

# イオン-溶媒間の錯形成とイオンの溶媒間移行

## イオン-溶媒間相互作用を評価するための一視点

坂本 一光\*

### 1. はじめに

イオン-溶媒間相互作用をはじめとする溶質-溶媒間相互作用を解明することは、分析化学はもちろん、広範な領域で溶液を扱う化学にとって、今日なお重要な研究課題である。分析化学の様々な新しい方法論の展開に対して、溶液に関する基礎的なデータの集積が大きな役割を果たしてきたことは言うまでもないが、溶液化学そのものの発展に対して分析化学自体もまた貴重な貢献をしてきた。なかでも、各種の電気化学分析法は、有用なデータ提供手法として、欠くことのできない基本的な位置を占めている方法論の1つである。

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く変化する。今日、様々な溶媒中におけるイオンの溶媒和状態（溶媒和エネルギー、溶存状態など）を総合的体系的に明らかにすることは、分析化学の基礎的基盤を拡大充実させる点からも重要になっている。著者らはこれまで、イオンの溶媒和状態を明らかにするためのパラメータとして、適当な基準溶媒中でのイオン-他溶媒間錯形成定数および適当な基準溶媒から他の溶媒へのイオンの溶媒間移行ギブズエネルギーに注目し、これらの値を様々な溶媒系でポテンシオメトリーやボルタンメトリーによって測定してきた[1-4]。これらのパラメータは、イオン-溶媒間の相互作用を定量的に見積もるための尺度として重要であるだけでなく、そこに反映される溶媒-溶媒間の相互作用を評価するための視点をも提供す

るものであると考えている。

さて、これまでの研究で対象としたイオンは、主として銀イオン[1]であるが、他にナトリウム[2]、カドミウム[3]および塩化物[4]イオンも用いた。また、イオン-溶媒間の相互作用をできるだけ総合的に考察するために、2つの溶媒系を設定した。その1つは、基準とする溶媒と錯形成溶媒の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であろう。もう1つは、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大きい系である。こうした系でのイオン-溶媒間錯形成定数の測定は、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ことになる。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測定すれば、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どのように影響するかについても理解を深めることができるであろう。まだ、総合的な考察を深めていない現状であるが、ここでは主として銀イオンに関する結果を中心に研究の大略を述べてみたい。

### 2. 実験

銀イオンの場合を例にして述べる。イオン-溶媒間錯形成反応の基準溶媒には、アセチルアセトン(Hacac)、アセトン(AC)、ニトロベンゼン(NB)、水、メタノール(MeOH)、エ

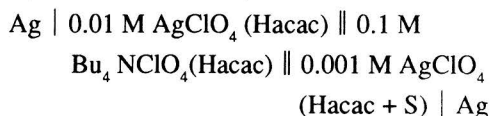
---

\* 島根大学教育学部 本論文は、藤永太郎博士の叙勲を記念して御寄稿頂きました。

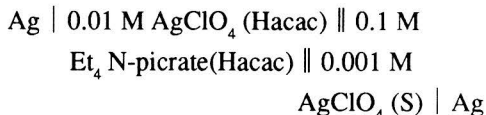
タノール(EtOH), 1-プロパノール(1-PrOH), 1-ブタノール(1-BuOH), アセトニトリル(AN), N,N-ジメチルホルムアミド(DMF), N,N-ジメチルアセトアミド(DMA), ジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。錯形成溶媒には, AN, H<sub>2</sub>O, DMF, DMA, DMSO, AC, MeOH, EtOH, ヘキサメチルホスホルトリアミド(HMPA), ピリジン(Py), Hacacを用いた。測定する溶媒系として, 溶媒の銀イオンに対する配位能力(一般的に言えば溶媒の塩基性)が, 基準溶媒 < 錯形成溶媒 となる組み合わせを選んだ。測定法はポテンシオメトリーである。

銀イオン-他溶媒(S)間錯形成定数(錯形成反応:  $Ag^+ + nS = Ag^+(S)_n$  の平衡定数  $\beta_n / \text{mol}^{-n} \text{dm}^{3n}$ )は, 基準溶媒がHacacの場合を例にすると, 銀イオンのHacac溶液に溶媒Sを添加したときの次のセルの起電力変化から求め

た(1 M  $\equiv$  1 mol dm<sup>-3</sup>)。



また, HacacからSへの銀イオンの移行エネルギー  $\Delta G_{tr}^0 (Ag^+ : \text{Hacac} \rightarrow S)$  の測定には, 次のセルを用いた。



いずれのセルにおいても, 試料溶液の溶媒組成が変化するとき, 塩橋溶液と試料溶液の間の液間電位差の変動は無視できるほどに小さいものと仮定した。

### 3. 結果と考察

銀イオンの結果を中心にして, 以下に概要

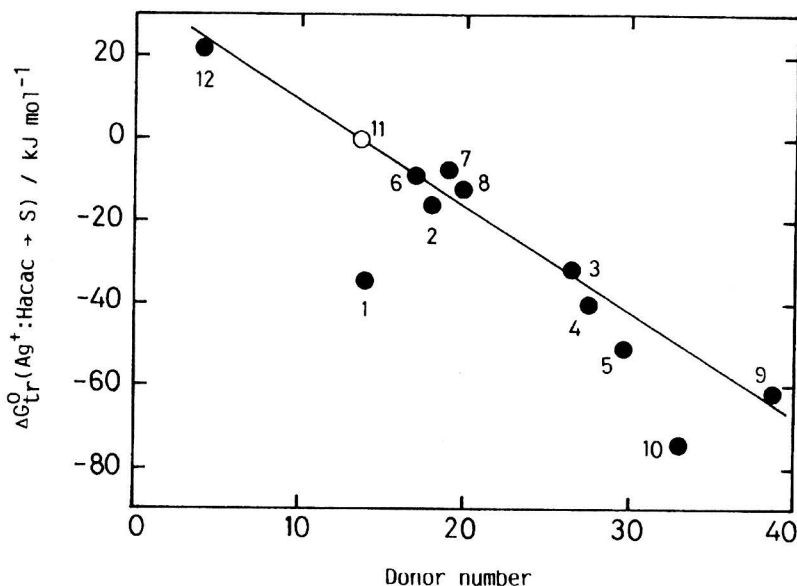


Fig.1 Correlation between the free energies of transfer of the silver ion from acetylacetonone to other solvents(S) and the donor number of S

Solvents S:

- |         |                     |         |
|---------|---------------------|---------|
| 1; AN   | 2; H <sub>2</sub> O | 3; DMF  |
| 4; DMA  | 5; DMSO             | 6; AC   |
| 7; MeOH | 8; EtOH             | 9; HMPA |
| 10; Py  | 11; Hacac           | 12; NB  |

を述べる。溶媒のドナー数は、一般に溶媒の塩基性の尺度として有用であるが、Fig. 1に銀イオンの移行エネルギーとドナー数の関係を示したように、銀イオンの溶媒和においてはANやPyの位置が全体の相関直線から大きくずれている。図には示していないが、この傾向は、他の塩基性の尺度、例えばCP値 (Coordination Power) [5] やB値(Cation-solvating Tendency) [6] などを用いても同様にみられる。また、B値を塩基性の尺度に用いると、アルコール類の位置は非プロトン性溶媒間の相関直線から大きくずれることもわかっている。ナトリウムイオンやカドミウムイオンについても、移行エネルギーと溶媒の塩基性尺度の間には直線的な相関関係がみられるが (銀イオンとは異なる直線関係であ

る)、銀イオンでみられたANの位置のずれは観測されない。つまり、ドナー数をはじめとする溶媒の塩基性尺度の一般的有用性は言うまでもないことであるが、尺度によっては、あるいはイオンによっては、その適用に当然の注意が必要である。塩化物イオンをはじめとする陰イオンの移行エネルギーと溶媒の酸性尺度との関係については、文献1を参照されたい。

次に、Fig. 2は、アセチルアセトン中の銀イオン-他溶媒間の1対1錯形成定数の対数値と錯形成溶媒のドナー数との関係をみたものである。ここでも先の結果と同様に、AN、Pyの位置のずれが現れている。図には示していないが、ナトリウムやカドミウムイオンの相関関係が、図中に示した銀イオンのものと

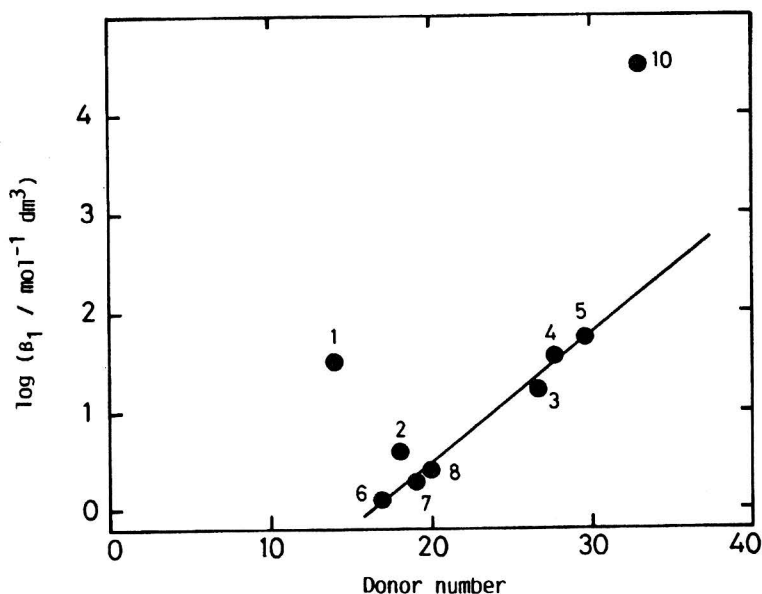


Fig. 2 Correlation between the 1-1 complex formation constants of the silver ion in acetylacetone with other complexing solvents(S) and the donor number of S

Complexing solvents:

- 1; AN    2; H<sub>2</sub>O    3; DMF  
 4; DMA    5; DMSO    6; AC  
 7; MeOH    8; EtOH    10; Py

異なることは言うまでもない。また、同じイオンであっても、基準溶媒が違えば、当然、異なる相関関係が得られる。

Fig. 3に、各種基準溶媒中における銀イオンの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との関係を示した。次のようなことが言えるだろう。

#### (1) 基準溶媒の酸性が弱い場合：

基準溶媒がHacac, AC, NBの場合には、錯形成溶媒の塩基性の強弱によらず、ほぼ全ての溶媒系で $\log \beta$ 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。その理由は、基準溶媒の酸性の強さがある程度以下であれば（その限界を定量的に言うことはまだできないが）、錯形成溶媒の塩基性が強くなっても基準溶媒—錯形成溶媒間の相互作用は十分に弱く、このような基準溶媒中では、錯形成溶媒本来の溶媒和（配位）能力がよく発揮されるためであろう。このようなときには、基準溶媒—錯形成溶媒の組み合わせの違いにかかわらず、移行エネルギーに対応する錯形成が起こっているということは興味深いことである。図には示していないが、ナトリウムやカドミウムイオン、塩化物イオンなどもほぼ同一の相関直線上に位置することもまた興味あるところである。

#### (2) 基準溶媒の酸性が強い場合：

基準溶媒が水やアルコールの場合には、錯形成溶媒の塩基性が水やANの程度に弱ければ、先のHacac, AC, NB中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DMF, DMA, DMSO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ためと考えられる。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、錯形成溶媒についてはDMF, DMA < DMSOの順に大きくなっている。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。

このような効果は、混合溶媒中の銀イオンの移行エネルギーの変化にも典型的な違いをもたらす。例えば、HacacにDMSOを加えるとき、DMSOの銀イオンに対する選択的溶媒和は速やかに起こるため、少量のDMSOの添加によって移行エネルギーの値は急速に純DMSO中の値に変化して行く。それに対して、アルコール中では、DMSOの添加に伴う銀イオンの移行エネルギーの変化は比較的緩やかに起こり、水中では一段とゆっくりとしか起こらない。アルコール中および水中では、これらの溶媒分子とDMSO分子間に強い相互作用があるため、銀イオンに対してDMSO分子が選択的に溶媒和することが難しくなってくるのがわかる（Fig.4を参照）。

#### (3) 錯形成定数と移行エネルギーの関係：

以上の測定系の中で溶媒間相互作用がほぼ無視できると考えられる系では、イオン—溶媒間全錯形成定数から計算した移行エネルギーの計算値は、実測値と良い一致を示す。イオン—溶媒間錯形成反応は、基準溶媒中での溶媒和イオンの溶媒分子置換反応であり、イオンの溶媒和エネルギーの溶媒による違い、すなわち、イオンの移行エネルギーは、イオンとその回りに存在する幾つかの溶媒分子の間の相互作用の強さの違いだけにほぼ依存している（バルクの溶媒組成の影響はきわめて小さい）といえる（典型的には、非プロトン性溶媒だけが関与する場合）。

(4) ピリジンの挙動については、なお詳しい検討が必要である。Fig.3に示したように、水やアルコール中を含めて、ほぼ移行エネルギーから予想されるだけの錯形成反応が起こっていると考えられるが、水やアルコールを含む系では移行エネルギーの計算値（絶対値）はその実測値（絶対値）よりも小さいという結果が得られた。いずれにしても、ピリジンの水やアルコールとの相互作用は、DMSOなどの水やアルコールとの相互作用に

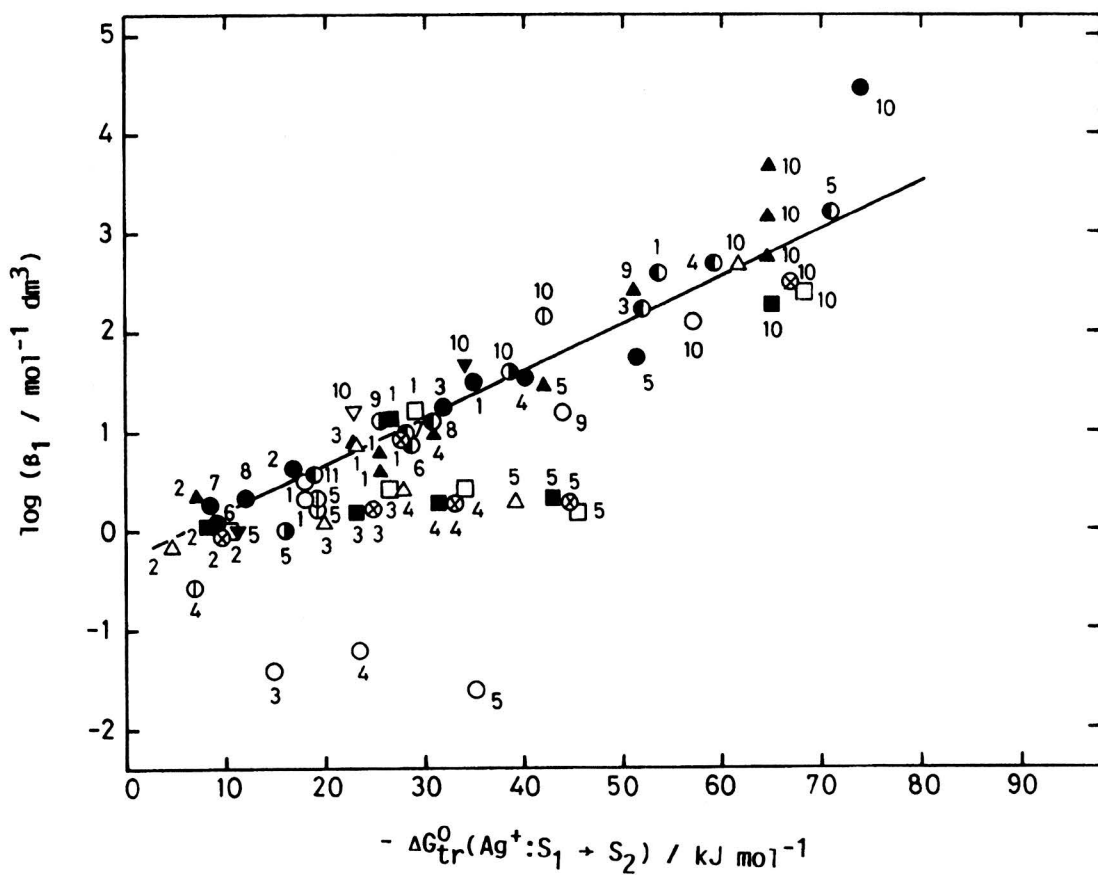


Fig. 3 Correlation between the 1-1 complex formation constants of the silver ion in some reference solvents( $S_1$ ) with other complexing solvents( $S_2$ ) and the free energies of transfer of the silver ion from  $S_1$  to  $S_2$

Reference solvents  $S_1$ :

- (●); Hacac
- (○);  $H_2O$
- (▲); AC
- (△); EtOH
- (■); MeOH
- (□); 1-BuOH
- (⊕); DMF
- (◐); AN
- (◑); NB
- (⊗); 1-PrOH
- (▼); DMA
- (▽); DMSO

Complexing solvents  $S_2$ :

- 1; AN
- 2;  $H_2O$
- 3; DMF
- 4; DMA
- 5; DMSO
- 6; AC
- 7; MeOH
- 8; EtOH
- 9; HMPA
- 10; Py
- 11; Hacac

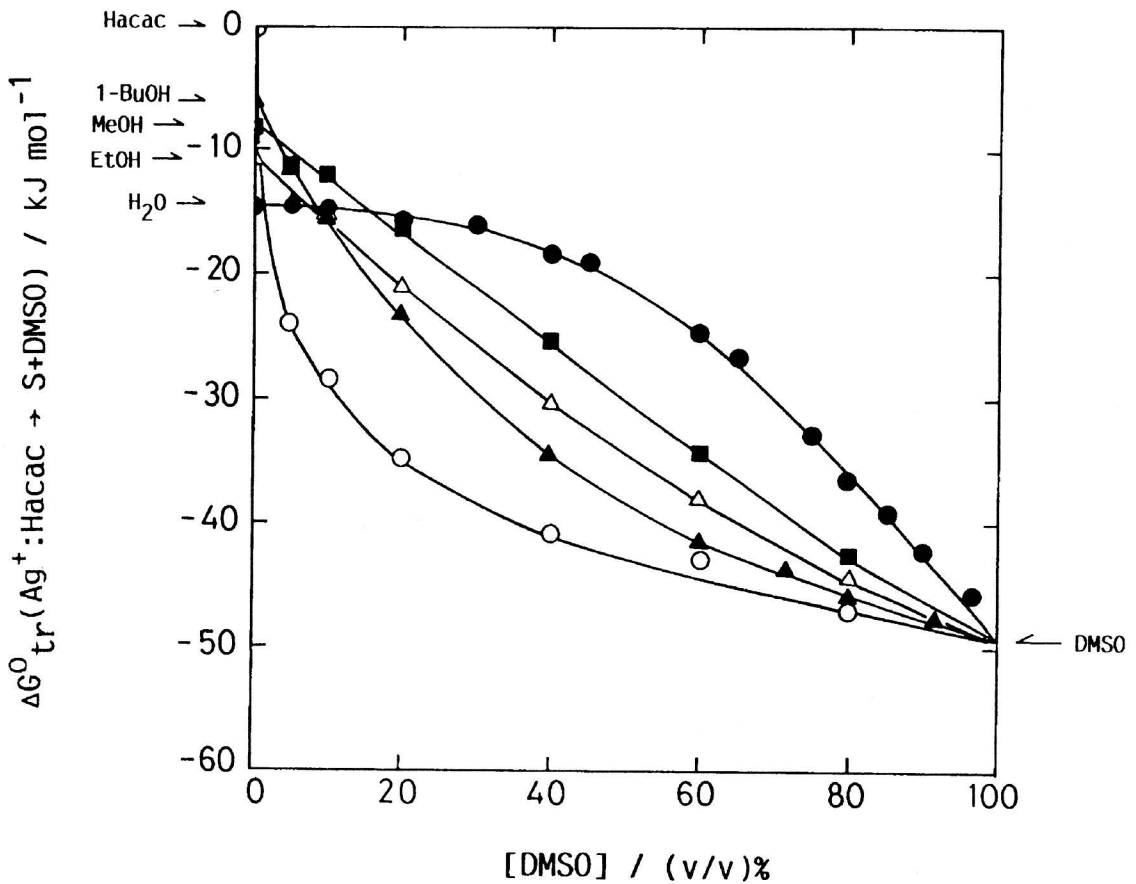


Fig. 4 The free energies of transfer of the silver ion in some solvent mixtures of dimethyl sulfoxide with other solvents(S)

S+DMSO Mixtures:

- (●); H<sub>2</sub>O
- (○); Hacac
- (■); MeOH
- (△); EtOH
- (▲); 1-BuOH

比べて弱いようである。

以上の結果より、イオン-溶媒間錯形成反応とイオンの溶媒間移行、およびそれらの関係を総合的に明らかにすることは、イオン-溶媒間と溶媒-溶媒間の相互作用をより定量的に評価するための1つの重要な視点を提供するものと考えられる。さらに体系的な研究

を進め、総合的な考察を深めたいと考えている。

### 謝辞

本論文をここに発表するにあたり、著者が分析化学の基礎分野としての溶液化学の研究

を始めてから20年以上の長きにわたり、いつも変わらぬ暖かいご指導とご鞭撻を頂いた京都大学名誉教授藤永太郎先生に深く感謝申し上げます。

## 文 献

1. I. Sakamoto, S. Okazaki, K. Sogabe, K. Sato, S. Hashimoto and M. Munechika, *J. Electroanal. Chem.*, 286, 181(1990).
2. 坂本一光, 岡崎 敏, *分析化学*, 39, 333(1990).
3. I. Sakamoto, N. Yamane, K. Sogabe and S. Okazaki, *Denki Kagaku*, 57, 253(1989).
4. I. Sakamoto, I. Moriwaki, M. Munechika and S. Okazaki, *J. Electroanal. Chem.*, 246, 207(1988).
5. M. Munakata, S. Kitagawa and M. Miyazima, *Inorg. Chem.*, 24, 1638 (1985).
6. C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell and S. Alunni, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 502(1983).