

## イオンと溶媒の相互作用に関する研究 VII.

イオン—溶媒間錯形成反応からみたイオン—溶媒—溶媒間相互作用序説

坂本一光\*・曾我部國久\*・岡崎 敏\*\*

Ikko SAKAMOTO\*, Kunihisa SOGABE\* and Satoshi OKAZAKI\*\*

Studies on Ion-Solvent Interactions VII.

A Preliminary Note on the Evaluation of Ion-Solvent-Solvent Interactions

Based on Ion-Solvent Complexing

異なる溶媒中のイオンの溶媒和現象は、周知のようにイオンと溶媒の種類によって著しい変化をみせる。イオン  $i$  をある溶媒  $S_1$  から別の溶媒  $S_2$  へ溶媒間移行することに伴うギブズ自由エネルギーの変化は、イオンの溶媒間移行ギブズ自由エネルギー（以下、単に移行エネルギーまたは  $\Delta G_{tr}^\circ (i: S_1 \rightarrow S_2)$  と略記）と呼ばれる。これは、それぞれの溶媒中におけるイオンの溶媒和エネルギーの差に対応するものであり、 $S_1$  および  $S_2$  中のイオン  $i$  の活量を定量的に比較するための尺度として重要である。一方、異なる溶媒中のイオン—溶媒間相互作用を解明するために、注目しているイオンに対する溶媒和能力が弱い適当な基準溶媒中でイオン—他溶媒間錯形成反応を研究することは、溶媒のイオンに対する配位能力、イオンの移行エネルギー、混合溶媒中のイオンの選択的溶媒和などに関連して興味深い。ここでいうイオン—溶媒間錯形成反応は、イオンの配位圏（溶媒和圏）内における溶媒分子の置換反応である。イオンの移行エネルギーおよびイオン—溶媒間錯形成定数 ( $\beta_n / \text{mol}^{-n} \text{dm}^{3n}$ ) はこれまで詳細かつ精力的に測定されている [1]。

ところで、イオンの溶媒間移行やイオン—溶媒間錯形成反応で基準とする溶媒は、一般的に言えば、何でもよい。しかし、イオンの溶媒間移行の場合には、水と非水溶媒の対比への興味から、水を基準溶媒とすることが多いようである。一方、イオン—溶媒間錯形成反応では、電気化学的な測定や電解質の電離をはじめとする

溶液内平衡に支障がない限りで、注目しているイオンへの配位能力がなるべく弱い溶媒を基準とするのが適当であろう。そのような場合には、イオン—基準溶媒間の相互作用だけでなく、基準溶媒—錯形成溶媒間の相互作用も一般に弱く、錯形成溶媒はそれが本来もっている配位能力を十分に発揮して、錯形成反応に顕著な溶媒効果を期待することができるからである。

さて、著者らはこれまで、このような基準溶媒として弱塩基性で弱酸性の両性溶媒であるアセチルアセトン（2, 4-ペンタンジオン, Hacac）[2-5]を選び、銀イオン [6-10]、ナトリウムイオン [7, 11, 12]、塩化物イオン [7, 8, 13]、およびカドミウムイオン [14] の溶媒間移行とイオン—溶媒間錯形成反応について、電気化学分析法による研究を重ねてきた。そのなかで、イオンの溶媒間移行およびイオン—溶媒間錯形成反応に対する溶媒効果を詳しく解明し、とくに移行エネルギーと錯形成定数にみられるイオンおよび溶媒による差異、あるいは移行エネルギーと錯形成定数の間の定量的関係などについて考察を深めた。

ところで、考えてみれば、これらの実験で基準溶媒としたアセチルアセトンは、先に述べたようにそのルイス酸性および塩基性がかなり弱い溶媒である。したがって、錯形成溶媒としてアセチルアセトンに加えた他の溶媒の塩基性または酸性が相当に強くなっても、基準溶媒（Hacac）—錯形成溶媒間の相互作用は十分に弱いため、結果的に無視することができたと考えられる。

以上の研究を踏まえて、著者らの現在の興味は次の点にある。すなわち、異なる2つの溶媒系を設定すれば、

\* 島根大学教育学部理科教育研究室

\*\* 愛媛大学理学部化学教室

イオン—溶媒間の相互作用を体系的総合的に考察することが可能とならないかということである。1つの溶媒系は、基準溶媒—錯形成溶媒間の相互作用が極めて小さいと考えられる系である。このような理想的な系では、イオン—溶媒間の相互作用がイオンによって、また溶媒によってどのように異なるかを定量的に明らかにすることができるだろう。これと対比するもう1つの溶媒系は、基準溶媒—錯形成溶媒間の相互作用が比較的または相当に強い系である。こうした系でのイオン—溶媒間錯形成反応の研究は、理想的な系での結果と比較して、溶媒

間相互作用の影響評価を可能とするだろう。さらに、2つの溶媒系で、混合溶媒中のイオンの移行エネルギー変化をみれば、イオン—溶媒—溶媒間相互作用がイオンの選択的溶媒和現象に及ぼす影響を与えるか理解を深められよう。

図1は、以上の観点に立って銀イオンについて溶媒系を拡大して測定した結果を、各種基準溶媒中の1対1錯形成定数の対数値に対する基準溶媒—錯形成溶媒間移行エネルギーの関係としてみたものである。以下の2点が特徴的である。

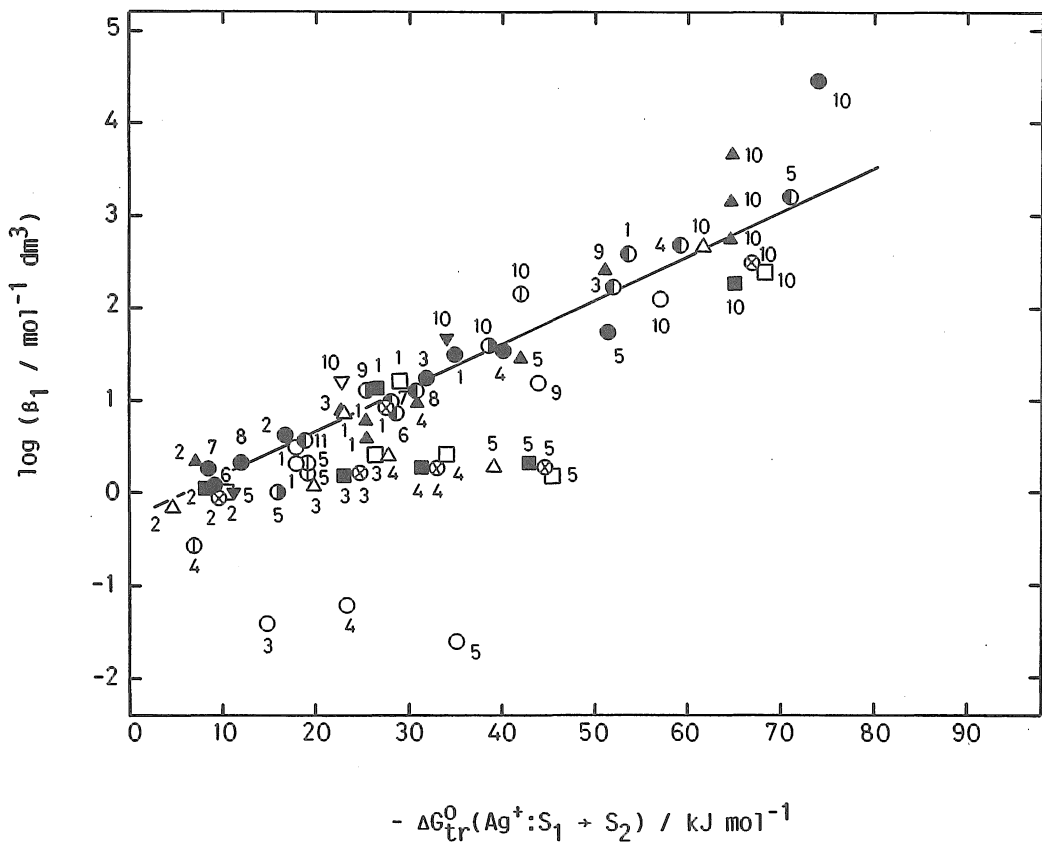


図1 各種基準溶媒中の銀イオン—他溶媒間1対1錯形成定数の対数値と銀イオンの基準溶媒—錯形成溶媒間移行エネルギーの関係

基準溶媒  $S_1$  :

- (●) ; アセチルアセトン
- (○) ; 水
- (▲) ; アセトン
- (△) ; エタノール
- (■) ; メタノール
- (□) ; 1-ブタノール
- (⊙) ; ジメチルホルムアミド
- (⊕) ; アセトニトリル
- (⊗) ; ニトロベンゼン
- (⊗) ; 1-プロパノール
- (▼) ; ジメチルアセトアミド
- (▽) ; ジメチルスルホキシド

錯形成溶媒  $S_2$  :

- 1 ; アセトルニトル
- 2 ; 水
- 3 ; ジメチルホルムアミド
- 4 ; ジメチルアセトアミド
- 5 ; ジメチルスルホキシド
- 6 ; アセトン
- 7 ; メタノール
- 8 ; エタノール
- 9 ; ヘキサメチルホスホル  
トリアミド
- 10 ; ピリジン
- 11 ; アセチルアセトン

## (1) 基準溶媒の酸性が弱い場合:

まず第一に興味深いのは、基準溶媒がアセチルアセトン、アセトン、ニトロベンゼンの場合には、ほぼ全ての溶媒系で、 $\log \beta_1$  値と  $-\Delta G^\circ_{tr}(Ag^+)$  値との間に良好な1つの直線関係がみられることである。両者の値は、言うまでもなく、溶媒系によって異なるが、このように1つの直線関係を示すことは、いずれの系でも移行エネルギーの差に対する錯形成が起こっていることを意味する。これらの基準溶媒の酸性は十分に弱いので[9]、錯形成溶媒の塩基性が強くなっても基準溶媒との相互作用はさほど強くはならないであろう。結局、銀イオンに対する溶媒和能力が、ニトロベンゼン<アセチルアセトン<アセトンの順に強くなることを反映したうえで、このような基準溶媒中では、錯形成溶媒本来の溶媒和能力が錯形成反応においてもよく発揮されているといえる。

## (2) 基準溶媒の酸性が強い場合:

水やアルコールのように基準溶媒の酸性が強くても、錯形成溶媒の塩基性が水やアセトニトリルの程度に弱ければ、(1)と同一の相関直線が得られる。しかし、錯形成溶媒の塩基性がN, N-ジメチルホルムアミド, N, N-ジメチルアセトアミド, ジメチルスルホキシド程度に強くなると、移行エネルギーから予想されるよりもはるかに弱い錯形成反応しか起こっていない。基準溶媒—錯形成溶媒間の相互作用がもはや無視できなくなるほど強くなる結果、銀イオンに対する錯形成溶媒の配位能力が充分発揮できなくなるためである。この効果は、基準溶媒についてはアルコール中よりも水中で著しく大きくなり、錯形成溶媒については、ジメチルホルムアミド, ジメチルアセトアミド<ジメチルスルホキシドの順に顕著にみられるようになる。溶媒間相互作用の強さは、当然ながら、基準溶媒の酸性が強いほど、また錯形成溶媒の塩基性が強いほど、強くなるからである。

そのほかにも、まだここで詳しく触れる段階でないが、ナトリウムイオンやカドミウムイオンといった異なるイオンについても銀イオンに対する図1とほぼ同一の相関直線がみられること、あるいは、溶媒間相互作用の強弱が混合溶媒中の銀イオンや塩化物イオンなどの移行エネルギーの変化に大きな影響を与え、これらのイオンの選択的溶媒和現象に著しい違いが生じることがあるなどという幾つかの興味ある知見も得られている。しかし、これらはなお研究中のことであり、まとまった姿をみせるにはしばらくの時間を要する。

著者らは、ここにその断片を紹介したように、イオン—溶媒間錯形成反応を軸に、これとイオンの溶媒間移行との関係などを総合的に解明すれば、イオン—溶媒—

溶媒間相互作用の評価も一層深まるのではないかと期待している。この序説は、そのためのささやかな出発点である。

## 文 献

1. Y. Marcus, Ion Solvation, Wiley, Chichester, 1985.
2. 藤永太郎, 岡崎 敏, 坂本一光, 増田 薫, 李興洛, 分析化学, 29(1980)T24.
3. I. Sakamoto, K. Masuda, S. Okazaki and T. Fujinaga, Electrochim. Acta, 26(1981)197.
4. I. Sakamoto, K. Masuda, S. Okazaki and T. Fujinaga, Bunseki Kagaku, 31(1982)E49.
5. 坂本一光, 岡崎 敏, 電気化学, 51(1983)117.
6. I. Sakamoto and S. Okazaki, Denki Kagaku, 55(1987)940.
7. I. Sakamoto, K. Sogabe, S. Imawaka, K. Sato, S. Hashimoto, M. Munechika and S. Okazaki, Denki Kagaku, 57(1989)920.
8. I. Sakamoto, K. Sogabe, S. Hashimoto, I. Moriwaki and S. Okazaki, Denki Kagaku, 57(1989)434.
9. I. Sakamoto, S. Okazaki, K. Sogabe, K. Sato, S. Hashimoto and M. Munechika, J. Electroanal. Chem., 286(1990)181.
10. I. Sakamoto, T. Imaoka, K. Sogabe and S. Okazaki, Denki Kagaku, 58(1990)368.
11. I. Sakamoto and S. Okazaki, Denki Kagaku, 55(1987)942.
12. 坂本一光, 岡崎 敏, 分析化学, 39(1990)333.
13. I. Sakamoto, I. Moriwaki, M. Munechika and S. Okazaki, J. Electroanal. Chem., 246(1988)207.
14. I. Sakamoto, N. Yamane, K. Sogabe and S. Okazaki, Denki Kagaku, 57(1989)253.