総合論文

非水溶媒環境下における特異なイオン会合現象とその解明

北 條 正 司¹

Elucidation of specific ion association in non-aqueous solution environments

Masashi Hojo¹

¹ Faculty of Science, Kochi University, Akebono-cho, Kochi-shi, Kochi 780-8520

(Received 14 April 2004, Accepted 17 June 2004)

In aqueous solution, alkali metal and alkaline earth metal salts are regarded to be “indifferent salts” or supporting electrolytes, which should change the activity coefficients of ionic species. Although higher ion aggregates from 1 : 1 type electrolytes in low-permittivity media ($\epsilon_r < 10$) are widely accepted, only few chemists have recognized higher ion aggregation in higher permittivity media. However, we have clarified that the chemical interaction, such as coordination, can operate between anions and cations in non-aqueous solvents ($20 < \epsilon_r < 65$) of low solvation ability. Acids (HA) and their conjugate base anions (A^-) may react with each other to form homoconjugated species, such as $A^-(HA)_2$, in acetonitrile or benzonitrile, protophobic aprotic solvents with low hydrogen-bonding donor and acceptor abilities. After observing the direct reaction of some anions (*e.g.* Cl^-) and cations (*e.g.* Li^+) toward a certain species, we comprehensively interpreted the salt effects in chemical equilibria, based on distinct chemical interactions and not merely a vague term, “medium effect”. A reaction manner similar to that in non-aqueous solution can take place, even in some “aqueous” solution, if the water structure of the aqueous solution is completely destroyed, because the properties of bulk water should arise from a huge network of water molecules by hydrogen bonding; otherwise, the properties of water must be reduced to just those of isolated H_2O molecules, termed, “dihydrogen ether”. The chemical interaction between ions has been proved in “aqueous” solution of low water-structuredness with the addition of concentrated salts and non-aqueous solvents; a minor increase of the intermediate species that would never be observed in the chemical equilibrium sense could be multiplied into a measurable change in the chemical kinetics.

Keywords : non-aqueous solvent; acetonitrile; ion association in higher permittivity medium; water structure by hydrogen bonding; property of bulk water.

1 はじめに

水溶液中では、比較的低濃度のアルカリ金属やアルカリ土類金属塩は支持電解質又は「無関係塩」と見なされることが多い。「無関係塩」の効果は、イオン間の静電相互作用に基づく Debye-Hückel 理論を用いて評価することができる。しかし、1 : 1 型強電解質水溶液の場合でも、濃度が約 0.1 mol kg^{-1} 以上では、Debye-Hückel 理論における仮定や近似が成立しなくなると同時に、クーロン力以外の

特異な相互作用を考える必要が出てくることを、玉虫は指摘している¹⁾。経験的な高次項を付加することにより、比較的高濃度の塩溶液中の平均イオン活量係数を見積もることができる場合もあるが、 0.1 mol dm^{-3} 程度を超えると、「強電解質」でさえイオン対等を生成し、完全解離でなくなるのであるから、完全解離を前提にしている理論的に、^{なん}破綻が生じるのは当然のことと言えるかもしれない。

これまでに、著者らは溶液中におけるイオン間の相互作用について研究してきた。その成果として、溶媒和力に乏しい非水溶媒、特に、非プロトン性（水素結合供与性に乏しい）で更に疎プロトン性（水素結合受容性が乏しい）の

¹ 高知大学理学部：780-8520 高知県高知市曙町 2-5-1

溶媒中では、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオン等と陰イオン (ClO_4^- 等は除く) 間に、静電的相互作用だけではなく水素結合や錯形成などの化学的相互作用が働く場合があることを見いだした。このように、本論文では、主に疎プロトン性の非水溶媒中の特異な化学反応を紹介し、その原因を、イオンの活量係数の変化だけに求めるのではなく、イオン会合反応によって説明する。

完全解離を前提にした理論からの逸脱は、非水溶媒中や有機溶媒混合水溶液中、濃厚な塩を含む水溶液で著しいが、そのほかに、界面が関与する分析手法、すなわち、溶媒抽出法や液体クロマトグラフ法における平衡反応や反応速度においても認められる。これらの系中で、反応の特異性が発現しやすいのはなぜなのか、考察を進めていきたい。

2 非水溶媒中の残余水の影響評価

アセトニトリル等の非水溶媒中には、脱水後も必然的に少量の水 (数 mM 程度) が含まれている。このため、通常取り扱う非水溶媒の性質は、「完全脱水」溶媒のそれとは大きく掛け離れているのではないかという疑念がいつもつきまといている。Coetzee と Kolthoff²⁾ は、70% 過塩素酸の水分と当量の無水酢酸を加えることによって、無水の過塩素酸-酢酸溶液をつくり、それをアセトニトリルで希釈して、無水の過塩素酸-アセトニトリル溶液を調製し、塩基の滴定に用いた。しかし、この方法では、混在する酢酸ため、対象となる反応を妨害する恐れがある。池田ら³⁾ は、蒸留法により無水の過塩素酸を調製して、 CH_3CN と HClO_4 間の酸-塩基相互作用を研究した。非水溶媒中の水の含量は、カール・フィッシャー法又は分離カラム Porapak Q を用いるガスクロマトグラフ法⁴⁾によって定量できる。

ところで、非水溶媒中に存在する微量の水 (残余水) は、溶存する化学種の化学平衡・反応速度に対して、特殊な場合を除き、大きな影響を及ぼさないと考えられるが、その根拠を次に示したい。バルク水は水素結合のネットワークにより高度に構造化している。一般に知られている水の特性は、バルク水 (集団) に由来するものである。バルク水はかなり「強い」酸として、また、かなり「強い」塩基としても作用できる。しかしながら、「孤立した」水分子は他の水分子との相互作用がない、又は他の水分子からの補助がないために、バルク水とはかなり異なる性質を示すと考えられる。気相中でも水の多量体が存在する⁵⁾ことから考察すると、水の完全な孤立分子状態は、高温で低密度の水蒸気によってのみ達成されるかもしれないと思われる。

「孤立した」水 (H_2O) の酸性度又は塩基性度とジエチルエーテル (Et_2O) やメタノール (MeOH) のそれとの間には、大きな相違を見いだしにくい。例えば、ジクロロ

Fig. 1 The changes of OH-proton chemical shift values for water, methanol, and ethanol in CD_3CN

エタン中に分散した低濃度の水 (1 mM 程度) の化学反応熱に基づく水のドナー数⁶⁾は 18.0 とされており、この値は Et_2O 又は MeOH のドナー数とほとんど同じである。Gutmann⁶⁾ は、バルクの溶媒としては異常なエントロピー効果をもつ水さえも、ジクロロエタン中に希薄溶液として存在するときには、(構造化がない、又は構造化に乏しい) 他の溶媒と直線関係によく乗ることは注目すべきことであると述べている。水素結合 (相互作用) によらない本来の単独水分子の酸性度は、バルク水から類推されるものより、極端に小さい。水の O-H 結合のエンタルピーは $463 \text{ kJ}^7)$ であり、メタンの C-H 結合エンタルピー $413 \text{ kJ}^7)$ よりも大きいほどであり、全く簡単には解離できないのである。

Fig. 1 にアセトニトリル (MeCN) 中の水の含有量変化による H_2O プロトン核磁気共鳴 (NMR) ケミカルシフト値 (TMS 基準) の変化を示している (未発表データ)。脱水したアセトニトリル中に残存する微量の水のケミカルシフト値は約 2.1 であるが、水含量の増加に伴い、ケミカルシフト値がバルク水のそれに近づいている。水素結合による構造化を有するメタノール、エタノール及びその他のアルコール類についても水の挙動と同様の変化を示した。Silverstein ら⁸⁾ は、「塊りの水」と「孤立した水」の違いを次のように記述している。懸濁した水滴又は試料管の壁にフィルム状で存在するような「塊りになった」水は CDCl_3 中で δ 約 4.7 にピークを与える。溶解した (単量体) の水は CDCl_3 中において δ 約 1.5 で吸収し、希薄溶液ではスペクトルの重要な部分を著しく妨害する。アセトンやジメチルスルホキシド (DMSO) 中においても、残余水又は少量の水のケミカルシフト値はやはり小さく、逆に、多量に混合された水はバルク水に近づいている⁹⁾。

Fig. 2 Conductometric titration curves of 0.0050 M sulfonic acids (25 ml) with 0.50 M triethylamine in benzonitrile at 25°C

(▲) methanesulfonic; (□) *p*-toluenesulfonic; (○) benzenesulfonic acids

以上のように、非水溶媒中に分散して存在する微量の残余水は、バルク水とは異なり、大きな集団を形成することができないため、その酸性度及び塩基性度は共に極めて小さくなる。言い換えると、非水溶媒中の水は、その濃度が十分に低いときには、同濃度のジエチルエーテルと同程度の効果しか及ぼさないと、著者らは考えている。しかしながら、強力なルイス酸 (Al^{3+} , In^{3+} 等) が存在するときには、「孤立した」水分子との直接的な反応が十分あり得る。こうしたことから、純非水溶媒を扱う研究においては、溶媒の脱水、使用するガラス容器の乾燥、試薬の付着水又は結晶水の除去及び大気湿度に至るまでに細心の注意が必要である。非水溶媒を扱う研究室では、容量ガラス器具でさえ、120°C の乾燥機中で、ガラス表面の水を完全に取除いた後に使用することが、日常的に行われている。

3 酸と塩基の特異な反応：ホモ共役及びヘテロ共役反応

水、アルコールなどの両性溶媒中では、溶媒と溶質間の水素結合力が強いため、溶質間の水素結合相互作用は働きにくい。しかし、非プロトン性溶媒中では、弱酸 (HA) から生じる共役アニオン (A^-) は、非解離の酸分子と、水素結合により相互作用し、次式に示すようなアニオン性のホモ共役又はヘテロ共役反応を引き起こすことが可能であり、酸塩基反応はかなり複雑になる。

Scheme 1 The proposed homoconjugated species, $(\text{HSO}_4^-)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$

役 (A と A' が異なるとき)

一方、カチオン性のホモ共役及びヘテロ共役反応は、弱塩基 (B) とその共役酸 (BH^+) 間の相互作用によって生成する。

著者らは、ドナー数 (DN) 及びアクセプター数 (AN) が共に小さい (それぞれ 11.9 及び 15.5) ベンズニトリル中 (比誘電率 $\epsilon_r = 25.2$) では、メタンスルホン酸や *p*-トルエンスルホン酸などのスルホン酸類 (HA) さえも弱酸として作用し、1:2 型ホモ共役種 $\text{A}^-(\text{HA})_2$ を生成することを、導電率滴定法 (Fig. 2) により明らかにした。ところで、Kolthoff と Chantooni¹⁰⁾ は MeCN 中において、ブチルアミンにより H_2SO_4 を導電率滴定し、2/3 当量点において、明瞭な導電率の極大を観測した。この実験結果を、1:1 型ホモ共役種の生成 ($\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) に起因すると結論付けている。しかしながら、2/3 当量点において極大が生じるのなら、1:1 型種ではなく、二つの共役塩基イオンと一つの酸分子による 2:1 型ホモ共役種の生成 (Scheme 1) に基づくとすべきであると著者らは論じた¹¹⁾。

ドナー数が大きな *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中 (DN = 26.6) においてさえ、リン酸類はホモ共役などの会合種を生成する¹²⁾。このとき 1:1 型ホモ共役種の安定性は、ホモ共役にかかわる (リン酸類の) OH 基の個数に依存すること、すなわち、 $(\text{PhO})_2\text{PO}(\text{OH})$ よりも $\text{PhOPO}(\text{OH})_2$ や $\text{PO}(\text{OH})_3$ のほうが安定なホモ共役種を形成できることを実証した (Scheme 2 参照)。

4 アルカリ金属イオンが関与する錯形成反応

4.1 アザクラウンエーテルとアルカリ金属イオン間の相互作用

アルカリ金属イオンの錯形成能力は、言うまでもなく、遷移金属イオンのそれよりもはるかに小さく、希薄な水溶液ではほとんど認められないとされる。しかし、水溶液中では、アルカリ金属イオンは、既に水分子による錯形成、すなわち、水和を受けていることを念頭に置かなくてはな

Scheme 2 Homoconjugation with single and multiple hands between HA and A⁻ in DMF

らない。クラウンエーテルをはじめとする大環状化合物とアルカリ金属イオンとの相互作用「錯形成」は、様々の手法により広範に研究されている¹³⁾。

アザクラウンエーテル類は、MeCN 中でポーログラフ法の水銀溶出波を与えるが、アルカリ金属等のルイス酸の共存によって、陽極波の半波電位 $E_{1/2}$ が正電位側にシフトする。この正側への電位シフトを利用して、各種のアザクラウンエーテル類とアルカリ金属イオン等との錯生成定数を求めた^{14)~16)}。また、同様に鎖状のポリアミン類とアルカリ金属イオンとの相互作用の大きさを見積もった¹⁷⁾。

4.2 配位結合と「逆配位」(“reverse-coordination”)

MeCN 中で Li⁺、Na⁺ 及び K⁺ の過塩素酸塩に対して、安息香酸イオン (PhCOO⁻) は、2 個配位し、安定な錯体を生成することを通常のポーログラフ法により見いだした。大過剰の PhCOO⁻ (Et₄N⁺) 共存による金属イオンの半波電位の負側へのシフトから、全生成定数 (K_f/M^{-2}) をそれぞれ $10^{16.7}$ 、 $10^{8.4}$ 及び $10^{4.2}$ と見積もった¹⁸⁾。また、LiClO₄ に Cl⁻ (Et₄NCl) を多量に添加すると、Li⁺ の還元波の半波電位は負側にシフトするが、この負側へのシフトを解析し、Li⁺ (Cl⁻)_n ($n = 1 \sim 4$) の生成定数を求めた¹⁹⁾。

逆に、CH₃COO⁻、PhCOO⁻ (共に Et₄N⁺ 塩) に対し、当量程度の Li⁺ 又は Na⁺ を共存させると RCOO⁻ M⁺ の沈殿が生じるが、そこに大過剰の金属イオンを加えると、沈殿は再溶解することから、「逆配位」種 RCOO⁻ (M⁺)₂ が生成することを提案した¹⁸⁾。ここで、「逆配位」とは単電荷の陰イオン 1 個に対して複数の金属イオンが結合することを意味し、逆供与 (back donation) とは全く異なる概念である (引用文献²⁰⁾ 参照)。また、RCOO⁻ に対し、多量の共役酸 (HA) を添加すると、1 個の陰イオンに対して 2 個の酸分子が結合した、ホモ共役種 [RCOO⁻ (HA)₂] が生成することを確認した。MeCN 中の「逆配位」種の生成の可能性については、既に β-ジケトンであるアセチルアセトナトイオン及び酢酸イオンについて、それぞれ Murray²¹⁾ 及び板橋²²⁾ が示唆していた。

紫外・可視吸収スペクトル法によっても、カルボン酸イオンについての「逆配位」種の生成が明らかになった²³⁾。Fig. 3 には、LiClO₄ 又は NaClO₄ の濃度の増加に伴う C₆H₅COO⁻ の約 225 nm のピークの吸光度の変化を示している。当量付近の金属イオンの共存により白沈が生じ、吸

Fig. 3 The absorbance change of the benzoate ion (2.0×10^{-3} M C₆H₅COOEt₄N) by the addition of an excess of LiClO₄ (○), NaClO₄ (△), and Et₄NClO₄ (□, containing 2.0×10^{-3} LiClO₄)

Solid marks show the equivalent amount.

光度は低くなっているが、100 倍量の金属イオンの共存により沈殿は再溶解し、吸光度は著しく増大している。しかし、LiClO₄ を加えることにより生じた沈殿に対し、非金属塩の Et₄NClO₄ を大過剰添加しても塩が再溶解することにはなかった。上記のような溶解度の変化はさておき、スペクトルの変化によっても「逆配位」種の生成が観測された (Fig. 4a 及び 4b 参照)。2,4-ジニトロ安息香酸イオン (A⁻) に対して当量までの LiClO₄ を添加すると、沈殿が生じることなく 300 nm 付近の吸光度が減少し、代わりに 250 nm 付近の吸光度が増大した。このとき出現した 297 nm の等吸収点は A⁻ と Li⁺A⁻ の共存を示している。当量を越える金属イオンの添加により、等吸収点は 291 nm に移行したが、この等吸収点は Li⁺A⁻ と (Li⁺)₂A⁻ の共存を示唆していると思われる。ベンズニトリル中において、ピクリン酸イオンに対し過剰の Li⁺ を添加すると、同様の等吸収点の移動が起こり、Li⁺ とピクリン酸イオン間のイオン対及びイオン対を超える「逆配位」種の生成が確認された²⁴⁾。

ベンゼンスルホン酸イオンに対して、過剰の Li⁺ が共存する場合には、複数の Li⁺ が陰イオンに対して結合できるため、いったん減少した吸光度が増加したが、Na⁺ 濃度を増加させたときには、C₆H₅SO₃Na 沈殿の量が増えるだけであった (Fig. 5 参照)²⁰⁾。リン酸系について述べてお

Fig. 4(a) UV spectral changes with the molar ratio (up to 1 : 1) of LiClO_4 to 2,4-dinitrobenzoate ion (2.0×10^{-4} M) in MeCN: (—) 1) 0; (·····) 0.2; (---) 0.4; (— · —) 0.6; (— · — ·) 0.8; (—) 6) 1.0

Fig. 4(b) UV spectral changes of 2,4-dinitrobenzoate (2.0×10^{-4} M) by the addition of excess amounts of LiClO_4 : (—) 1) 0; (·····) 2) 2.0×10^{-4} ; (---) 1.0×10^{-3} ; (— · —) 1.0×10^{-2} ; (— · — ·) 4.0×10^{-2} ; (—) 6) 0.1 and 0.2 M LiClO_4

Fig. 5 Changes of absorbances of $\text{Et}_4\text{N C}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ (5.3×10^{-3} M) with increasing concentration of alkali metal perchlorates in MeCN: (○) LiClO_4 ; (□) NaClO_4 ; (▲) Et_4NClO_4 in addition to 0.01 M LiClO_4

Scheme 3 The weak interaction between the pyridinium ion and the acetate ion associated with lithium cations

の相互作用はあまり明確ではないといえる。

ところで、Hickey ら²⁶⁾は、ピリジン中におけるカルボン酸類のポーラログラフ的還元電位が、 Li^+ イオンの添加により、過塩素酸や *p*-トルエンスルホン酸などの強酸の還元電位と同じになる現象、すなわち、一種の「水平化効果」を見いだした。辻ら²⁷⁾は、この現象をイオン会合及び交換反応によって説明を試みたが、著者らは「逆配位」種 $\text{RCOO}^-(\text{Li}^+)_2$ の生成に基く、フリーのピリジニウムイオン (PyH^+ , Scheme 3 参照) の生成に基き、水平化する原因を定量的に説明することに成功した²⁸⁾。この件に関しては、辻から好意的なメッセージを受けたことを付記しておく。

5 導電率法による高次イオン会合の研究

5.1 イオン対生成と高次イオン会合

導電率法 (コンダクトメトリー) は、イオン種の輸送現象に基づき、溶液中の化学種の存在状態や存在量 (濃度) を調べる方法である。通常の電気伝導度理論又は解析法は、電解質が (1) 完全解離するか、又は (2) 会合するが、それ以外の高次の反応は起こらないことを前提にしている。この前提条件は、希薄水溶液等については、ほぼ問題がないと思われる。しかしながら、溶媒の誘電率が小さくなる、溶媒和力が弱くなる、電解質濃度が高くなる等によって、溶液中で電解質からのイオンは 1 : 1 型イオン対

くと、アセトン中でジフェニルホスフェイトイオン $[(\text{PhO})_2\text{PO}_2^-]$ と Li^+ 間の配位及び「逆配位」種の生成定数が求められた²⁰⁾。以上のように、溶媒和力の弱い疎プロトン性非プロトン溶媒中においては、各種の陰イオン、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン、塩化物イオン等は、 Li^+ 又は Na^+ と単に 1 : 1 型イオン対を作るだけではなく、1 : 2 及び 2 : 1 型の会合体を生成することが確実にってきた。

ここで、過塩素酸イオンの効果について、考察しておく。過塩素酸イオンは立体的に対称性がよく、電荷の偏りがほとんどないので、錯形成力がほとんどないと考えてよい。同様に BF_4^- 、 PF_6^- など中心元素の配位数が満たされ、立体的に対称性の良い陰イオンや Et_4N^+ などの第四級アンモニウムイオンは、クーロン相互作用はさておき、錯形成や水素結合などの化学的相互作用には与しないものとして取り扱うことができる。各種の遷移金属イオンと過塩素酸イオン間の錯生成反応の可能性が考察されているが²⁵⁾、そ

Fig. 6 Observed molar conductivities (Λ) in THF at 25°C: (●) LiClO_4 ; (○) LiPic ; (◇) $2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{-OLi}$; (△) LiNO_3

Fig. 7 Changes of equilibrium concentrations of each species with the LiPic concentration in THF: (○) simple ions; (●) the ion pair; (△) triple ions

を生成するほかに、高次のイオン会合を起こすことがあり得ると提案してきた。高次のイオン会合とイオン対生成反応が同時に起こっている系について、通常の電気伝導度理論を用いて解析を試みると、仮にその理論がいかに厳密であったとしても破綻が生じることは必至であり、解析結果は、現実とは乖離したものになってしまうはずであり、注意が必要となる。

5・2 低誘電率溶媒中の三重イオン生成

Fuoss ら²⁹⁾は、誘電率が低い ($\epsilon_r < 23.2$) 溶媒中では、イオン対とイオンとの反応 (静電的な三重イオンの生成) が起こり得るとしている。特に、誘電率が 10 以下では、導電率曲線上に極小が生じる場合があり、この現象が「三重イオン生成」発見の端緒となった。極小の出現を、他の原因に求めるなど³⁰⁾³¹⁾、異論は残っているものの、低誘電率媒体中の高次イオン会合は、広く受け入れられている。

テトラヒドロフラン (THF) 等の低誘電率溶媒中 ($\epsilon_r < 10$) で極小が生じる塩濃度 ($c_{\min}$) (Fig. 6) と三重イオン生成定数との間の直線性が、初めて実証された³²⁾。この直線関係は、理論的には古くから予想されていたものである³³⁾が、このように長期間、理論的予測が実証されずに残されていたのは、最も基本的な塩と見なされる LiCl 等が低誘電率媒体中で、三重イオン生成反応に加えて、大きな四重極子生成 (イオン対の二量化) 反応を示すために、導電率曲線上に極小が生じない³²⁾こと等が原因と思われる。THF 中で四重極子が生成しにくいピクリン酸リチウム (LiPic) の分析濃度の増加に伴う単イオン、イオン対及び三重イオンの平衡濃度の変化を Fig. 7 に示す。

LiBr は LiCl と異なり、THF 中で導電率曲線上に極小を生じた ($C_{\min} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$)。導電率曲線上の各

塩濃度のモル導電率は、 Li^+ と Br^- 間のイオン対、対称的な三重イオン、及び (中程度の強さの) 四重極子生成反応によって説明できた。おもしろいことに、THF と同程度 ($\epsilon_r = 7.58$) の誘電率を有する 2-エチル-1-ヘキサノールを少量添加すると、極小の生じる塩濃度が高くなった。プロトン性溶媒の添加により、誘電率の変化はないが、溶媒和力が大きくなるために、三重イオン生成が起こり難くなったことに起因していることを明らかにした³⁴⁾。

5・3 溶媒和力が弱い高誘電率媒体中における高次イオン会合

溶媒和力が小さい溶媒、特に疎プロトン性非プロトン溶媒中 (水素結合の受容性及び供与性が共に極めて弱い) では、その誘電率が高くても ($20 < \epsilon_r < 65$)、1:1 型電解質からイオン対 (MX) を越えて、水素結合力又は配位結合力による三重イオン (M_2X^+ , MX_2^-) 及び四重極子 (M_2X_2) が生成する³⁵⁾。このような高次のイオン会合が起こる場合には、Shedlovsky 法³⁶⁾など 1:1 の会合だけを考慮した解析法には破綻が生じるが、その端的な例を示しておきたい。Fig. 8 には、プロピレンカーボネート (PC) 中のトリフルオロ酢酸リチウム (LiCF_3COO) の導電率曲線を示している。イオン対生成反応により計算された導電率 (Λ_{calc}) は、 $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ 付近の低濃度におけるモル導電率 (Λ_{obsd}) を説明できるが、高濃度になると実測値より、高い値になる。このように、塩濃度が高くなると、1:1 型イオン対生成により予想される導電率 Λ_{calc} よりも実測値 Λ_{obsd} が低くなっていくのは、濃度の増加とともにイオン対の二量化が進行することによる。Wu ら³⁷⁾は PC 中のトリフルオロ酢酸リチウムの導電率を測定し、解析不可能としたが、溶液熱測定により、二量体 [$(\text{Li}_2(\text{CF}_3\text{COO}))_2$]

Fig. 8 Observed and calculated Λ values of lithium trifluoroacetate $[(0.4 \sim 6.0) \times 10^{-3} \text{ M}]$ in PC: (○) observed; (●) calculated with only ion-pair formation; (▲) calculated with ion-pair and (weak) triple-ion formation; (□) calculated with ion-pair, (weak) triple-ion, and (strong) quadrupole formation

の生成を示唆している。後に Jansen ら³⁸⁾は、PC 中のトリフルオロ酢酸リチウム等について、精密な導電率データを提示したが、それを、Fuoss-Hisa 式で解析を試みたものの失敗に終わり、この塩は溶液中では様々なイオン会合種を生成していると結論付けた。

このように、高濃度になるとイオン対に加え、四重極子（イオン対の二量体）の生成が著しくなる系をそのまま Shedlovsky 解析すると、 $CASf^2$ 対 $1/\Lambda S$ の関係は直線ではなく、Fig. 9 に示すように凹の曲線となり、最小自乗法による直線の Y 切片の逆数から計算される限界モル導電率 Λ_0 の値は、実際の値よりも大きな値となる。強電解質についての Kohlrausch の法則からは Λ_0 ($\text{LiC}_2\text{F}_5\text{COO}$) = 24.03 となったが、Fig. 9 の解析からは、44.86 という仮想的な値（極めて高い値）が与えられた。このとき、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{COO}$ の Λ_0 値を求めるために利用した LiClO_4 、 $\text{Et}_4\text{NC}_2\text{F}_5\text{COO}$ 及び Et_4NClO_4 は「強電解質」であるか、又はせいぜいイオン対を生成するだけであるが、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{COO}$ は高次イオン会合（この場合は四重極子生成）を引き起こしているのである。ここで気付くことは、陽イオンが金属イオンではなく、 Et_4N^+ であれば、陰イオンがなんであれ、「強電解質」となり、一方、陰イオンが ClO_4^- であれば、陽イオンが金属イオンであったとしても、「強電解質」として作用することである。

Fig. 9 Shedlovsky plots for $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{CO}_2$ in PC: (○) experimentally observed points; (□) simulated points with ion-pair, triple-ion, and quadrupole formation; (●) simulated points with ion-pair formation

イオン対に加え三重イオン生成が起こる場合には、Shedlovsky 解析の $CASf^2$ 対 $1/\Lambda S$ 関係は、四重極子生成のときは反対に、凸型の曲線となる。それに従い、高濃度側で傾斜が小さくなるため、結果としての傾斜は小さく見積もられることになる。極端な場合には、傾斜が小さくなるどころか、ほぼ水平にさえなることもあり (Fig. 10 参照)、この傾斜から計算される会合定数はゼロ ($K_a = 0$) と算出されるため、高次のイオン会合が著しく起こる（真の）弱電解質でありながら、誤って強電解質と見なしてしまうことがあり得る。

最も奇異に感じられることは、水溶液中 ($\epsilon_r \sim 80$) で完全解離する LiCF_3COO 又は $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{COO}$ が誘電率の高い PC 中 ($\epsilon_r \sim 65$) で弱電解質に変貌してしまうことである。この点について Barthel ら³⁹⁾は、著者らの研究を批判的に評論している。ここでは、発想を転換し、疎プロトン性溶媒である PC 中においては、 Li^+ 及び CF_3COO^- はもはや強電解質を構成する要件を失っており、それぞれ水中での H^+ 及び CH_3COO^- と同様の挙動をすると考えなくてはならないようである。

MeCN 中で、 Li^+PMBP^- (lithium 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolonate: 一種の β -ジケトン) の導電率曲線上に極小を観測し、これらのモル導電率 (Λ) を、三重イオンを含む高次イオン会合によってほぼ定量的に説明した (Fig. 11 参照)⁴⁰⁾。三重イオンには $\text{Li}^+(\text{L}^-)_2$ 及び $(\text{Li}^+)_2\text{L}^-$

Fig. 10 Shedlovsky plots for $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{CO}_2$ in PhCN: (○) experimentally observed points; (□) simulated points with ion-pair, triple-ion, and quadrupole formation; (▲) simulated points with ion-pair and triple-ion formation; (●) simulated points with ion-pair formation

の2種類あるが、その両者とも十分に生成しないと、極小は出現しないことが計算された。 Li^+ の4配位錯体 $\text{Li}^+(\text{L}^-)_2$ 及び逆配位化学種 $(\text{Li}^+)_2\text{L}^-$ の生成を、それぞれ、 ^7Li NMR及び紫外・可視吸収スペクトル法によって確認した。

5・4 水溶液中における酢酸分子の二量化

ベンゼンや四塩化炭素のような非極性溶媒は、水素結合性の弱い溶媒であり、その中で酢酸などのカルボン酸は、水素結合力による二量化反応を引き起こすことはよく知られている。一方、極めて希薄な酢酸水溶液中では、多くの酢酸分子がプロトン解離して、酢酸イオンになっている上に、溶質-溶媒間の水素結合相互作用が強いので、酢酸分子が二量化することはほとんどあり得ない。しかし、酢酸濃度がある程度高くなると、水溶液中においても酢酸分子の二量化が起こり得ることは、凝固点降下法、ラマンスペクトル法又は蒸気圧測定法等の結果に基づき、古くから示唆されており、広範な研究がなされている⁴¹⁾。鈴木らは、水溶液中のカルボン酸類の二量化に及ぼす圧力効果を導電度法で測定している⁴²⁾。

導電率データから得られる酢酸の解離定数は、Debye-Hückel理論による活量係数の補正が有効である濃度範囲で測定したにもかかわらず、高濃度側では、低濃度におけ

Fig. 11 ΔS - $C^{1/2}$ plots of lithium 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (LiPMBP) in MeCN at 25°C: (○) observed; (◆) calculated with ion-pair, triple-ion, and quadrupole formation

る測定値の外挿値から逸脱してしまうことが知られている。この現象は、酢酸濃度増加に伴う誘電率の変化や非解離酢酸分子による酸解離に対する「medium effect」等によって説明されたりした。しかし、Katchalskyら⁴³⁾は導電率データの緻密な解析を基に、解離定数の変動は、水溶液中における酢酸分子の二量化に基づくものと主張した。本研究では、Katchalskyらの解析した導電率データ⁴⁴⁾をそのまま著者らの解析法によって再解析する。水溶液中においても酢酸濃度が比較的高くなっていく(<0.05 M)と二量体(四重極子)生成反応が進行するために、上に述べた非水溶媒中でなく水溶液中においても電解質の導電率の解析に破綻が生じてしまうのであるが、その機構(からくり)を解き明かしたい⁴⁵⁾。

ここで用いた解析法の概略を次に示すが、酢酸をHXと表記し、電荷は省略することにする。

プロトンについての質量均衡は、酢酸の全濃度を C_s とすると、

$$C_s = [\text{H}] + [\text{HX}] + 2[\text{H}_2\text{X}_2] \quad (3)$$

であり、式(3)に式(1)及び(2)を代入し、整理すると式(4)が得られる。

$$2K_{41}K_1^2[\text{X}]^4 + K_1[\text{X}]^2 + [\text{X}] - C_s = 0 \quad (4)$$

$[\text{H}] = [\text{X}]$ であるから、モル導電率と C_s 、平衡イオン濃

Table 1 Molar conductivities ($\Lambda/S\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$) of acetic acid in water at 25°C observed by MacInnes and Shedlovsky^{a)} and the relative error in the calculated Λ values by our analytical method

Total concn. $10^3 \times C/\text{M}$	$\Lambda/S\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$	Rel. error/% ^{b)}	Rel. error/% ^{c)}
0.028014	210.32	+0.01	+0.01
0.11135	127.71	-0.02	-0.03
0.15321	112.02	+0.10	+0.10
0.21844	96.466	+0.05	+0.05
1.02831	48.133	+0.05	+0.03
1.36340	42.215	-0.01	-0.03
2.41400	32.208	+0.05	+0.01
3.44065	27.191	+0.06	+0.01
5.91153	20.956	+0.07	-0.02
9.8421	16.367	+0.10	-0.05
12.829	14.371	+0.23	+0.03
20.000	11.563	+0.33	+0.02
50.000	7.356	+0.076	-0.00
52.303	7.200	+0.70	-0.10
100.00	5.200	+1.49	-0.01
119.447	4.759	+1.65	-0.13
200.000	3.650	+2.94	+0.06
230.785	3.391	+3.30	+0.01

a) Ref. 43); b) Calculated with K_1 alone; c) Calculated with $K_1 = 5.0745 \times 10^4$ and $K_{41} = 0.17$

度 $[X]$ 及び限界モル導電率の補正値 Λ_0' の関係は式 (5) である.

$$\Lambda = \Lambda_0'[X]/C_s \quad (5)$$

限界モル導電率 Λ_0 の補正には Onsager の極限式 ($\Lambda_0' = \Lambda_0 - (\alpha\Lambda_0 + \beta)\sqrt{I}$) を用いた. ここで α , β 及び I は, それぞれ緩和効果, 電気泳動効果に関する項及びイオン強度である. 測定濃度領域のすべての測定 Λ 値を満たすような式 (4) における K_1 及び K_{41} の最適値を計算を繰り返すことにより見いだした. なお, 当然のことながら Debye-Hückel 式により, イオン種について活量係数の補正を行った.

Table 1 に, MacInnes ら⁴⁴⁾ によって測定された導電率データ及び著者らの解析法により解析した計算値の実測値に対する誤差を%単位で示している. (1:1) 会合定数 K_1 (Katchalsky ら⁴³⁾ による解離定数 1.753×10^{-5} の逆数: $K_1 = 5.7045 \times 10^4$ 及び $\Lambda_0 = 390.59$ ⁴⁴⁾ をそのまま利用した) により導電率を説明しようとする, 酢酸濃度 0.02 M 以上では, 計算による予想導電率よりも実測導電率は明らかに低くなる. ここで K_1 に加えて, 二量化定数 $K_{41} = 0.17$ 導入すると, $\pm 0.1\%$ 程度の誤差範囲で, 酢酸濃度 $2.8 \times 10^{-5} \sim 0.23$ M 範囲の全測定値を説明することができた. なお, Katchalsky らは二量化定数として 0.16 を与えている. ここで得られた会合定数及び二量化定数を用いて計算

Fig. 12 Changes of equilibrium concentrations of each species with the CH_3COOH concentration in H_2O calculated with $K_1 = 5.7045 \times 10^4$ and $K_{41} = 0.17$: (○) simple ions, $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$; (●) the ion pair, $[\text{CH}_3\text{COOH}]$; (◆) the dimer, $[(\text{CH}_3\text{COOH})_2]$

すると, 各化学種の平衡濃度の割合は, Fig. 12 に示すようになった. 低濃度分は一部省略しているが, 示された全濃度範囲 ($1 \times 10^{-5} \text{ M} < C_s < 0.231 \text{ M}$) にわたり, イオン対 (酢酸分子) が大部分を占める. 酢酸濃度の増加に伴い, 単イオン ($[\text{H}] = [\text{X}]$) が減少する代わりに二量体 ($[\text{H}_2\text{X}_2]$) が増加しており, 0.1 M 付近で単イオンよりも二量体が優先するようになることが分かる.

水溶液中の酢酸は, 1:1 型イオン会合に加えて二量体 (四重極子) の生成を引き起こすので, 1:1 型イオン会合だけを想定した理論式は, いかに精密な理論式であっても, PC 中のリチウムトリフルオロ酢酸等の場合と同じように, 破綻するであろう. Shedlovsky 法³⁶⁾は, 高次項の一部だけを組み入れただけのそれほど精度の高い理論式とはいえないが, 適用範囲が広いのでよく利用されている. Table 1 の導電率データを, Shedlovsky 法によって解析し, 見掛けの限界モル導電率 Λ_0 と会合定数 K_a を計算すると, 上で予想した結果が得られた. すなわち, 二量体の生成を考慮しなくてもよいような低濃度側のデータだけの解析結果と高濃度側データも含んで解析した結果には, 大きな違いができた. サンプルングポイント 1~8, 1~12, 1~16 及び 1~18 について, 見掛けの Λ_0 値は, それぞれ, 391.28, 402.51, 542.69 及び 1046.2 と著しく増大した. この間, 見掛けの K_a 値は 5.73×10^4 から 4.24×10^5 まで増加した.

Katchalsky らによる解析法⁴³⁾は, 1:1 型イオン会合とその二量化反応が共に起こる系の解析に有効である. また,

Fuoss-Kraus の解析法²⁹⁾は、1:1 型イオン会合に加えて三重イオン生成のみが起こるときにうまく利用できる。しかし、どちらの解析法も、三重イオン生成と二量化反応の両方が進行するときに利用できるような設計されていない。ここでは詳しく述べないが、上記の式(4)に三重イオンの項を加え一般化した著者らの解析法²⁰⁾³⁴⁾³⁵⁾⁴⁰⁾は、彼らの解析法とは根本的に異なり、1:1 型イオン会合、三重イオン生成及び二量化(四重極子生成)反応が同時に起こるときにも解析可能である。この解析法の開発により、溶液中の高次イオン会合状態を、従来とは異なり格段に詳しく理解できるようになったといえる。

6 M^+ 及び M^{2+} と塩基又は陰イオン間の化学的相互作用

6.1 酸塩基又は金属指示薬等に及ぼす塩効果

陽イオン及び陰イオンの両者に対して溶媒和力が弱い疎プロトン性溶媒中では、電荷が球対称的に分散している ClO_4^- などを除く多くの陰イオンは、アルカリ金属 (M^+) 又はアルカリ土類金属イオン (M^{2+}) と予想以上に大きな相互作用をする。

ローダミン B base (この場合 HCl は結合していない) に MClO_4 及び $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ を添加すると、溶液内反応により、分子内 γ -ラクトン環 (C-O) が切断されることが分かった。クリスタルバイオレット・ラクTONの開環に対しては、カルボン酸イオンとの結合力の強い Mg^{2+} だけが有効であった⁴⁶⁾。金属イオン添加によるフェノールレッド、プロモチモールブルー等の sulfonephthalein 系指示薬の発色の変化は、金属イオンとスルホン酸イオン間の化学的相互作用に基づく γ -スルトンの開環によるものであると結論した⁴⁷⁾。ローダミン B base と同じように、フルオラン骨格を持つ黒色発色色素は、MeCN 中でアルカリ金属又はアルカリ土類金属イオンと反応して、発色することが確認された⁴⁸⁾。

MeCN 中で、酸塩基指示薬「メチルイエロー」 $\{p\text{-(dimethylamino)azobenzene}\}$ を用いて測定した Hammett の酸度関数 H_0 (pH に対応) は、塩を共存させると大きく変動してしまうことを見いだした⁴⁹⁾。この塩効果は、プロトン化した指示薬 (Ind) 上の H^+ と大過剰に共存する金属イオンとのイオン交換反応 {式(6)} 及び、ホモ共役反応を伴う脱プロトン化反応 {式(7)} によって説明された。

水溶液中におけるキレート滴定の金属指示薬としてよく使用される PAN[1-(2-pyridylazo)-2-naphthol] は、水溶液

中でアルカリ土類金属イオンとは明確な錯形成をしないとされている。しかし、MeCN 中では、PAN 分子と Mg^{2+} 間で脱プロトンを伴う明確な錯生成反応が観測された。また PAN の誘導体である 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol 中のジエチルアミノ基と Mg^{2+} 間の相互作用等も確認された⁵⁰⁾。

6.2 2 種類のイオン対の生成: 「接触イオン対」と「溶媒介入イオン対」

MeCN 中で、七員環を有するトロポロン ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{H}$) とトリエチルアミン (Et_3N) 間のプロトン移動反応⁵¹⁾は、共存するアルカリ金属 (M^+) 又はアルカリ土類金属イオン (M^{2+}) 過塩素酸塩によって大きく促進された。一方、 Et_4NCl の添加によって、「フリー」のトロポロンイオンが生成した {式(8) 及び (9) 参照}。 Li^+ と結合したトロポロンイオンはフリーのそれより短波長側に吸収バンドを与えた。

同溶媒中で、各種のニトロフェノールから塩基へのプロトン移動反応に及ぼす塩効果が研究され、 MClO_4 又は $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ の添加により、金属イオンとフェノレートイオンが強く結合して「接触イオン対」 $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-(\text{M}^+)_2, (\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-(\text{M}^{2+})]$ (Fig. 13 参照) が生成する一方、 Et_4NX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の添加によって、「フリー」のフェノレートイオン $[(\text{Et}_4\text{N}^+)\cdots(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-]$ 又は「溶媒介入イオン対」(Fig. 14) の生成が観測された⁵²⁾。

7 ソルボリシス反応速度に及ぼす濃厚塩効果の解明

7.1 M^+ 又は M^{2+} によるハロゲン化物イオンの引き抜きによるカルボカチオンの生成

溶液中におけるカルボカチオンの安定化の問題は、有機反応機構、特にソルボリシスにおける $\text{S}_\text{N}1$ 及び $\text{S}_\text{N}2$ 反応を考察する上で、たいへん重要である。幾つかの溶媒、例えば SO_2 中で triphenylmethyl chloride (trityl chloride, Ph_3CCl) はイオン化するが、MeCN 中では、ほとんどイオン化していない。 HgCl_2 , AlCl_3 及び SnCl_4 等の金属塩化物を添加すると、トリチルカチオン (Ph_3C^+) が定量的に生成することが知られている⁵³⁾: $\text{Ph}_3\text{CCl} + \text{MCl}_m \rightleftharpoons \text{Ph}_3\text{C}^+ + [\text{MCl}_{m+1}]^-$ 。 MeCN 中で、 Ph_3CX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) に MClO_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$) 及び $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) を添加すると、 Ph_3C^+ が生成することを、紫外・可視吸収スペクトルにより見いだした⁴⁶⁾。 4-MeO-置換したトリチ

Fig. 13 Changes of visible absorption spectra of 2,5-dinitrophenolate ($[\text{Et}_4\text{N}^+ 2,5-(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) with increasing concentration of Li^+ in MeCN: (—) 0; (·····) 1.0×10^{-4} ; (---) 2.0×10^{-4} ; (— · —) 5.0×10^{-4} and 1.0×10^{-3} ; (— · — · —) 0.1; (— · — · — · —) 0.2 M LiClO_4

Fig. 14 Production of free 2,5-dinitrophenolate ions by the addition of various concentrations of Et_4NCl to $2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 2,5-dinitrophenol + $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 2-chlorobenzylamine in MeCN: (—) 0; (·····) 1.0×10^{-3} ; (---) 1.0×10^{-2} ; (— · —) 0.1; (— · — · —) 0.2; (— · — · — · —) 0.3 M Et_4NCl

ルクロリド ($4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$) $_n\text{Ph}_3\text{-}_n\text{CCl}$ ($n = 1 \sim 3$) に上記の金属過塩素酸塩を添加すると、相当するトリチルカチオンが生成したが、これらの反応は ^1H 及び ^{13}C NMR におけるケミカルシフトの変化によっても確認でき⁴⁸⁾⁵⁴⁾、更に過塩素酸トリチル類の合成に利用された⁵⁴⁾。

ところで、比較的高濃度の塩化トリチル類に金属イオンを添加すると Li^+ 及び Mg^{2+} を除くすべての金属イオンについて沈殿が生じた。ここで、 Ba^{2+} からの沈殿は、 BaCl_2 ではなく、 $\text{BaCl}^+ \text{ClO}_4^-$ (溶解度: MeCN 中 25°C で約 $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$) であることが、組成分析、IR、X 線粉末法及び熱分析法によって確認された⁵⁵⁾。

7・2 $\text{S}_{\text{N}}1$ 及び $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応基質

上記のように、MeCN 中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属イオンには、 C-X 結合から X^- を引き抜く能力のあることが示された。ここで水溶液又は有機溶媒-水混合溶媒系中等においても、アルカリ金属イオン等と単純な陰イオン間の化学的相互作用を観測できるのであろうかという疑問がわいてくるかもしれない。常温、常圧下の水溶液中では強く溶媒和を受けるため、これらのイオンが直接関与する化学反応平衡を観測することは容易ではない。しかし、反応速度を利用すると、(平衡反応では) とうてい観測できない程度の微少な反応中間体濃度の増加を繰り返し蓄積していく結果、観測可能な反応速度の変化量として計測できるようになることが期待できる。

MeOH- H_2O 混合溶媒中において、adamantyl bromide

及び *t*-butyl chloride 等の典型的な $\text{S}_{\text{N}}1$ 基質に高濃度の LiClO_4 を共存させると、ソルボリシス反応の擬一次反応速度が、指数関数的に増加した⁵⁶⁾。 Na^+ の効果は、 Li^+ のそれより小さかったが、 Mg^{2+} 及び Ba^{2+} の効果はより大きかった。これら金属イオンの効果は、濃厚塩共存による溶媒構造の変化及びその中におけるハロゲン化物イオンと金属イオン間の化学的相互作用によって説明された (Scheme 4 参照)。

isopropyl bromide 及び benzyl chloride 等の $\text{S}_{\text{N}}1 - \text{S}_{\text{N}}2$ 中間基質に対しては、金属イオン添加による速度上昇は、見掛け上ほとんど観測されなかった。逆に、alkyl bromide 等の $\text{S}_{\text{N}}2$ 基質のソルボリシス反応速度は、金属過塩素酸塩添加により低下した。アセトン- H_2O ⁵⁷⁾、ジオキサン- H_2O ⁵⁸⁾、アセトニトリル- H_2O 、DMF- H_2O 及びスルホラン- H_2O 溶媒系についても同様の結果が得られている。

8 水構造的な変化と「二水素エーテル」の生成

8・1 濃厚塩及び有機溶媒の添加による水構造の変化

まず、Frank ら⁵⁹⁾ によって提案された、イオン近傍の水の構造について説明しておきたい。水に塩を溶解させると、イオンの周りに 3 種類の異なる領域が生成すると考えられる。すなわち、A 領域: 水分子が固定された領域、B 領域: 水の構造が破壊された領域、C 領域: 正常な構造をもつ領域 (バルク水) である。例えば、 Li^+ イオンは B 領域よりも A 領域の発達を促すので、構造形成的なイオンに分類される。逆に、 C_s^+ による A 領域の発達はいくらか、

Scheme 4 The mechanism of the enhanced solvolysis (hydrolysis) reaction of the S_N1 substrate in the presence of alkali metal (M^+) or alkaline earth metal ions (M^{2+})

Fig. 15 The Raman spectra of D_2O containing various amounts of Et_4NBr at room temperature: (—) no salt; (---) $R = 20$; (.....) $R = 10$; (-·-·-) $R = 5$; (---) $R = 3.75$ where $R = [D_2O]/[Et_4NBr]$

C_s^+ は構造破壊的イオンである。この議論は、希薄溶液又は比較的低濃度の塩溶液について適用できる。著者らは、水溶液又は有機溶媒混合水溶液中に極めて高濃度の塩が存在すると、C領域が縮小ないし消滅すると示唆してきた⁵⁶⁾。このような極端な条件下では、上記のモデルにおけるB領域（水の構造が破壊された領域）だけが有効な溶媒機能を有すると考えられる。ここでは、水溶媒の性質が変質し、「擬似アルコール」又は「擬似エーテル」すなわち、著者らの命名による「二水素エーテル」($[R][H]-O-[H][R]$)⁵⁸⁾ となっていると考えることができる。

Fig. 15は、室温における種々の濃度の Et_4NBr を含む D_2O のラマンスペクトルを示す。塩に対する水の量($R = [D_2O]/[塩]$)が減少するにつれて、 2390 cm^{-1} のバンドの強度が低下しながら、 2510 cm^{-1} 付近のバンドが増大した。液体 D_2O のOD伸縮振動によるラマンスペクトルは約 2200 cm^{-1} から 2800 cm^{-1} に広がっており、そのピークは約 2510 cm^{-1} であることが報告されている⁶⁰⁾。本研究における Et_4NBr の $R = 20$ におけるラマンスペクトルは、吉村ら⁶⁰⁾によって観測された D_2O 中 Et_4NCl の $R = 16$ にお

けるラマンスペクトルによく似ている。 $-10\sim 90^\circ\text{C}$ の液体 D_2O のラマンスペクトルは、温度の上昇に伴い、 2400 cm^{-1} 付近のバンド強度が減少する代わりに、 2500 cm^{-1} 当たりのバンドが増大することをSchererら⁶¹⁾は報告している。これらのバンドは、 D_2O 分子の対称的な（又は両方の）水素結合「錯体」(2400 cm^{-1})と片方だけの水素結合「錯体」(2500 cm^{-1})によるOD伸縮振動に起因しているとされた。いずれにしても、温度上昇による液体 D_2O の水素結合の（部分的）破壊は 2500 cm^{-1} 付近のバンド強度の増大を促進するのである。したがって、本研究における Et_4NBr 濃度増加によるスペクトルの変化は、水素結合の切断に起因すると結論できる。濃厚塩共存による水素結合の切断により、 D_2O の大きなクラスターは、より小さなクラスターへと変化すると考えられる。

ところで、Brinkら⁶²⁾は、 28°C における異なる濃度の $NaClO_4$ 及び $Mg(ClO_4)_2$ 水溶液中のHDOの(IRスペクトルにおける)OD伸縮振動吸収帯を報告している。塩が共存していない場合の 2500 cm^{-1} の吸収帯（水素結合したHDOのOD伸縮）は塩濃度の増加に伴い、高波数帯（約 $2620\sim 2630\text{ cm}^{-1}$ ）に変化していった。この観測結果に対して、Verrall⁶³⁾は次のようにコメントしている。「高波数側の吸収帯は ClO_4^- イオンによる水素結合の破壊によるものであり、温度上昇によるスペクトル変化と類似している」。

四級アンモニウムイオン(R_4N^+)は、その「疎水的効果」により、イオン径から期待されるよりも大きな構造形成的性質を示すと考えられてきた。しかし、 $20\text{ vol}\%$ $EtOH-H_2O$ 中で測定した結果ではあるが、 R_4N^+ はむしろ水の構造性を破壊する傾向であることが分かり、しかもアルキル鎖の長いほうが、むしろ構造破壊性の強いことがプロトンNMRの化学シフト値の変化から示された⁶⁴⁾。ともあれ、水和部分(A領域)ではなく、溶媒部分(B及びC領域)を観測するためには、 Et_4NBr は最適な塩の一つであると思われる。なぜなら、水溶液中において、 Et_4N^+ 及び Br^- は、共に強い水和を受けることがない上に、水に対

する溶解度が室温でも非常に大きいからである。Verrall⁶³⁾もまた、構造効果と関連付けるには、 R_4NBr 類は適当な塩であると述べている。ここで、 D_2O は H_2O よりもより構造的な高い液体であること⁶⁵⁾を認めながらも、上記の D_2O についての議論は、そのまま H_2O 及び H_2O -混合溶媒にも適用できると思われる。

濃厚な $LiBr$ を含む D_2O のラマンスペクトルは、塩濃度の増加に伴い、約 2390 cm^{-1} にかわり、 2530 cm^{-1} 付近のバンドの大きな増加をもたらした。 $LiBr$ 塩の場合には、ラマンバンド中に、バルク水からシグナルに加えて Li^+ に対する水和効果が含まれているはずである。 Et_4N^+ の場合 (2510 cm^{-1}) とは波数が幾分異なっているのは、 Li^+ に対する強い水和が関係しているためであると思われる。

D_2O に対して DMF やスルホランのような有機溶媒を混合させると、やはり水の水和構造は低下する。これらの有機溶媒-水混合溶媒に Et_4NBr 又は $LiClO_4$ を添加すると、水の構造が更に低下ないし破壊されることが示された。このように、共存する他の溶媒又は濃厚塩により、水そのものの特性が変化し、溶媒機能がもとの「バルク水」のそれとは異なり、むしろ「二水素エーテル」すなわち非水溶媒に近いものに変化しているように思える。

8・2 微小水滴中、高温下又は界面など

逆ミセル中、すなわち有機溶媒中の微小水滴 (nm オーダー) は、塩を添加することにより、水としての特性を更に失うことが明瞭に示された⁶⁶⁾。クロロホルム中で陽イオン性界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロミド又はクロリド等が形成する逆ミセル [$CHCl_3/CTAB$, $CTAC/H_2O$ (1.0 vol%)] の微小水滴に $CoCl_2$ 又は $CoBr_2$ を溶解させると、無色に近いままであるが、そこに $LiClO_4$ 等の塩を添加すると、 $[CoX_4]^{2-}$ の生成量が増加して、溶液は青色に変化する。このような 4 配位のコバルト錯体の生成は、その場の雰囲気が乾燥又は無水条件下であることを示唆している。このようなバルク水の特性を完全に失った場合を、そのまま水溶液の概念で取り扱うと問題の本質を見失う可能性が出てくる。系は少し異なるが、Bjerrum ら⁶⁷⁾は、 $[CoCl_4]^{2-}$ の全生成定数として、イオン強度 0 及び 9 M $HClO_4$ の水溶液中でそれぞれ $10^{-6.6}$ 及び 10^4 と報告し、この 1.5×10^{10} 倍の増加をイオンの活量係数の増加に帰し、 $\gamma_{\pm} \sim 350$ とすれば説明できると記述している。

ところで、高温・高圧の超臨界状態では、水の水素結合はほとんど切れているとされた⁶⁸⁾。しかし、気相中の水分子でさえ二量体以上の多量体を生成することができる⁵⁾のであるから、低圧の気相に比べると密度が著しく高い超臨界水中では、水素結合が残存すると考えるほうが自然であろうと思われる。ともかく超臨界水中の水の構造的性は著し

く破壊され、水としての特性は大幅に失われていると思われる。超臨界水中において、高濃度の $NaCl$ からのイオン多重体生成が示唆されている⁶⁹⁾。

バルク水の性質は、水素結合による水分子の大集団化により発現すると考えられるので、水の大集団化が起こり得ないような状況下では、バルク水の性質は見なくなるはずである。どのようなときにバルク水としての特性が失われる可能性があるかをまとめておきたい。(a) 有機溶媒中の残余水 ($\sim 10^{-3}$ M), (b) 濃厚塩を含有する水溶液又は非水溶媒-水混合溶液, (c) ナノチューブ又は逆ミセル中のナノサイズ微小水滴中 (水の分子数 $n_w < \sim 10^7$), (d) 電極の金属板, イオン交換樹脂, 溶媒抽出の有機溶媒及びガラス表面などの近傍にある水, (e) 超臨界状態等の高温の水は、水素結合による大集団化 ($n_w > \sim 10^7$) を起こすことが困難ないし不可能であり、究極的には、「二水素エーテル」($[R][H]-O-[H][R]$)⁵⁸⁾ としての本来の性質に「還元」されてしまうと考えられる。

9 おわりに

溶液中において化学反応性がほとんどないとされてきたアルカリ金属イオン等には、実は化学反応に直接関与するほど強い「錯形成力」が潜在しており、それが顕在化する場合があるという考えの下に研究を進めた。このようにして、これまでは「異常現象」として取り扱われてきた共存塩による溶液内平衡及び反応速度の変動が、統一的に解釈できるようになったといえる。しかし、溶媒和力に乏しい溶媒中であれば、そのような相互作用の観測も可能かもしれないが、水溶液中では、水の持つ強い水素結合供与性及び塩基性により、溶存する大抵の陰イオン及び陽イオンは反応部位をブロックされてしまっているため、相互作用の観測は不可能に近いものである。しかし、化学平衡に基づく化学種の存在濃度変化そのものを観測する代わりに、極微弱な変位を常時蓄積していくこと、すなわち反応速度の変化に変換すること等により、アルカリ金属イオン等と各種の陰イオンとの化学的相互作用を「観測可能な実在科学」として提示できるようになってきた。

分析化学や無機分野では、水溶液反応を扱うことが大半であり、非水溶媒中の反応様式には無関心ないし無関係であってきただけかもしれないが、これからは非水溶液反応を利用する機会が増えてくることは間違いない。ここで、誤解が生じる危険を顧みず、あえて記述すると、「水溶液反応における遷移金属イオン (例えば Cd^{2+}) の役割を、非水溶媒中ではアルカリ土類金属イオン (Ca^{2+}) が同等に果たすことができる」ということである。水溶液中の H^+ と非水溶媒 (疎プロトン性溶媒) 中の Li^+ 等のアルカリ金属イオンについても同様の関係になっているようである。

このように、アルカリ金属イオン等が化学結合に直接関

与するという本概念が、仮想的のもから現実のものになったとはいえ、アルカリ金属イオン等に対する一般認識又は「共通認識」からすると、とうてい容認できない部分が残るかもしれない。本稿では、これまでほとんど取り上げられてこなかった「溶液中のアルカリ金属イオン等の化学結合力」に基づいて研究を展開し、相互に矛盾のない結論を導き出すことができるようになっていったことを示した。

文 献

- 1) 玉虫伶太: “活量とは何か”, p. 60 (1983), (共立出版).
- 2) J. F. Coetzee, I. M. Kolthoff: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 6110 (1957).
- 3) M. Kinugasa, K. Kishi, S. Ikeda: *J. Phys. Chem.*, **77**, 1914 (1973).
- 4) C. K. Mann: “*Electroanalytical Chemistry*”, Vol. 3, Edited by A. J. Bard, p. 69 (1969), (Marcel Dekker, New York).
- 5) 荒田洋治: “水の書”, p. 48 (1998), (共立出版).
- 6) 大瀧仁志, 岡田 勲訳: “ドナーとアクセプター”, 第2章 (1983), (学会出版センター); V. Gutmann: “*The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*”, (1978), (Plenum, New York).
- 7) 細谷治夫, 湯田坂雅子訳: “基礎物理学 (上)”, p. 123 (1985), (東京化学同人); W. J. Moore: “*Basic Physical Chemistry*”, (1983), (Prentice-Hall, Englewood Cliffs).
- 8) 荒木 峻, 益子洋一郎, 山本 修訳: “有機化合物のスペクトルによる同定法, 第5版”, p. 172 (1992), (東京化学同人); R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morill: “*Spectrometric Identification of Organic Compounds*”, 5th Ed., Chap. 4 (1991), (John Wiley).
- 9) K. Mizuno, S. Imafuji, T. Ochi, T. Ohta, S. Maeda: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11001 (2000).
- 10) I. M. Kolthoff, M. K. Chantooni, Jr.: *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 426 (1963).
- 11) M. Hojo, Z. Chen: *Anal. Sci.*, **15**, 303 (1999).
- 12) M. Hojo, H. Hasegawa, Z. Chen: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 2215 (1996).
- 13) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw: *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991).
- 14) M. Hojo, M. Hagiwara, H. Nagai, Y. Imai: *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 251 (1987).
- 15) M. Hojo, H. Hasegawa, T. Ohno, S. Arisawa, K. Chayama: *Anal. Sci.*, **11**, 419 (1995).
- 16) M. Hojo, I. Hisatsune, H. Tsurui, S. Minami: *Anal. Sci.*, **16**, 1277 (2000).
- 17) M. Hojo, Y. Imai: *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 297 (1986).
- 18) M. Hojo, Y. Imai: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1963 (1983).
- 19) M. Hojo, T. Takiguchi, M. Hagiwara, H. Nagai, Y. Imai: *J. Phys. Chem.*, **93**, 955 (1989).
- 20) M. Hojo, H. Hasegawa, Y. Miyauchi, H. Moriyama, H. Yoneda, S. Arisawa: *Electrochim. Acta*, **39**, 629 (1994).
- 21) R. W. Murray, L. K. Hiller, Jr.: *Anal. Chem.*, **39**, 1221 (1967).
- 22) E. Itabashi: *J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem.*, **36**, 179 (1972).
- 23) M. Hojo, A. Tanio, Y. Miyauchi, Y. Imai: *Chem. Lett.*, **1991**, 1827.
- 24) M. Hojo, Y. Miyauchi, N. Ide, A. Tanio, Y. Imai: *J. Electroanal. Chem.*, **340**, 197 (1992).
- 25) F. Klanberg, J. P. Hunt, H. W. Dodgen: *Inorg. Chem.*, **2**, 139 (1963).
- 26) J. E. Hickey, M. S. Spritzer, P. J. Elving: *Anal. Chim. Acta*, **35**, 277 (1966).
- 27) K. Tsuji, P. J. Elving: *Anal. Chem.*, **41**, 1571 (1969).
- 28) M. Hojo, Y. Akita, K. Nishikawa, Y. Imai: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 509 (1987).
- 29) R. M. Fuoss, C. A. Kraus: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2389 (1933).
- 30) B. Gestblom, I. Svorstol, J. Songstad: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4684 (1986).
- 31) S. Petrucci, E. M. Eyring: *J. Phys. Chem.*, **95**, 1731 (1991).
- 32) Z. Chen, M. Hojo: *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10896 (1997).
- 33) R. M. Fuoss, F. Accascina: “*Electrolytic Conductance*”, p. 256 (1959), (Interscience).
- 34) M. Hojo, T. Ueda, Z. Chen, M. Nishimura: *J. Electroanal. Chem.*, **468**, 110 (1999).
- 35) Y. Miyauchi, M. Hojo, H. Moriyama, Y. Imai: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3175 (1992).
- 36) T. Shedlovsky: *J. Franklin Inst.*, **225**, 739 (1938).
- 37) Y. Wu, H. L. Friedman: *J. Phys. Chem.*, **70**, 501 (1966).
- 38) M. L. Jansen, H. L. Yeager: *J. Phys. Chem.*, **78**, 1380 (1974).
- 39) J. Barthel, H.-J. Gores, L. Kraml: *J. Phys. Chem.*, **100**, 3671 (1996).
- 40) M. Hojo, T. Ueda, M. Nishimura, H. Hamada, M. Matsui, S. Umetani: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8965 (1999).
- 41) G. Ruderman, E. R. Caffarena, I. G. Mogilner, E. J. Tolosa: *J. Solution Chem.*, **27**, 935 (1998).
- 42) K. Suzuki, Y. Taniguchi, T. Watanabe: *J. Phys. Chem.*, **77**, 1918 (1973).
- 43) A. Katchalsky, H. Eisenberg, S. Lifson: *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5889 (1951).
- 44) D. A. MacInnes, T. Shedlovsky: *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1429 (1932).
- 45) 北條正司, 長谷川 浩, 日浦徳孝: 平成6年度日本化学会中国四国地区化学教育研究協議会高知大会講演要旨集, p. 30 (1994).
- 46) M. Hojo, H. Hasegawa, H. Tsurui, K. Kawamura, S. Minami, A. Mizobe: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1619 (1998).
- 47) M. Hojo, T. Ueda, K. Kawamura, M. Yamasaki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 347 (2000).
- 48) M. Hojo, T. Ueda, M. Yamasaki, A. Inoue, S. Tokita, M. Yanagita: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1569 (2002).
- 49) M. Hojo, H. Hasegawa, H. Yoneda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 971 (1996).
- 50) M. Hojo, T. Ueda, A. Inoue: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2629 (2002).
- 51) M. Hojo, H. Hasegawa, H. Yoneda: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1994**, 1855.
- 52) M. Hojo, H. Hasegawa, A. Mizobe, Y. Ohkawa, Y. Miimi: *J. Phys. Chem.*, **99**, 16609 (1995).
- 53) M. Baaz, V. Gutmann, O. Kune: *Monatsh. Chem.*, **93**, 1142 (1962).
- 54) M. Hojo, T. Ueda, M. Yamasaki: *J. Org. Chem.*, **64**, 4939 (1999).

- 55) M. Hojo, T. Ueda, M. Yamasaki, A. Inoue: *Anal. Sci.*, **16**, 649 (2000).
- 56) L. C. Manege, T. Ueda, M. Hojo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 589 (1998).
- 57) L. C. Manege, T. Ueda, M. Hojo, M. Fijio: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 1961.
- 58) M. Hojo, T. Ueda, S. Inoue, Y. Kawahara: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1735.
- 59) H. S. Frank, W.-Y. Wen: *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957).
- 60) Y. Yoshimura, H. Kanno: *J. Raman Spectrosc.*, **27**, 671 (1996).
- 61) J. R. Scherer, M. K. Go, S. Kint: *J. Phys. Chem.*, **78**, 1304 (1974).
- 62) G. Brink, M. Falk: *Can. J. Chem.*, **48**, 3019 (1970).
- 63) R. E. Verrall: "Infrared Spectroscopy of Aqueous Electrolyte Solutions", in "Water, A Comprehensive Treatise, Vol. 3", Edited. by F. Franks, Chap. 5 (1973), (Plenum).
- 64) A. Nose, M. Hojo, T. Ueda: *J. Phys. Chem. B*, **108**, 798 (2004).
- 65) J. E. Gordon: "The Organic Chemistry of Electrolytes Solutions", p. 167 (1975), (John Wiley).
- 66) H. Nagayama, M. Hojo, T. Ueda, Y. Nishimori, M. Okamura, C. Daike: *Anal. Sci.*, **17**, 1413 (2001).
- 67) J. Bjerrum, A. S. Halonin, L. H. Skibsted: *Acta Chem. Scand. A*, **29**, 326 (1975).
- 68) P. Postorino, R. H. Tromp, M.-A. Ricci, A. K. Soper, G. W. Neilson: *Nature*, **366**, 668 (1993).
- 69) E. H. Oelkers, H. C. Helgeson: *Science*, **261**, 888 (1993).

要 旨

水溶液中における比較的低濃度のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩は、「無関係塩」又は支持電解質として取り扱うことができ、その溶液中のイオン種の平均活量係数は簡単に評価できる。低誘電率媒体中 ($\epsilon_r < 10$) では、1:1 型電解質から高次のイオン会合が起こることは広く受け入れられているが、高誘電率媒体中では高次イオン会合は起こらないものとして取り扱われてきた。しかし、溶質に対する溶媒和力が弱い非水溶媒中 ($20 < \epsilon_r < 65$) では、陽イオンと陰イオン間に、クーロン力だけではなく錯形成力などの化学的相互作用が働き、イオン対に加えて高次のイオン会合体が生成できることを明らかにした。アセトニトリルやベンゾニトリルなど水素結合供与性及び受容性に乏しい疎プロトン性溶媒中では、酸 (HA) とその共役塩基イオン (A^-) 間の水素結合力によるホモ共役種、 $A^-(HA)_n$ が生成しやすい。非水溶液中で、ある化学種に対して、 Li^+ などの金属イオン又は Cl^- などの陰イオンが直接反応することを確認し、化学平衡に及ぼす「塩効果」を単なる "medium effect" としてではなく、化学的相互作用に基づいて統一的に解釈した。水のバルク水としての特性は、水素結合による水分子の大集団化によって初めてもたらされるものであり、大集団化が実現できない条件下では、水の特性は「二水素エーテル」に「還元」され、このような「水溶液」中では、基本的には、上に述べた非水溶液中と同様の反応が起こり得ると論じた。化学平衡的には、観測できないほど微小な反応中間体濃度の増加が、観測可能な大きな反応速度の変化として測定され、水の構造性が低下した水溶液中でのイオン間の化学的相互作用が実証された。