\text{Hg})$  系では、比較的大きいイオン半径をもつ  $R_{\text{t}}^{\dagger}$  イオンの溶媒和エネルギーが、溶媒によらず一定であることが仮定されている。その他の系では、酸化体と還元体の溶媒和エネルギーの差がすべての溶媒中で一定であるとみなされている。溶媒が変わったときに酸化体と還元体のうける溶媒和エネルギーの変化が相等しいというこの仮定は、酸化体を陽イオン、還元体を陰イオンと読み変えれば、基準電解質法に用いた仮定と同等のものである。

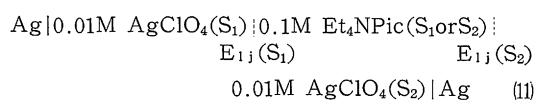
この方法は、ポーラログラフイーなどのボルタンメトリーにおいて有用である。いま、金属イオン  $M^{n+}$  の  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(M^{n+}: S_1 \rightarrow S_2)$  について考えてみよう。 $S_1$  および  $S_2$  中において、 $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M(\text{Hg})$  の電極反応に対するポーラログラフ半波電位  $E_{1/2}(M^{n+}: S_1)$  と  $E_{1/2}(M^{n+}: S_2)$ , および上述の基準電極反応系、たとえば  $F_{\text{c}}^{\dagger}/F_{\text{c}}$  系の半波電位  $E_{1/2}(F_{\text{c}}^{\dagger}/F_{\text{c}}: S_1)$  と  $E_{1/2}(F_{\text{c}}^{\dagger}/F_{\text{c}}: S_2)$  を測定する。このとき実際に使用する基準電極は、水溶液中ならば飽和カロメル電極 (SCE), 非水溶媒 S 中では  $\text{Ag}^+(\text{S})/\text{Ag}$  電極などである<sup>18)</sup>。電極反応過程が可逆であれば、ポーラログラフ半波電位はそれぞれの電極反応の標準電位と近似的に一致する。 $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(M^{n+}: S_1 \rightarrow S_2)$  は次のようになる。

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(M^{n+}: S_1 \rightarrow S_2) = nF \{ \{ E_{1/2}(M^{n+}: S_2) - E_{1/2}(F_{\text{c}}^{\dagger}/F_{\text{c}}: S_2) \} - \{ E_{1/2}(M^{n+}: S_1) - E_{1/2}(F_{\text{c}}^{\dagger}/F_{\text{c}}: S_1) \} \} \quad (10)$$

電位基準法はボルタンメトリーにおいて非常に簡便で有効な方法である。すでに報告済の多数のデータとの比較を容易にするため、 $F_{\text{c}}^{\dagger}/F_{\text{c}}$  系または bis(biphenyl)chromium(I)/bis(biphenyl)chromium(O) 系を電位基準とすることが推奨されている<sup>19)</sup>。これら2つの電位基準系は20種類以上の溶媒中でほぼ等価であることが確かめられている。

### 3.3 液間電位差を無視する方法

溶媒と電解質の種類および濃度などが異なる液-液界面には液間電位差が存在し、しかもその値を予測することは困難である。したがって、同一の基準電極を用いた測定であっても、異なる溶媒系で求めた標準電位やポーラログラフ半波電位を直接に比較することはできない。これを解決する1つの方法が電位基準法であった。もう1つの方法は、以下に述べる液間電位差を無視する方法である。本法は、古くは1927年に Bjerrum ら<sup>20)</sup> によって水からエタノール-水混合溶媒系への  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{H}^+)$  を求める際に適用されたが、近年、Parker ら<sup>21)</sup> が次の電池の起電力  $\Delta E$  を15種類の溶媒の組合せに対して測定し  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{Ag}^+)$  を見積ったことから注目を集めた。



$$\begin{aligned} \Delta E &= \{ E(S_2) + E_{1j}(S_2) \} - \{ E(S_1) + E_{1j}(S_1) \} \\ &= \{ E^{\circ}(S_2) - E^{\circ}(S_1) \} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(S_2)}{a_{\text{Ag}^+}(S_1)} \\ &\quad + \{ E_{1j}(S_2) - E_{1j}(S_1) \} \quad (12) \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{Ag}^+: S_1 \rightarrow S_2) = F \{ E^{\circ}(S_2) - E^{\circ}(S_1) \} \quad (13)$$

ただし、溶媒  $S_1$  および  $S_2$  中の  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  半電池の電極電位を  $E(S_1)$  および  $E(S_2)$ , その標準電位を  $E^{\circ}(S_1)$  および  $E^{\circ}(S_2)$ , 0.1 M ピクリン酸テトラエチルアンモニウム ( $\text{Et}_4\text{NPic}$ ) 塩橋の両端における液間電位差を  $E_{1j}(S_1)$  および  $E_{1j}(S_2)$  ——ただし、0.01 M  $\text{AgClO}_4$  溶液相の 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NPic}$  溶液相に対する電位——とする。

さて、 $\text{Ag}^+$  イオンの  $S_1$  および  $S_2$  中における活量を Davies 式<sup>22)</sup> による活量係数を使って計算し次のように  $\Delta E_{\text{cor.}}$  を求める。 $(S_1$  および  $S_2$  中の  $\text{Ag}^+$  イオンの濃度が等しい希薄溶液を使用するので、通常、 $\Delta E_{\text{cor.}} \approx \Delta E$  としてよい。)

$$\Delta E_{\text{cor.}} = \Delta E - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}(S_2)}{a_{\text{Ag}^+}(S_1)} \quad (14)$$

(13)式中の  $E^{\circ}(S_2) - E^{\circ}(S_1)$  の代りに  $\Delta E_{\text{cor.}}$  を用いて  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{Ag}^+: S_1 \rightarrow S_2)$  を計算したところ、基準電解質法や電位基準法などで求めた値と非常によく一致する結果が得られた。すなわち、 $E_{1j}(S_2) - E_{1j}(S_1) \approx 0$  ということが明らかとなったのである。Parker らは、 $S_1$  と  $S_2$  の多様な組合せごとに  $E_{1j}(S_2)$  と  $E_{1j}(S_1)$  とがある大きさの値をもちながら常に相殺し合っていると考えるよりは、0.1 M  $\text{Et}_4\text{NPic}$  塩橋の両端における液間電位差そのものが無視するほどに小さい ( $\pm 20\text{mV}$  以内: この液間電位差を無視するとき、1価イオンの溶媒和エネルギーに換算すれば、およそ  $\pm 0.5\text{kcal mol}^{-1}$  程度の誤差が生じることになる) と考えた方が合理的だとしてい

る。その根拠として、多くの溶媒中で  $\text{Et}_4\text{N}^+$  と  $\text{Pic}^-$  イオンのモル伝導率がほぼ等しいことがあげられる。

本法は、測定の簡便さと精度の点で極めて有利であり、他の方法では測定困難な  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(M^{2+})$  の見積りなどへの応用例<sup>23,24)</sup>もある。ただし、 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$  は水に難溶性であること、 $\text{Pic}^-$  イオンは還元されやすいこと、疎プロトン性溶媒中ではピクリン酸および金属塩が弱酸、弱電解質であることなどの問題点もあるので、試料溶液の性質と測定目的によって、 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$  塩橋との液絡法に注意が必要である。

### 3.4 修正 Born 式を用いる方法

溶媒 S 中におけるイオン i の溶媒和エネルギーは、イオン-溶媒間の静電的な相互作用に基づく部分  $\Delta G_{\text{e},1}^{\circ}(i:S)$  と、それ以外のイオン-溶媒間相互作用の寄与による部分  $\Delta G_{\text{e},\text{out}}^{\circ}(i:S)$  とに分けられる<sup>25)</sup>。

$$\mu_i^{\circ}(S) - \mu_i^{\circ}(g) = \Delta G_{\text{e},1}^{\circ}(i:S) + \Delta G_{\text{e},\text{out}}^{\circ}(i:S) \quad (15)$$

右辺第一項は、イオン i を気相中から誘電率  $D_s$  の均質な連続媒体とみなせる溶媒 S へ移す仕事量であり、Born 式で表される。

$$\Delta G_{\text{e},1}^{\circ}(i:S) = -\frac{Nz_i^2e^2}{2r_i} \left(1 - \frac{1}{D_s}\right) \quad (16)$$

ここで、N はアボガドロ定数  $z_i$  はイオンの価数、e は電気素量、 $r_i$  はイオンの結晶半径である。 $\Delta G_{\text{e},\text{out}}^{\circ}(i:S)$  を溶媒によらず一定であると仮定すれば、 $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i:W \rightarrow S)$  は(4)式および(15)・(16)式より、

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i:W \rightarrow S) = -\frac{Nz_i^2e^2}{2r_i} \left(\frac{1}{D_w} - \frac{1}{D_s}\right) \quad (17)$$

ところで、イオンの溶媒和現象が溶媒の誘電率という巨視的な性質だけで十分に説明できないことはよく知られている。実際、(16)式や(17)式による計算値は多くの実験結果と一致しない。以上の取扱いは誘電飽和によるイオン近傍の有効誘電率が考慮されていないこと、溶媒和イオンの大きさは結晶半径とは当然異なること、静電的相互作用以外の特殊なイオン-溶媒相互作用の寄与を無視したことなどがその原因である。

このことに関連して、Parker<sup>9)</sup>によれば、イオンの溶媒和に寄与するイオン-溶媒相互作用の諸因子には次のようなものがある。

- 1) Born 式で表される静電的相互作用 ( $\geq 80\%$ )
- 2) 陰イオン-溶媒間の水素結合形成 ( $\leq 10\%$ )
- 3) 硬い酸-塩基, 軟い酸-塩基としての相互作用 ( $\leq 20\%$ )
- 4)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  イオンなどのような  $d^{10}$  陽イオンの溶媒分子への逆供与 (back bonding) による相互作用

( $\leq 10\%$ )

- 5) 電子対供与体-受容体 (donor-acceptor) としての相互作用 ( $\leq 10\%$ )
- 6) 溶媒に対する構造形成的 (structure making) または構造破壊的 (structure breaking) な相互作用 ( $\leq 5\%$ )

ここで ( ) 内に示した値は、誘電率が 25~100 の溶媒中で 1 価陽イオンまたは陰イオンの全溶媒和エネルギー ( $70 \sim 120 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) に対して個々の相互作用が寄与する割合である。Born 式で示される静電的相互作用の寄与は 80% 以上を占める。しかし、この寄与は誘電率 25~45 程度の多くの溶媒中ではほぼ一定であり、 $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i)$  に対しては上記 2)~6) の相互作用の違いが決定的な要因となることが多い。具体的には次節で触れよう。

さて、実験結果をうまく説明できるように Born 式は次の修正を受ける<sup>26)</sup>。(18)式を修正 Born 式という。

$$\Delta G_{\text{e},1}^{\circ}(i:S) = -\frac{Nz_i^2e^2}{2(r_i + R_s)} \left(1 - \frac{1}{D_s}\right) \quad (18)$$

ここで、 $R_s$  は溶媒に固有な (一般的にはイオンの価数に対しても固有で、個々のイオン種に依存しない) 補正項として導入されたものである。ただし、単なるイオン半径の補正を意味するのではなく、誘電飽和や特殊なイオン-溶媒相互作用などの寄与をすべて含むものと考えられる。

修正 Born 式の補正項  $R_s$  のうち、1 価陽イオンに対する補正項  $R_{+s}$  は、種々の溶媒中のアルカリ金属イオンの半波電位 (その溶媒中の適当な基準電極を用いて測定) から次のように求めることができる<sup>19), 27-29)</sup>。アルカリ金属イオン  $i, j$  の組合せについて、実測半波電位より、

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i:W \rightarrow S) - \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(j:W \rightarrow S) &= \{\mu_i^{\circ}(S) - \mu_i^{\circ}(W)\} - \{\mu_j^{\circ}(S) - \mu_j^{\circ}(W)\} \\ &= \{\mu_i^{\circ}(S) - \mu_j^{\circ}(S)\} - \{\mu_i^{\circ}(W) - \mu_j^{\circ}(W)\} \\ &= F \{ \{E_{1/2}(i:S) - E_{1/2}(j:S)\} - \{E_{1/2}(i:W) - E_{1/2}(j:W)\} \} \end{aligned} \quad (19)$$

の値を計算する。一方、(18)式より、

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i:W \rightarrow S) - \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(j:W \rightarrow S) &= \left[ \left\{ -\frac{Ne^2}{2(r_i + R_{+s})} \left(1 - \frac{1}{D_s}\right) \right\} - \left\{ -\frac{Ne^2}{2(r_i + R_{+w})} \left(1 - \frac{1}{D_w}\right) \right\} \right] \\ &\quad - \left[ \left\{ -\frac{Ne^2}{2(r_j + R_{+s})} \left(1 - \frac{1}{D_s}\right) \right\} - \left\{ -\frac{Ne^2}{2(r_j + R_{+w})} \left(1 - \frac{1}{D_w}\right) \right\} \right] \\ &= -\frac{Ne^2}{2} \left\{ \left(1 - \frac{1}{D_s}\right) \left( \frac{1}{r_i + R_{+s}} - \frac{1}{r_j + R_{+s}} \right) \right. \\ &\quad \left. - \left(1 - \frac{1}{D_w}\right) \left( \frac{1}{r_i + R_{+w}} - \frac{1}{r_j + R_{+w}} \right) \right\} \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、 $R_{+w}=0.72\text{\AA}^{0.25}$  として、種々の  $i$  と  $j$  の組合せについて (19) 式と (20) 式の値が最もよく一致するように  $R_{+s}$  値を決定する。こうして求めた  $R_{+s}$  値を表 1 に示した<sup>27)</sup>。表より明らかなように、 $R_{+s}$  値は誘電率よりもむしろドナー数 (溶媒の Lewis 塩基性を表す尺度) との関連性が深く、一般に溶媒のドナー数が大きいほど  $R_{+s}$  値は小さくなっている。これは、ドナー数が大き

い溶媒ほど陽イオンと強く相互作用するという対応している。ドナー数  $DN$  と  $R_{+s}$  値との間には次式の関係が成り立つことが見出されている<sup>19)</sup>。

$$(DN-9.7)(R_{+s}-0.62)=0.84 \quad (21)$$

$R_{+s}$  値がわかると、種々の溶媒中での  $R_b^+$  イオンの溶媒とエネルギーを修正 Born 式より算出することができる。こうして  $\Delta G_{tr}^\ddagger(R_b^+; W \rightarrow S)$ 、すなわち  $W$  および  $S$  中における  $R_b^+/R_b(\text{Hg})$  系の標準電位の差がわかれば、 $W$  および  $S$  中で  $R_b^+/R_b(\text{Hg})$  系を電位基準として表した他の電極反応系の標準電位を互いに比較することは容易である。 $R_b^+/R_b(\text{Hg})$  系をそのまま電位基準とする通常のルビジウム・スケールに対して、本法を補正ルビジウム・スケールという。表 2 に、非水溶媒中におけるアルカリ金属イオンなどの標準電位を示した。

以上、 $\Delta G_{tr}^\ddagger(i)$  を求める代表的方法について述べた。extra-thermodynamic な仮定は他にも幾つか提案されている<sup>8), 10)</sup>。しかし、いずれの方法もそれなりに合理的と考えられる仮定に基づいていることに変わりはなく、仮定そのものの正しさを証明することはできない。このような不確かさと測定上の種々の困難にもかかわらず、

表 1. 修正Born 式の補正項 $R_{+s}$ 値<sup>27)</sup>

溶 媒	DN	D	$R_{+s}/\text{\AA}$
ベンゼントリル	11.9	25.2	0.83
アセトントリル	14.1	38.0	0.82
スルホラン	14.8	43.0	0.80
プロピレンカーボネート	15.1	65.1	0.82
イソブチロントリル	15.4	20.2	0.79
プロピオントリル	16.1	26.1	0.80
エチレンカーボネート(40°C)	16.4	89.6	0.86
アセトン	17.0	20.7	0.74
水	18.0	78.5	0.72
ジメチルホルムアミド	26.6	36.7	0.69
ジメチルスルホキシド	29.8	46.4	0.68

DN: ドナー数, D: 誘電率

表 2. 非水溶媒中の標準電極電位の比較<sup>27)</sup>

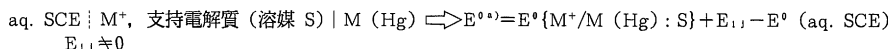
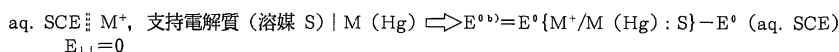
電 極 反 応*	ジメチルスルホキシド		ジメチルホルムアミド		炭酸プロピレン		水
	$E^{0(a)}/V$	$E^{0(b)}/V$	$E^{0(a)}/V$	$E^{0(b)}/V$	$E^{0(a)}/V$	$E^{0(b)}/V$	$E^{0(a)}/V$
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.237	-3.358	-3.163	-3.284	-2.906	-2.943	-3.27
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.898	-3.019	-2.830	-2.951	-2.691	-2.728	-2.954
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-3.116	-3.237	-3.067	-3.188	-3.002	-3.039	-3.166
$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-3.079	-3.200	-3.040	-3.161	-2.980	-3.017	-3.166
$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-3.079	-3.200	-3.048	-3.169	-2.986	-3.023	-3.164
$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.643	-0.764	-0.559	-0.680	-0.402	-0.439	-0.577
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.372	+0.251	+0.538	+0.417	+0.813	+0.776	+0.553

\* アマルガム生成反応

a) 水溶液中の SCE を基準電極として実測した標準電位。aq. SCE: 溶媒 S の間の液間電位差を含むため、各溶媒中の  $E^{0(a)}$  を互いに直接比較することはできない。

b) 補正ルビジウム・スケールで表した標準電位。水中の  $\text{Rb}^+/\text{Rb}(\text{Hg})$  の標準電位を基準 ( $E^0=0V$ ) としたとき、DMSO 中の  $\text{Rb}^+/\text{Rb}(\text{Hg})$  の  $E^0=-0.034V$ , DMF 中では  $E^0=+0.005V$ , PC 中では  $E^0=+0.149V$  である。水中の  $E^{0(a)}$  と非水溶中の  $E^{0(b)}$  とは、互いに直接比較することができる。

また、各溶媒中の  $E^{0(a)}$  と  $E^{0(b)}$  を比較することによって、aq. SCE 溶媒 S の間の液間電位差を知ることができる。(液間電位差は、右側の溶液が左側の溶液に対して内部電位とする。) 次のような電池で考えてみよう。



したがって、 $E_{i,j} = E^{0(a)} - E^{0(b)}$  で与えられる。aq. SCE: 溶媒 S の間の液間電位差は、S=DMSO で +0.121V, S=DMF で +0.121V, S=PC で +0.037V である。

表3.  $\text{Ag}^+$ イオンの溶媒間移行活量係数  $\log \gamma_{\text{Ag}^+}(\text{W} \rightarrow \text{S})$  の値\*

仮定	PC	$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}$	DMF	AN	DMSO	HMPA
(1)	2.9	1.2	0.8	0	-3.0	-3.9	-5.9	-6.8
(2)	1.6	-2.2	-3.4	0	-5.0	-6.2	-7.8	-9.4
(3)	3.8	—	—	0	-2.0	-3.4	-5.1	—
(4)	4.0	1.5	1.3	0	-2.3	-3.1	-5.6	-6.9
(5)	3.8	—	—	0	-2.2	-2.7	-5.1	—

\*主として文献10より引用,  $\log \gamma_{\text{Ag}^+}(\text{W} \rightarrow \text{S})$  は Molal scale における25°Cの値。また,  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{Ag}^+ : \text{W} \rightarrow \text{S}) = 1.364 \log \gamma_{\text{Ag}^+}(\text{W} \rightarrow \text{S})$  [kcal mol<sup>-1</sup>] である。(W=H<sub>2</sub>O)

(1)基準電解質法 (Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub>) [文献11] (2)電位基準法 (Fc<sup>+</sup>/Fc 系) [文献21]

(3)電位基準法 (R<sup>+</sup>/R<sup>-</sup>系) [文献17] (4)液間電位差を無視する方法 [文献21]

(5)修正 Born 式 (corrected rubidium scale) [文献27]

$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i)$  を見積る努力は実に活発になされてきた。それは,  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i)$  が, 異なる溶媒中におけるイオン—溶媒相互作用を理解するための重要な指標だからである。今一度, そのことを強調しておきたい。

ここで, 用いた仮定によって,  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i)$  にどの程度の違いが生じるかを見ておこう。表3は, 種々の仮定により求めた  $\text{Ag}^+$  イオンの溶媒間移行活量係数  $\log \gamma_{\text{Ag}^+}(\text{W} \rightarrow \text{S})$  の値である。Fc<sup>+</sup>/Fc 系を電位基準とする方法を除いて, 他の仮定から求めた値は各溶媒中でかなり良く一致している。Fc<sup>+</sup>/Fc 系を電位基準とする方法で求めた値は, 他の方法で求めた値よりも常に小さく, しかも溶媒毎に——とくにプロトン性溶媒中で著しい——他の方法による値との差が変動している。Fc<sup>+</sup>/Fc 系を電位基準とするとき注意すべきである<sup>(10), (21), (30)</sup>。

結局, 個々の仮定そのものの正しさを証明することができない以上,  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(i)$  を異なる溶媒中におけるイオン—溶媒相互作用を比較するための共通尺度として確立するためには, より合理的と考えられるより多くの仮定に基づいた測定をより多くのイオン種に適用し, その結果をそれぞれの仮定の内包する問題点と関連させて深く吟味することがさらに必要であろう。こういった点から見れば, まだ充分なデータが蓄積されたとは言えない現状である。ただし, 同一の仮定に基づく結果のみを用いて溶媒効果を論ずる限り, 相対的には正しい結論が得られることが多く, 特定の仮定のみを用いる場合でもその有用性には大きなものがある。

#### 4. 異なる溶媒中におけるイオンの溶媒和

表4に, 水から有機溶媒へのイオンの移行に伴う標準自由エネルギー  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ , エンタルピー  $\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$ , およびエントロピー  $\Delta S_{\text{tr}}^{\circ}$  の値を示した。これらの値は, 主と

して, Parker らが Ph<sub>4</sub>AsBPh<sub>4</sub> を基準電解質として次のような仮定に基づき求めたものである<sup>(11)</sup>。

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) &= \Delta G_{\text{tr}}^{\circ}(\text{BPh}_4^-) \\ \Delta H_{\text{tr}}^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) &= \Delta H_{\text{tr}}^{\circ}(\text{BPh}_4^-) \\ \Delta S_{\text{tr}}^{\circ}(\text{Ph}_4\text{As}^+) &= \Delta S_{\text{tr}}^{\circ}(\text{BPh}_4^-) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$  は溶解度積の測定から,  $\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$  は溶解熱の測定から求め,  $\Delta S_{\text{tr}}^{\circ}$  は次式で計算する。

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ} = \Delta H_{\text{tr}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{tr}}^{\circ} \quad (23)$$

$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$  に対する  $\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$  と  $\Delta S_{\text{tr}}^{\circ}$  の寄与を比較しやすいように,  $\Delta S_{\text{tr}}^{\circ}$  を 25°C の値,  $-298\Delta S_{\text{tr}}^{\circ}$  として表中に示している。

さて, 表4をみてまず気付くことは, 陽イオンの  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$  はメタノール (MeOH), アセトニトリル (AN) およびプロピレンカーボネート (炭酸プロピレン, PC) 中の一部のイオンを除いて一般に負の値であり, とくに N-メチルピロリドン (NMP), ジメチルスルホキシド (DMSO), およびジメチルホルムアミド (DMF) のような塩基性の強い極性非プロトン性溶媒中では, 陽イオンが水溶液中よりも安定に存在しているということである。一方, 陰イオンの  $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$  は, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup> イオンなどごく一部のイオンを除いてすべての溶媒中で正の値を示しており, とくに水素結合供与性をもたない非プロトン性溶媒中で大きくなっている。これらの結果に対する Parker らの議論<sup>(9), (11)</sup> の要点を, 3.4節で述べたイオン—溶媒相互作用の諸因子と関連して以下にまとめる。 $\Delta H_{\text{tr}}^{\circ}$  項については, Krishnan と Friedman の総説<sup>(32)</sup> が参考になる。

##### 4.1 陰イオン—溶媒間の水素結合形成

一般に, 水から有機溶媒への陰イオンの移行に対する

表4. 水から有機溶媒へのイオンの溶媒間移行標準自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピー<sup>a)</sup>

イオン	$\Delta G^\ddagger, \Delta H^\ddagger, -298\Delta S^\ddagger$			$\Delta G^\ddagger, \Delta H^\ddagger, -298\Delta S^\ddagger$			$\Delta G^\ddagger, \Delta H^\ddagger, -298\Delta S^\ddagger$			$\Delta G^\ddagger, \Delta H^\ddagger, -298\Delta S^\ddagger$		
	CH <sub>3</sub> OH			ホルムアミド			DMF			AN		
H <sup>+</sup> <sup>b)</sup>	2.6	—	—	—	—	—	-3.4	—	—	11.0	—	—
Li <sup>+</sup>	0.9	-5.3	6.2	-2.3	-1.3	-1.0	-2.3	-7.7	5.4	7.1	—	—
Na <sup>+</sup>	2.0	-4.9	6.9	-1.9	-3.9	2.0	-2.5	-7.9	5.4	3.3	-3.1	6.4
K <sup>+</sup>	2.4	-4.4	6.8	-1.5	-4.0	2.5	-2.3	-9.4	7.1	1.9	-5.4	7.3
Rb <sup>+</sup>	2.4	-3.7	6.1	-1.3	-4.1	2.8	-2.4	-9.0	6.6	1.6	-5.5	7.1
Cs <sup>+</sup>	2.3	-3.3	5.1	-1.8	-4.1	2.3	-2.2	-8.8	6.6	1.2	—	—
Ag <sup>+</sup>	1.8	-5.0	6.8	-3.7	-5.4	1.7	-4.1	-9.2	5.1	-5.2	-12.6	+7.4
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	0.2	2.2	-2.0	—	—	—	-2.0	-0.2	-1.8	-2.1	-0.3	-1.8
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	-5.2	5.2	-10.4	—	—	—	-6.8	3.6	-10.4	-7.9	4.4	-12.3
Ph <sub>4</sub> As <sup>+</sup>	-5.6	-0.4	-5.2	-5.7	-0.1	-5.6	-9.1	-4.7	-4.4	-7.8	-2.5	-5.3
F <sup>-</sup>	3.9	3.3	0.6	5.9	5.1	+0.8	13.7	—	—	—	—	—
Cl <sup>-</sup>	3.0	2.0	1.0	3.3	0.8	2.5	11.0	5.1	5.9	10.1	—	—
Br <sup>-</sup>	2.7	1.1	1.6	2.7	-0.4	3.1	7.2	0.8	6.4	7.6	2.0	5.6
I <sup>-</sup>	1.6	-0.5	2.1	1.8	-1.8	3.6	4.5	-3.3	7.8	4.5	-1.7	6.2
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.4	-0.6	2.0	—	—	—	0.1	-5.4	5.5	1.1	—	—
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	3.8	—	—	4.3	—	—	15.5	—	—	13.3	—	—
Pic <sup>-b)</sup>	-1.1	—	—	—	—	—	-2.4	—	—	-0.4	—	—
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.6	0.1	2.5	2.9	—	—	8.2	0.3	7.9	7.3	2.1	5.2
SCN <sup>-</sup>	1.4	-0.8	2.2	3.4	-2.6	6.0	3.9	-2.4	6.3	3.0	—	—
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-5.6	-0.4	-5.2	-5.7	-0.1	-5.6	-9.1	-4.7	-4.4	-7.8	-2.5	-5.3
	DMSO			N-メチルピロリドン			PC			スルホラン		
H <sup>+</sup> <sup>b)</sup>	-4.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Li <sup>+</sup>	-3.5	-6.3	2.8	—	—	—	5.7	0.9	4.8	—	—	—
Na <sup>+</sup>	-3.3	-6.6	3.3	-3.9	-9.4	5.5	3.6	-1.6	5.2	-0.7	-3.6	2.9
K <sup>+</sup>	-2.9	-8.3	5.4	-3.3	-10.5	7.2	1.4	-5.0	6.4	-1.0	-6.0	5.0
Rb <sup>+</sup>	-2.6	-8.0	5.4	-2.4	—	—	-0.7	-5.6	4.9	-2.1	-6.4	4.3
Cs <sup>+</sup>	-3.0	-7.7	4.7	—	—	—	-2.9	-6.2	3.3	-2.4	-5.9	3.5
Ag <sup>+</sup>	-8.0	-13.1	5.1	-7.2	—	—	3.8	-3.0	6.8	-0.9	-3.2	2.3
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	-3.0	1.0	-4.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ph <sub>4</sub> As <sup>+</sup>	-8.8	-2.8	-6.0	-9.5	-4.2	-5.3	-8.5	-3.6	-4.9	-8.5	-2.5	-6.0
F <sup>-</sup>	—	—	—	—	—	—	13.4	—	—	—	—	—
Cl <sup>-</sup>	9.2	4.5	4.7	13.2	5.8	7.4	9.0	6.7	2.3	12.6	6.2	6.4
Br <sup>-</sup>	6.1	0.8	5.3	9.7	2.3	7.4	7.1	4.2	2.9	9.5	2.9	6.6
I <sup>-</sup>	2.2	-3.2	5.4	5.8	-0.4	6.2	4.2	-0.2	4.4	4.9	-2.1	7.0
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.3	-4.6	4.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	11.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pic <sup>-b)</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.1	-0.6	6.7	11.3	—	—	6.9	3.9	3.0	9.5	3.7	5.8
SCN <sup>-</sup>	2.0	—	—	6.1	—	—	2.2	—	—	3.9	—	—
BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-8.8	-2.8	-6.0	-9.5	-4.2	-5.3	-8.5	-3.6	-4.9	-8.5	-2.5	-6.0

a) Molar scale における25°Cの値 (kcal mol<sup>-1</sup>)。主として文献11) より引用。 b) 文献30), 31)。

$\Delta G_{tr}^\ddagger$  は正の値であり、水と同様に水素結合供与性を有する MeOH, ホルムアミド (FA) への移行よりも、水素結合供与性をもたない非プロトン性溶媒への移行においてエネルギー的に一層不利となる。しかも、その傾向は、 $F^-$ ,  $Cl^-$  イオンのように小さな陰イオンや  $CH_3COO^-$  イオンのように負電荷の局在した陰イオンについて著しい。陰イオンの溶媒和では、陰イオンの水素結合受容能力と溶媒の水素結合供与能力とが大きな役割を演じている。 $Cl^-$  イオンと  $I^-$  イオンについて次に具体例を示そう。まず、 $Cl^-$  イオンの溶媒和は、

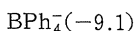
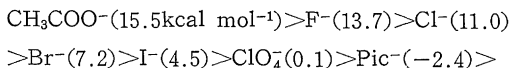


> スルホラン (TMS), NMP

のように減少しており、 $\Delta G_{tr}^\ddagger(Cl^- : W \rightarrow NMP) = 13.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  である。一方、 $I^-$  イオンの溶媒和も  $Cl^-$  イオンとほぼ同様に、

$H_2O > MeOH, FA, DMSO > PC, DMF, AN, TMS > NMP$  の順に減少しているが、プロトン性溶媒と非プロトン性溶媒の間の区別は不明瞭となり、 $\Delta G_{tr}^\ddagger(I^- : W \rightarrow NMP)$  の値は  $Cl^-$  イオンについての値の半分以上 ( $5.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) になっている。 $I^-$  イオンは  $Cl^-$  イオンよりもイオン半径が大きく水素結合受容性の弱いことがその原因の1つである。

次に、陰イオンの種類に注目すると、たとえば水から DMF への陰イオンの移行における  $\Delta G_{tr}^\ddagger(i : W \rightarrow DMF)$  は、



の順に減少している。陰イオンが少くなり水素結合受容性が弱くなると水中での溶媒和が弱くなるということもこのような変化の原因であるが、それだけでは、 $ClO_4^-$  イオンの  $\Delta G_{tr}^\ddagger \approx 0$  や  $Pic^-$ ,  $BPh_4^-$  イオンの  $\Delta G_{tr}^\ddagger < 0$  の理由は説明できない。 $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Pic^-$ ,  $BPh_4^-$  イオンなどは、単に水素結合受容性が弱いというだけでなく、分極しやすいという性質も持っている。したがっ

て、同様に分極性の大きい非プロトン性溶媒中で、これらのイオンと溶媒分子との間には分散力による強い相互作用が働いている。事実、表4をみると、 $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $BPh_4^-$  イオンの水から有機溶媒への  $\Delta H_{tr}^\ddagger$  は負の値 (発熱的移行) であり、水素結合受容性の強い  $Cl^-$  イオンなどの吸熱的移行と対照的である。弱酸であるピクリン酸のホモ共役反応が疎プロトン性溶媒である AN 中などでほとんど起こらないという事実<sup>3)</sup> は、このような  $Pic^-$  イオンの非プロトン性溶媒中での溶媒和とも関係しているのである。

#### 4.2 硬い酸一塩基, 軟い酸一塩基としての相互作用

表5に、水から DMF (表4より) および DMF からジメチルホルムチオアミド ( $HCSN(CH_3)_2$ , SDMF)<sup>39)</sup> への幾つかの陽イオンの移行に伴う  $\Delta G_{tr}^\ddagger$  値を示した。SDMF は、DMF のカルボニル基の酸素原子をイオウ原子で置き換えた溶媒である。SDMF の誘電率 (47.8) や双極子モーメント (4.4 D) は DMF よりも大きく (DMF ではそれぞれ, 36.7, 3.9 D), 分極性に富んだ溶媒である。

さて、DMF から SDMF への  $\Delta G_{tr}^\ddagger$  をみると、イオン種による変動が極めて大きいことに気付くだろう。これは、硬い酸は硬い塩基と、また軟い酸は軟い塩基とそれぞれ強い相互作用をするという Pearson の提唱した HSAB 則 (hard and soft acids and bases rule)<sup>40)</sup> を用いて説明することができる。それによれば、DMF は O 原子を通して陽イオン (Lewis 酸) に溶媒和する硬い Lewis 塩基であり、SDMF は S 原子で陽イオンに溶媒和する軟い塩基である。また、陽イオンの Lewis 酸としての硬さは、



の順に減少する。結局、硬い酸である  $Li^+$ ,  $Na^+$  イオンなどは硬い塩基である DMF 中で強く溶媒和され、逆に、軟い酸である  $Ag^+$  イオンなどは軟い塩基である SDMF と強い相互作用をするのである。このような溶

表5. 水から DMF, および DMF からジメチルホルムチオアミド (SDMF) へのイオンの移行に伴う  $\Delta G_{tr}^\ddagger$  値\*

溶媒間移行	$\Delta G_{tr}^\ddagger (M^+) / \text{kcal mol}^{-1}$					
	$Li^+$	$Na^+$	$K^+$	$Cs^+$	$Tl^+$	$Ag^+$
$H_2O \rightarrow DMF$	-2.3	-2.5	-2.3	-2.2	-2.7	-4.1
$DMF \rightarrow SDMF$	15.3	12.0	8.9	5.6	-1.0	-20.8

\* Molar scale における 25°C の値。文献11), 33) より引用。

$H_2O \rightarrow DMF$  への移行は  $Ph_4AsBPh_4^-$  基準電解質法,  $DMF \rightarrow SDMF$  への移行は 0.1M  $Et_4NPic^-$  塩橋を用いる液間電位差を無視する方法による値である。



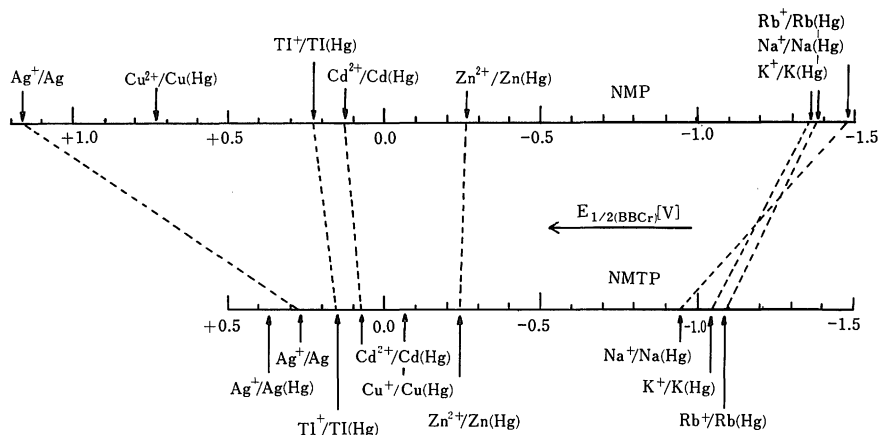


図2 N-メチルピロリドン (NMP) およびN-メチルチオピロリドン (NMTP) 中における半波電位の比較<sup>35)</sup>  
 ( $E_{1/2(BBCr)}$  は、ビスピフェニルクロム (I) (BBCr) の半波電位を電位基準としたときの各陽イオンの半波電位である。)

媒とイオンの HSAB 的相互作用は、N-メチルピロリドンと N-メチルチオピロリドン (NMTP) 中においてもポーログラフィーにより確認されている<sup>35)</sup>。図2を参照されたい。

#### 4.3 d<sup>10</sup> 陽イオンの逆供与による相互作用

水から AN へのアルカリ金属イオンの移行において  $\Delta G_{tr}^\ddagger$  が正の値であることにみられるように、AN は塩基性の弱い疎プロトン性溶媒である。しかし、Ag<sup>+</sup> イオンの  $\Delta G_{tr}^\ddagger$  は負の値 [ $\Delta G_{tr}^\ddagger(\text{Ag}^+ : \text{W} \rightarrow \text{AN}) = -5.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ] であり、同じく疎プロトン性である PC への移行の値 [ $\Delta G_{tr}^\ddagger(\text{Ag}^+ : \text{W} \rightarrow \text{PC}) = 3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ ] と対照的である。AN 中の Ag<sup>+</sup> イオンは、塩基性の強い親プロトン性溶媒である DMF 中とほぼ同じ程度に強く溶媒和されていることがわかる。これは、 $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N} : \rightarrow \text{Ag}^+$  で示されるように、d<sup>10</sup> 陽イオンの d 電子がニトリル基へ逆供与されるためである。こうして、Ag<sup>+</sup> や Cu<sup>+</sup> イオンなどの 1 価 d<sup>10</sup> 陽イオンは AN 中で異常に強く溶媒和されることになる。ただし、d<sup>10</sup> 陽イオンの逆供与による安定化は 1 価陽イオンに特有の現象であり、Zn<sup>2+</sup> や Cd<sup>2+</sup> イオンなどの 2 価陽イオンについてはこのような相互作用は存在しない。たとえば、水から AN への移行に際して、 $\Delta G_{tr}^\ddagger(\text{Ba}^{2+})$  は  $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  であるのに対して、 $\Delta G_{tr}^\ddagger(\text{Zn}^{2+})$  は  $16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 、 $\Delta G_{tr}^\ddagger(\text{Cd}^{2+})$  は  $10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  であり、いずれも同じ傾向を示す<sup>23)</sup>。

#### 4.4 電子対供与体—受容体としての相互作用

エタノール (EtOH) とトリフルオロエタノール (CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, TFE) は誘電率のほぼ等しい (それぞれ、24.6 および 26.7) アルコールである。しかし、 $\Delta G_{tr}^\ddagger(\text{K}^+ : \text{W} \rightarrow \text{EtOH})$  の  $4.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  に対して、 $\Delta G_{tr}^\ddagger(\text{K}^+ : \text{W} \rightarrow \text{TFE})$  は  $9.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  であり、K<sup>+</sup> イオンは TFE よりも EtOH 中の方がはるかに強い溶媒和を受けている<sup>36)</sup>。TFE では CF<sub>3</sub>-基の強い電子吸引性のために O 原子の負電荷密度が小さくなり、EtOH よりも電子対供与性 (塩基性) が弱くなっているためである。このことは、前報<sup>1)</sup> で紹介した TFE 中のイオン会合定数の陽イオン依存性にも明瞭にみられたことである。また、CF<sub>3</sub>-基の電子吸引性によって、TFE の -OH 基の H 原子の正電荷密度は EtOH の場合よりも増大している。したがって、TFE は EtOH よりも電子対受容性 (酸性) の強い溶媒であり、陰イオンに対しては EtOH よりも強い溶媒和を与えることができる。

#### 4.5 構造形成的および構造破壊的相互作用

表4に示したように、水から有機溶媒へのアルカリ金属イオンと Ag<sup>+</sup> イオンの移行に伴う  $\Delta H_{tr}^\ddagger$  は、 $\Delta G_{tr}^\ddagger$  の正負にかかわらず、Li<sup>+</sup> イオンの PC への移行を除いて常に負の値 (発熱的移行) である。これは、水素結合による水の強い構造性と深く関連している。イオンが水中に入ると、イオン—水分子間の強い相互作用によってエンタルピーは減少するが、同時に水とイオンの形成に際して周囲の水分子間の水素結合を切断するためのエン

タルピー増加がある。一方、有機溶媒中では、溶媒分子間の相互作用は水中に比べてはるかに弱いので、水中のような大きなエンタルピー増加はないということである。関連して、塩基性のよく似た溶媒である FA と DMF へのこれらの陽イオンの移行を比較すると、DMF への移行の方がより発熱的となっている。DMF よりも FA の方がより強い構造性をもった溶媒だからである。

次に、水から有機溶媒へのアルカリ金属イオンと  $\text{Ag}^+$  イオンの移行に伴う  $-298\Delta S^\ddagger_r$  の値をみると、常に正、すなわち、 $\Delta S^\ddagger_r$  は常に負の値をとることがわかる。水中では、先述したように水和イオンの形成に際してまわりの水分子間の水素結合が破壊されるエンタルピー増加があるが、これは同時に水溶液系のエントロピーを増大させる結果となっている。それに対して、有機溶媒中で

は、もともと溶媒分子間の相互作用は弱いので、溶媒とイオンの生成に際して単にエンタルピーが減少するだけでなく、溶媒分子の再配列が起きるためにエントロピーも減少する傾向がある。FA と DMF への  $\Delta S^\ddagger_r$  の相違も (DMF への移行の方がエントロピー減少が大きい)、 $\Delta H^\ddagger_r$  の場合と同様に FA の構造性によるものである。結局、アルカリ金属イオンや  $\text{Ag}^+$  イオンなどは、水中において構造破壊性 (structure-breaking)、非プロトン性溶媒中では構造形成性 (structure-making) イオンであると言えよう。図3は、水中および非プロトン性溶媒中における溶媒和陽イオンの状態を模式的に示したものである。以上の議論を考えながらみていただきたい。

さて、水から有機溶媒への  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  イオンの移行は、

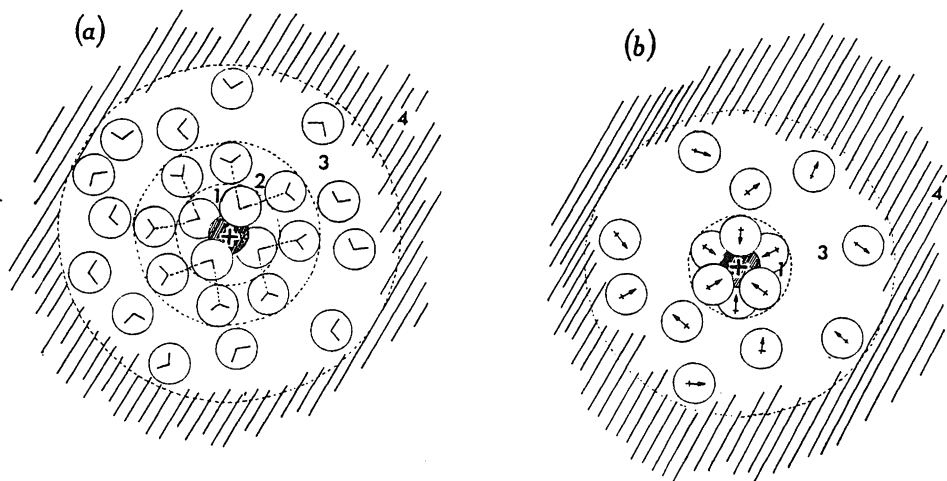


図3 (a)水中、および(b)非プロトン溶媒中における溶媒和陽イオンの状態<sup>11)</sup>

- 1, 2 : 第1および第2溶媒和殻〔層, 圏〕(溶媒分子が規則正しく配向している。非プロトン性溶媒では第1溶媒和殻のみ存在すると考えられる。)
- 3 : 溶媒構造を破壊された溶媒分子からなる層。(プロトン性溶媒中、とくに水中では重要な意味をもつ。)
- 4 : bulk の溶媒分子層

これまでみてきたアルカリ金属イオンや  $\text{Ag}^+$  イオンなどと対照的に、 $\Delta H^\ddagger_r > 0$  および  $\Delta S^\ddagger_r > 0$  となっている。 $\text{Bu}_4\text{N}^+$  イオンのように大きな疎水性イオンの水和では、イオンから排除された水分子がそのイオンのまわりに極めて強い水素結合を形成しエントロピーの低い状態になっている。このエントロピー減少は、同時に、強い水素結合形成によるエンタルピー減少も伴っている。こうして、 $\text{Bu}_4\text{N}^+$  イオンは、アルカリ金属イオンなどと異なり水中で疎水的構造形成性イオンである。一方、非プロトン性溶媒中では、 $\text{Bu}_4\text{N}^+$  イオンの構造形成性は、小さなアルカリ金属イオンなどに比べてはるかに弱い

あろう。

$\text{Bu}_4\text{N}^+$  イオンと同様に疎水性である  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ ,  $\text{BPh}_4^-$  イオンの場合にも  $\Delta S^\ddagger_r > 0$  であり、これらのイオンが水中で疎水的構造形成イオンであることを示している。しかし、これらのイオンの移行においては、 $\text{Bu}_4\text{N}^+$  イオンの場合と異なり、 $\Delta H^\ddagger_r < 0$  である。すでに述べたように、これらのイオンは分極しやすいために、同様に分極性の大きい有機溶媒中で分散力による相互作用によって強く安定化されるからである。いずれにしても、 $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Ph}_4\text{As}^+$ ,  $\text{BPh}_4^-$  イオンなどの疎水的構造形成性イオンは、水中よりも構造性に乏しい非プロトン性溶

媒中の方がはるかに安定であると言える。

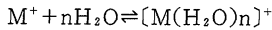
### 5. 混合溶媒中におけるイオンの溶媒和

混合溶媒系に特徴的なことは、イオンの溶媒和の変化が溶媒組成の変化に必ずしも単純に対応せず、いわゆる選択的溶媒和という現象がみられることである。以下、このような例について  $\Delta G^\circ_f$  を念頭におきながらみていきたい。

有機溶媒中に微量に存在する水がイオンの溶媒和や電極反応などに著しく影響することはよく知られてい

表 6. アセトニトリル中の水和イオン生成定数<sup>38), 39)</sup>

イオン	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$
H <sup>+</sup>	$1.6 \times 10^2$	$8 \times 10^3$	$6 \times 10^4$	$2 \times 10^5$
Na <sup>+</sup>	2	3		
K <sup>+</sup>	1			
Cs <sup>+</sup>	0.5			
Cl <sup>-</sup>	9	20		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2	1		
IO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1			
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.7			
Pic <sup>-</sup>	0.5			



$$\beta_n = \frac{[M(H_2O)_n]^+}{[M^+][H_2O]^n} \quad (X^- \text{ についても同様である})$$

る<sup>7), 37)</sup>。表 6 は、AN 中における幾つかの陽イオンおよび陰イオンの水和イオン生成定数である<sup>38), 39)</sup>。これらの値は、微量の水 ( $\sim 1 \text{ mol dm}^{-3}$  程度) の添加によって起こる電気伝導率の変化を測定するなどして求められたものである。H<sup>+</sup> や Cl<sup>-</sup> イオンなどの小さな陰イオンはとくに水和しやすいことがわかる。

図 4 は、AN 中におけるアルカリ金属イオンなどと、添加した微量の他溶媒との 1 対 1 錯イオン生成定数 ( $K_1 / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$ ) の対数値を、溶媒のドナー数に対してプロットしたものである<sup>40)</sup>。 $K_1$  の値は、1 価陽イオン選択性ガラス電極を用いる電位差測定法により求めたものである。一般に、 $K_1$  の値は、溶媒のドナー数が多い (塩基性が強い) ほど大きくなっている。また、アルカリ金属イオンについてみると、 $K_1$  値は、 $\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$  の順に減少しており、結晶イオン半径の小さなものほど  $K_1$  値は大きくなっている。

図 5 は、輸率の測定から求めた H<sub>2</sub>O-AN 混合溶媒中における Ag<sup>+</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンの溶媒和数 (n) の変化<sup>41), 42)</sup> である。Ag<sup>+</sup> と NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンに対する水和は

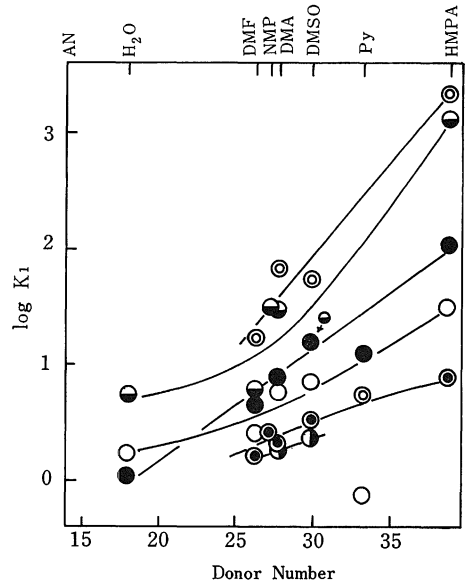


図 4 AN中におけるイオン-他溶媒間 1 : 1 錯イオン生成定数 ( $K_1 / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3$ ) とドナー数との関係<sup>40)</sup> (○)Li<sup>+</sup>, (○)Na<sup>+</sup>, (●)K<sup>+</sup>, (●)Rb<sup>+</sup>, (●)Tl<sup>+</sup>, (●)NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。

NMP=N-メチルピロリドン, Py=ピリジン, DMA=ジメチルアセトアミド, HMPA=ヘキサメチルホスホルトリアミド

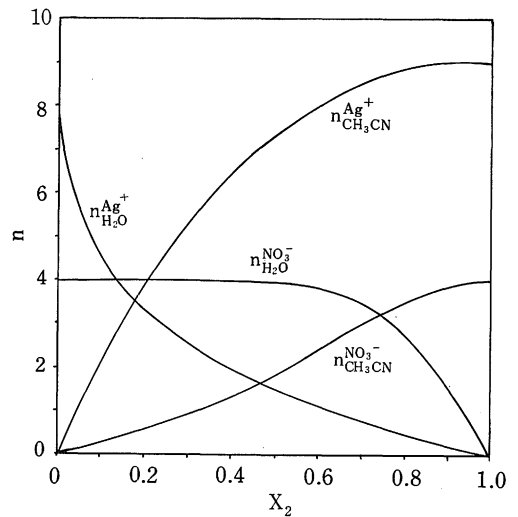


図 5 H<sub>2</sub>O-AN 混合溶媒中における Ag<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> イオンの溶媒和数 (n)<sup>41), 42)</sup>

$X_2$  = AN のモル分率

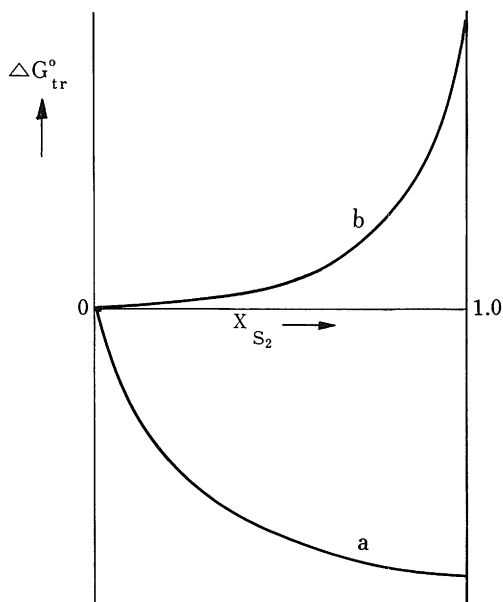


図6  $S_1$ - $S_2$  混合溶媒系における  $\Delta G_{tr}^\circ$  の曲型的変化<sup>41)</sup>  
 (a)  $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_2) < 0$  の場合, (b)  $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_2) > 0$  の場合  $X_{S_2} = S_2$  のモル分率

最終的に AN の溶媒和によって置き換えられるが、 $n_{Ag^+}$  と  $n_{NO_3^-}$  の変化の仕方は対照的である。  $Ag^+$  イオンに水和している水分子は、ANのモル分率のわずかな増加と共に極めて速やかに AN 分子と置き換っている。一方、 $NO_3^-$  イオンの水和状態は、AN のモル分率が相当大きくなるまで変化していない。  $Ag^+$  イオンに対する AN の、 $NO_3^-$  イオンに対する水の選択的溶媒和がその原因である。

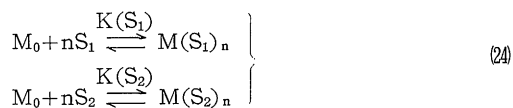
以上の結果は、 $S_1$ - $S_2$  混合溶媒中におけるイオン  $i$  の溶媒和状態は、 $i$  が  $S_1$  と  $S_2$  のいずれの溶媒から選択的に溶媒和されるかによって、 $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_2)$  の値と溶媒の組成とから単純に予想されるものとはずいぶん違ったものになることを示している。図6は、 $S_1$ - $S_2$  混合溶媒系における典型的な  $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_1-S_2)$  の変化の様子を示して、この間の事情をみたものである<sup>41)</sup>。ただし、 $S_1$  と  $S_2$  溶媒の混合は理想的であり、溶媒分子間に特殊な相互作用はないものとする。図6(a)は、 $i$  が  $S_1$  中よりも  $S_2$  中で強く溶媒和される場合である ( $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_2) < 0$ )。このとき、 $i$  の  $S_1$  溶液に  $S_2$  を少量ずつ加えていくと、 $i$  に溶媒和している  $S_1$  分子は  $S_2$  分子によって速やかに置き換えられるので、 $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_1-S_2)$  も急激に減少する。 $i$  が  $S_2$  によって選択的に溶媒和されてしまえば、その後は  $S_2$  のモル分率がさらに大きくなって  $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_1-S_2)$  の減少は最早

ゆるやかなものとなる。一方、図6(b)は、 $S_2$  中よりも  $S_1$  中で  $i$  が安定な場合である ( $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_2) > 0$ )。  $i$  に溶媒和するのに充分な量の  $S_1$  が存在する限り、 $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_1-S_2)$  の変化は小さい。しかし、 $S_2$  のモル分率が大きくなって、 $S_2$  が  $i$  へ溶媒和しはじめると、 $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_1-S_2)$  は急速に増加する。

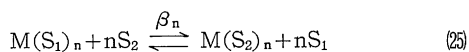
次に、 $\Delta G_{tr}^\circ(i)$  の実測値を簡単な溶媒和モデルから説明した興味深い Cox らの研究例<sup>43)</sup> を紹介しよう。Born 式は異なる溶媒中におけるイオンの溶媒和エネルギーの違いを満足に説明することができず、先に述べたように、イオン-溶媒間相互作用として静電的因子以外の様々な相互作用を考慮すべく修正を受けた。このような相互作用はイオンと溶媒分子が十分に接近したときに作用することから、Cox らは  $\Delta G_{tr}^\circ(i:S_1 \rightarrow S_2)$  を決定する要因としてイオン  $i$  のまわりの第1溶媒和殻 (primary solvation shell) における溶媒和エネルギーの違いに注目し、溶媒  $S_1$  から  $S_2$  および  $S_1$  から  $S_1-S_2$  混合溶媒系への移行に伴う  $\Delta G_{tr}^\circ(i)$  の実測値と計算値を比較しようと試みた。実測値は液間電位差を無視する方法や溶解度積の測定などから求め、計算値は次のように見積った。

まず、 $S_1$ 、 $S_2$  および  $S_1-S_2$  混合溶媒中において  $i$  の溶媒和数  $n$  は一定であるとする。次に、イオンの溶媒和として第1溶媒和殻におけるイオン-溶媒相互作用のみを考え、その外側に分布する溶媒分子と溶媒和イオンとの相互作用は溶媒系の種類に無関係で考慮しなくてよいものとする。また、 $S_1-S_2$  中で溶媒分子間相互作用は無視できるものとし、溶媒の活量は濃度で表せるものとする。

さて、イオン  $M$  (簡単にするため電荷を省略) の  $S_1$ 、 $S_2$  中における溶媒和は次の平衡で示される。



ここで、 $M_0$  は気相中のイオン、 $M(S_1)_n$  および  $M(S_2)_n$  は  $S_1$ 、 $S_2$  中における溶媒和イオンを意味する。 $K(S_1)$  と  $K(S_2)$  は各反応に対する平衡定数である。 $\Delta G_{tr}^\circ(M:S_1 \rightarrow S_2)$  は、(24)式の2つの平衡に対する標準自由エネルギー変化の差である。これは、次の(25)式の平衡に対する標準自由エネルギー変化に等しく、(26)式で表すことができる。



$$\Delta G_{tr}^\circ(M:S_1 \rightarrow S_2) = -RT \ln \beta_n \quad (26)$$

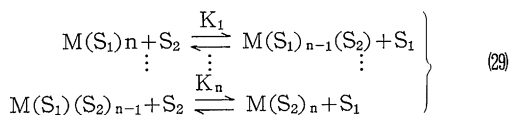
ただし,

$$\beta_n = \frac{K(S_2)}{K(S_1)} = \frac{[M(S_2)_n] \{\phi(S_1)\}^n}{[M(S_1)_n] \{\phi(S_2)\}^n} \quad (27)$$

溶媒の濃度は,  $S_1-S_2$  中における各溶媒の体積分率  $\phi$  を用いて表す。 $\phi(S_1)$  は,  $S_1$  の分子量  $MW(S_1)$  と密度  $\rho(S_1)$  [g cm<sup>-3</sup>] を使って,  $S_1-S_2$  中の  $S_1$  の濃度  $C(S_1)$  [mol dm<sup>-3</sup>] から計算できる。

$$\phi(S_1) = \frac{MW(S_1) \times C(S_1)}{1000\rho(S_1)} \quad (28)$$

また, 次のような逐次平衡を考慮すれば, 任意の  $S_1-S_2$  混合溶媒系に対する  $\Delta G_{tr}^\circ$  は最終的に(30)式で表される。



$$\Delta G_{tr}^\circ(M:S_1 \rightarrow S_1-S_2) = -nRT \ln \phi(S_1)$$

$$-RT \ln \left[ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i \left\{ \frac{\phi(S_2)}{\phi(S_1)} \right\}^i \right] \quad (30)$$

ただし,  $\beta_i = K_1 K_2 \dots K_i$  である。

表7に,  $Ag^+$  および  $Cu^+$  イオンの  $\Delta G_{tr}^\circ(S_1 \rightarrow S_2)$  の実測値と(30)式からの計算値を示したが, 両者の一致は見

表7.  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ イオンの錯生成定数<sup>a)</sup>と $\Delta G_{tr}^\circ$  ( $S_1 \rightarrow S_2$ ) 値<sup>b)</sup> [文献43]

イオン	$S_1$	$S_2$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\Delta G_{tr}^\circ(S_1 \rightarrow S_2)$ calcd.	$\Delta G_{tr}^\circ(S_1 \rightarrow S_2)$ measd.
$Ag^+$	MeOH	AN	2.4	3.8	5.0		-6.8	-6.3
$Ag^+$	アセトン	AN	2.3	4.1	5.5		-7.5	-7.3
$Ag^+$	H <sub>2</sub> O	AN	2.0	3.4			-4.6	-4.2
$Ag^+$	PC	AN	3.0	5.2	6.9		-9.4	-9.5
$Ag^+$	PC	DMSO	3.3	5.9	7.9	9.5	-12.9	-12.9
$Cu^+$	H <sub>2</sub> O	AN		6.5	8.0		-10.9	-11.5

- a) イオンの  $S_1$  溶液に少量の  $S_2$  を添加したときの錯生成定数。配位子 ( $S_2$ ) と溶媒 ( $S_1$ ) の濃度は体積分率で表すものとする。(27) 式参照。  
 b) 単位は kcal mol<sup>-1</sup> である。計算値は (26) 式による値。実測値は液間電位差を無視する方法で測定。

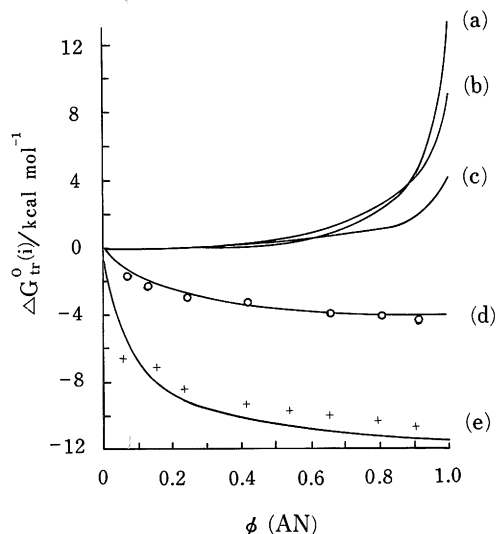


図7 水から水-AN混合溶媒系へのイオンの移行に伴う $\Delta G_{tr}^\circ$  値<sup>43)</sup>  
 実線は測定値 (a)  $Cu^{2+}$ , (b)  $Cl^-$ , (c)  $Na^+$ ,  
 (d)  $Ag^+$  (○は計算値), (e)  $Cu^+$  (+は計算値)。  
 $\phi(AN) = AN$  の体積分率

事である。計算に用いた  $\beta_n$  の値は,  $Ag^+$  および  $Cu^+$  イオンの  $S_1$  溶液に少量の  $S_2$  を添加した際の電位差の変化を測定して求めたものである。 $Ag^+$  イオンの場合の電池図を示せば, 次のようなものである。

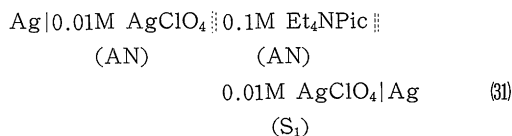


図7は,  $H_2O-AN$  混合溶媒中における  $\Delta G_{tr}^\circ$  の実測値と(30)式からの計算値との比較である。ANによって選択的に溶媒和される  $Ag^+$ ,  $Cu^+$  イオンの  $\Delta G_{tr}^\circ$  の実測値と計算値は, 混合溶媒中においても良く一致している。 $Cu^{2+}$ ,  $Cl^-$  および  $Na^+$  イオンに対しては, ANよりも水の方が強く溶媒和する。これらのイオンと水分子間の相互作用は, その性格が  $Cu^{2+}$  は共有結合的,  $Cl^-$  は水素結合形成,  $Na^+$  は静電的というように異なるにもかかわらず,  $\Delta G_{tr}^\circ$  の変化の仕方は共通のパターンを示している。なお, その後の研究<sup>44)-46)</sup> によって, 非プロトン性溶媒どうしの混合溶媒系で,  $Li^+$  や  $Na^+$  イオンなどのアルカリ金属イオンについても,  $\Delta G_{tr}^\circ$  の実測値と計算値は良く一致することが確かめられている。

以上の結果から、第1溶媒和殻におけるイオン-溶媒相互作用が、イオンの溶媒和においていかに重要な役割を演じているかを理解できよう。ただし、 $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO系<sup>43), 47)</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$ -DMF系<sup>24)</sup>,  $\text{H}_2\text{O}$ -PC系<sup>48)</sup>などでは溶媒分子間の相互作用の効果が無視できず、 $\Delta G_{\text{tr}}^\ddagger$ の変化の仕方は図6・7のような典型的な変化のパターンからずれてくることも指摘されている。もはや紙数も尽きたので、詳細は原報を参照されたい。

## 6. おわりに

「溶媒間移行自由エネルギーとは何か」にはじまり、その決定法および研究結果を概観した。もちろん、ここで取りあげた研究は、著者の目に触れた一部の限られたものにすぎない。それでも、これらの論文に目を通しながら、溶液化学の解明に向けて先人研究者たちの注いだ情熱がいかに大きなものであったかを、改めて感じた。

溶液化学という“竜神の棲む底なし沼”にとび込んだ我々が、探検を終え、無事に生還できるのはいつの日のことであろうか。

## 文 献

- 坂本一光, 島根大学教育学部紀要(自然科学編), **18**, 7 (1984).
- J. F. Coetzee, C. D. Ritchie (ed.), "Solute-solvent Interactions", vol. 1-2, Marcel Dekker, New York (1969-1976).
- A. K. Covington, T. Dickinson (ed.), "Physical Chemistry of Organic Solvent Systems", Plenum Press, London (1973).
- J. J. Lagowski (ed.), "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", vol. I-VB, Academic Press, New York (1966-1978).
- R. G. Bates, "Determination of pH", 2nd ed., Wiley-Interscience, New York (1973).
- 日本化学会編, "イオンと溶媒". 東京大学出版会 (1976).
- 伊豆津公佑(長哲郎編), "電極反応の基礎", 第2章, 共立出版 (1974).
- D. Bauer, M. Breant, "Electroanalytical Chemistry", (A. J. Bard ed.), vol. 8, p. 281, Marcel Dekker, New York (1975).
- A. J. Parker, *Electrochim. Acta*, **21**, 671 (1976).
- O. Popovych, "Treatise on Analytical Chemistry", (I. M. Kolthoff, P. J. Elving ed.), 2nd ed., Part I, vol. 1, ch. 12, Wiley-Interscience, New York (1978).
- B. G. Cox, G. R. Hedwig, A. J. Parker, D. W. Watts, *Aust. J. Chem.*, **27**, 477 (1974); 山本勇麗, 富永敏弘, *化学*, **31**, 467 (1976).
- W. A. Pleskov, *Usp. Khim.*, **16**, 254 (1947).
- H. M. Koepp, H. Wendt, H. Strehlow, *Z. Elektrochem.*, **64**, 483 (1960); H. Strehlow, ref. 4, vol. I, ch. 4.
- G. Gritzner, V. Gutmann, R. Schmid, *Electrochim. Acta*, **13**, 919 (1968).
- N. Tanaka, T. Ogata, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 511 (1974); N. Tanaka, *Electrochim. Acta*, **21**, 701 (1976).
- D. Bauer, J. P. Beck, *Bull. Soc. Chim. France*, 1252 (1973).
- T. Kakutani, Y. Morihiro, M. Senda, R. Takahashi, K. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **51**, 2847 (1978).
- 伊豆津公佑, 中村俊夫, *電気化学*, **48**, 78 (1980).
- G. Gritzner, J. Kúta, *Pure and Appl. Chem.*, **56**, 461 (1984); *Electrochim. Acta*, **29**, 869 (1984).
- N. Bjerrum, E. Larson, *Z. Phys. Chem.*, **127**, 358 (1927).
- R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp, W. E. Waghorne, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 1148 (1972); 伊豆津公佑, *化学*, **29**, 555 (1974).
- C. W. Davies, "Ion Association", Butterworths, London (1962); J. N. Butler, J. C. Synnott, *J. Amer. Chem. Soc.*, **92**, 2602 (1970).
- G. Hedwig, A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 6589 (1974); G. R. Hedwig, D. A. Owensby, A. J. Parker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 3888 (1975).
- J. F. Coetzee, W. K. Istone, *Anal. Chem.*, **52**, 53 (1980).
- R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84**, 513 (1962).
- W. M. Latimer, K. S. Pitzer, C. M. Slansky, *J. Chem. Phys.*, **7**, 108 (1939).
- N. Matsuura, K. Umemoto, M. Waki, Z. Takeuchi, M. Omoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 806, 813, 1334 (1974).
- J. F. Coetzee, J. J. Campion, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 2513 (1967); J. F. Coetzee, J. M. Simon, R. J. Bertozzi, *Anal. Chem.*, **41**, 766 (1969).
- 藤永太郎, 梅本喜三郎, *化学*, **23**, 956 (1968).
- I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr., *J. Phys. Chem.*, **76**, 2024 (1972).
- I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr., *Anal. Chem.*, **44**, 194 (1972).
- C. V. Krishnan, H. L. Friedman, ref. 2, vol. 2, ch. 9.
- R. Alexander, D. A. Owensby, A. J. Parker, W. E. Waghorne, *Aust. J. Chem.*, **27**, 933 (1974).
- R. G. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- G. Gritzner, P. Rechberger, V. Gutmann, *J. Electroanal. Chem.*, **75**, 739 (1977).
- D. A. Owensby, A. J. Parker, J. W. Diggie, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96**, 2682 (1974).
- 伊豆津公佑, *電気化学*, **48**, 530 (1980).

- 38) 伊豆津公佑, 化学, **24**, 658 (1969).
- 39) M. K. Chantooni, Jr., I. M. Kolthoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1582, 2521 (1967); **90**, 3320(1968); **92**, 2236 (1970).
- 40) K. Izutsu, T. Nomura, K. Iwata, *Anal. Chim. Acta*, **117**, 329 (1980).
- 41) H. Schneider, ref. 2, vol. 1, ch. 5; vol. 2, ch. 11.
- 42) H. Strehlow, H. M. Koeppe, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **62**, 373 (1958).
- 43) B. G. Cox, A. J. Parker, W. E. Waghorne, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1731 (1974).
- 44) G. Clune, W. E. Waghorne, B. G. Cox, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **72**, 1294 (1976).
- 45) B. G. Cox, R. Natarajan, W. E. Waghorne, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 86 (1979).
- 46) B. G. Cox, W. E. Waghorne, C. K. Pigott, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **75**, 227 (1979).
- 47) J. Coutot-Coupez, M. Le Démézet, A. Laouenan, C. Madec, *J. Electroanal. Chem.*, **29**, 21 (1971).
- 48) M. L'Her, D. Morin-Bozec, J. Coutot-Coupez, *J. Electroanal. Chem.*, **55**, 133 (1974).