

# 溶媒と化学—非水溶液の電気化学計測法の研究回顧\*

伊豆津 公佑\*\*

## 1. はじめに

本稿では、筆者の「非水溶液の電気化学計測法の研究」の経過と周辺事情の概要を述べたあと、大学の化学の基礎課程における「溶媒」に関するカリキュラムの充実を提案する。

## 2. 研究の回顧

筆者は1955年秋に石橋、藤永両先生のもとで電気分析化学に関する卒業研究を始め、大学院博士課程で「電流規正ポーラログラフイー」の理論と測定法の基礎について研究した。そこで‘電流規正法は電解液の電気抵抗の影響を受け難い’ことを確めるために非水系を用いたが、それが筆者の非水溶媒との最初の関わりである。博士課程を修了した1961年の秋から2年間ミネソタ大学のKolthoff教授のもとに留学した。新規の溶剤・反応媒体として極性非プロトン性溶媒の応用が1950年代後半から次第に本格化し、化学の多くの分野で‘溶媒’に対する関心が急速に高まったが、Kolthoff研究室ではそれに先駆けて、電気分析化学の手法で非水溶液の酸塩基や酸化還元反応について基礎研究を行い、大きな成果を挙げている。著者も非水溶液の研究を行う準備をして渡米したが、実際に与えられたテーマは、当時のもう一つの関心

事であった燃料電池に関連する「水溶液中の酸素の電極反応」であった。しかし、Chantooni博士などから非水溶媒中の酸塩基平衡の研究の実際を学ぶことができた。

1963年秋に帰国して藤永研究室の助手になったが、そのときは藤永研究室でも有機化合物の電極反応のE S Rによる研究など、非水溶液の電気化学に関する意欲的な研究が行われていた。筆者もしばらくして、非水溶媒を用いるポーラログラフイーの研究を始め、水-非プロトン性溶媒間で反応機構が大きく異なる有機化合物や溶存酸素の電極還元における水の役割を水-有機混合溶媒中で詳細に検討した。

その頃、日本各地で非水溶媒を用いる化学の研究が盛んに行われ、1968年には日本化学会主催特別講演会「非水溶媒中における酸化還元」(世話人：藤永太一郎教授)が開催されて、無機、有機、高分子、分析、電気化学の各分野の非水溶液研究者が多数参加した。それを契機に、1969年に日本分析化学会の「非水溶媒研究懇談会」が発足し、また1970年に雑誌「化学」の増刊号として「非水溶液反応」が出版された。

非水溶液系の研究を行ううち、筆者は、非水溶液の電気化学計測には水溶液の場合と異なる問題があり、基本的

\* 第107回京都化学者クラブ例会 [1999年5月1日]

\*\* 信州大学名誉教授

な部分でまだ解決していない点が多いことを痛感するようになり、研究テーマの選択にもそれら問題点の解決を念頭におくようになった。1972年に信州大学に移り、1973年からIUPACの電気分析化学委員会に関与するようになって、その傾向は一層強まった。

以下は、非水系の電気化学計測法に関する筆者の研究の例である。

①支持電解質の選択法関連：非プロトン性溶媒中では、サイズの小さい支持電解質カチオン（とくに $\text{Me}_4\text{N}^+$ 、 $\text{Et}_4\text{N}^+$ ）が負に帯電した電極表面に静電的に優先的に引寄せられ、二重層効果により電極反応に劇的な影響（加速、減速、ときには阻止）を及ぼす。支持電解質としての第四級アンモニウム塩の選択には、カチオンのサイズの影響を考慮する必要がある。水溶液では、負に帯電した電極表面に水分子がその正電荷で吸着し、この現象は起こらない[桜幸子博士らとの研究]。

②イオン溶媒和センサー関連：非水系でのイオン溶媒和のセンサーとしてイオン選択性電極 (ISE) が利用可能なことを示し、一価カチオン用ガラス電極など既存のISEのほか、非水用の新規なISEを作って、溶媒和の研究に応用した。従来は、金属イオン-金属（または金属アマルガム）だけがイオン溶媒和のセンサーとして利用されていたが、ISEの使用により測定が容易になり、また対象イオンが増加した。

③異種溶媒間の電位比較法関連：異種溶媒間のイオン溶媒和とエネルギーの比較には‘非熱力学的仮定’に基づく方法が用いられる。とくに電気化学的方

法では、フェロセンやビスビフェニルクロム (I) の半波電位を溶媒に無関係（一定）と仮定して、異種溶媒間の電位を比較することが多い。筆者らは、このような方法でなく、異種溶媒間の液絡で生じる液間電位差の値を評価・補正する方法を提案した。すなわち、異種溶媒間の液間電位差を構成する3成分の各々の値を理論的または経験的に評価し、その和として全体の液間電位差を求める方法である。今も研究は継続中であるが、この液間電位差の新評価法は、溶媒や電解質の影響を予測できる利点があり、信頼性もかなり高いと思われる。

④非水溶液のpH測定関連：(a) 非水溶液のpH測定には、通常、pH用ガラス電極が用いられる。しかし、非水溶液中でのガラス電極の応答は遅く、ときには電位の安定に1時間以上もかかることがある。ガラス電極の改良が種々試みられているが、十分な成果は得られていない。筆者らはpH-ISFETを非水系に応用し、ほぼ瞬間的にネルンスト応答することを見出した。非水系で測定に長時間を要することは致命的である。pH-ISFETの迅速応答は測定時間の短縮以上の効果がある。(b) 非水溶液のpH測定の重要性は次第に認識されていて、1985年にIUPACの電気分析化学委員会は「極性有機溶媒とその水混合溶媒」中のpHについて概念的定義と実用的定義を提案した。それらは、水溶液の場合とほとんど同じで、最も基本となるpH標準液にもフタル酸水素カリウム溶液（ただし測定液と同じ溶媒組成）を用いる。この標準液のpH

値は現時点で8種類の有機溶媒の水混合溶媒について報告されており、それらの場合、水溶液と同様にpH測定ができる。しかし最近、このフタル酸水素カリウム溶液は溶媒（水-有機混合溶媒を含む）の非プロトン性が増すとpH緩衝能が消失することが判明した。o-フタル酸の解離定数 $pK_{a1}$ と $pK_{a2}$ の差が急増するためである。非プロトン性溶媒とその混合溶媒は広く利用されており、この問題には適切な対策が必要である。

IUPACの電気分析化学委員会は、非水溶液の電気化学計測に強い関心を持ち、筆者の関与した間にも多数の報告を行った。その中には上記の非水系のpH測定に関する報告のほか、一連の溶媒精製と純度テスト法に関する報告、イオンの溶媒間移行ギブズエネルギーデータ集、筆者の集録した‘非プロトン性溶媒中の酸解離定数データブック (IUPAC Chemical Data Series No. 35, 1990, Blackwell)’などがある。

近年、非水溶液の電気化学計測が行われる機会が増えている。有機化学や錯体化学の分野で、非プロトン性溶媒中のボルタンメトリー測定による化合物・錯体の電子状態や反応性の研究が日常化し、また非水電解液を用いるリチウムイオン電池、スーパーキャパシタなどの開発研究のための計測も多い。筆者は、そのような場合に役立つように「非水溶液の電気化学」(1995、培風館)を出版した。いま英語版を準備中である。

### 3. 「溶媒」に関する教育について

化学反応の大部分は現在も溶液中で

行われる。また、化学反応に対する溶媒の影響は大きく、溶媒によって反応速度が著しく変化するほか、反応経路も変わる場合がある。化学反応を論じるには、溶媒の効果を念頭におく必要がある。

さて、化学反応に対する溶媒効果を扱った参考書は多数存在する。必要に応じて知識を得るには十分である。しかし、化学関係の全ての学生が利用する基礎的教科書で化学反応における溶媒の役割に触れたものは少ない。1960～70年代に出版された分析化学の教科書には、非水溶媒滴定と関連して酸塩基反応と溶媒の関係がある程度記載されていた。しかし最近の分析化学の教科書では、その部分もかなり縮小している。極性非プロトン性溶媒が溶剤・反応媒体として広範に利用され始めて40年以上が経過し、非水溶媒が日常的に使われている現在、‘反応環境としての溶媒の重要性’を化学の全ての学生に知る機会を与えることが望ましい。このことは、現在行われている溶媒=水を前提とした化学教育のより深い理解にも役立つはずである。また、社会的な課題である溶媒の安全化や脱溶媒の動きの推進にも役立つと思われる。

次ページは、筆者が基礎分析化学の1回(90分)の授業で用いた講義資料の抜粋である。不完全なものであるが、溶媒に関する教育の議論の一助になれば幸いである。

### 4. おわりに

筆者は恵まれた環境で非水溶液電気分析化学の研究を行うことができた。

石橋先生、藤永先生、京大・信州大での共同研究者の方々のほか、Kolthoff先生には高齢になられるまで御指導頂き、またIUPAC電気分析化学委員会ではBates、Coetzee、Marcus、Pungor教授

などと非水系の電気化学計測の問題点を話合うことができた。また日本分析化学会非水溶媒研究懇談会を通しても多くの方々にお世話になった。ここに心から感謝する。

## 化学反応と溶媒（講義資料抜粋）

### § 1 溶媒の性質と分類

①反応媒体として重要な性質：比誘電率、酸性（プロトン・水素結合供与性、電子対受容性）、塩基性（プロトン・水素結合受容性、電子対供与性）

②溶媒の分類

(A) [比誘電率の大小などによる] 極性溶媒、無極性溶媒

(B) [酸性、塩基性の強さによる] 両性溶媒、極性非プロトン性溶媒（親プロトン性、疎プロトン性）、不活性溶媒

### § 2 化学反応への溶媒効果

①水（両性溶媒）を‘超える’には極性で酸性、塩基性の弱い溶媒が適している

酸性の弱い溶媒	塩基性の弱い溶媒
1) <u>小さい陰イオンが溶媒和し難い</u> (表1) ・ 小さい陰イオンの反応性が大	1) <u>小さい陽イオンが溶媒和し難い</u> (表1) ・ 小さい陽イオンの反応性が大
2) <u>溶媒がプロトンを放出し難い</u> ・ 塩基性側の pH 領域が広がる* ・ 強い塩基も水平化し難い (分別測定可能) ・ 非常に弱い酸の中和滴定が可能	2) <u>溶媒がプロトンを受取り難い</u> ・ 酸性側の pH 領域が広がる* ・ 強い酸も水平化し難い (分別測定可能) ・ 非常に弱い塩基の中和滴定が可能
3) <u>溶媒が還元され難い</u> ・ 電位領域が負側に広がる* ・ 強い還元剤が溶媒と共存可能** ・ 難還元性物質の還元反応の測定可能	3) <u>溶媒が酸化され難い</u> ・ 電位領域が正側に広がる* ・ 強い酸化剤が溶媒と共存可能 ・ 難酸化性物質の酸化反応の測定可能

\* 酸性・塩基性の両方が弱い溶媒では pH 領域 40 程度 (水~14)、電位領域 7.0V 程度 (水~4.0V) にもなることがある。

\*\* アルカリ金属も溶媒と反応しない (リチウム電池などに利用される)

表 1. イオンの溶媒間移行活量係数の対数  $\log \gamma_i (i, H_2O \rightarrow S)$  \*

溶媒 S	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	OAc <sup>-</sup>	BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup>
AN (アセトニトリル)	8.1	4.4	2.6	-4.1	12.5	7.4	5.5	2.9	10.7	-5.8
DMF (ジメチルホルムアミド)	-3.2	-1.8	-1.7	-3.6	8.9	8.5	6.4	3.6	11.6	-6.8
MeOH (メタノール)	1.8	1.4	1.4	1.2	2.8	2.3	1.9	1.3	2.8	-4.2

\* 溶媒和が H<sub>2</sub>O 中より S 中で強いとき負、弱いとき正で、例えば 8.0 は反応性が水中の 1 億 (10<sup>8.0</sup>) 倍、-8.0 は 1 億分の 1 (10<sup>-8.0</sup>) であることを示す。AN: 酸性・塩基性とも弱; DMF: 酸性弱、塩基性强; MeOH: 酸性・塩基性とも比較的強

②酸解離定数に対する溶媒の影響 (例) 酢酸の  $pK_a = 4.7$  (水), 22.3 (AN), 12.6 (DMSO)

③溶媒により反応経路が変わる例

1) 弱酸 HA の解離 (図 1): 水  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

疎プロトン性非プロトン溶媒  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ ,  $A^- + HA \rightleftharpoons HA_2^-$  (ホモ共役反応)

2) 有機化合物 R の還元 (図 2): 水 (2 電子, 1 段)  $R + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RH_2$

非プロトン性溶媒 (各 1 電子, 2 段)  $R + e^- \rightleftharpoons R^{\cdot-}$ ,  $R^{\cdot-} + e^- \rightleftharpoons R^{2-}$

3) 金属 Na と溶媒との反応

水素を発生して溶ける (水); 反応しない (AN); 溶媒和電子を発生して溶ける (HMPA)

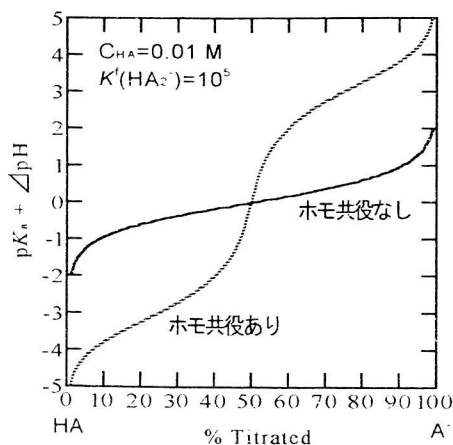


図 1 弱酸の強塩基による滴定曲線

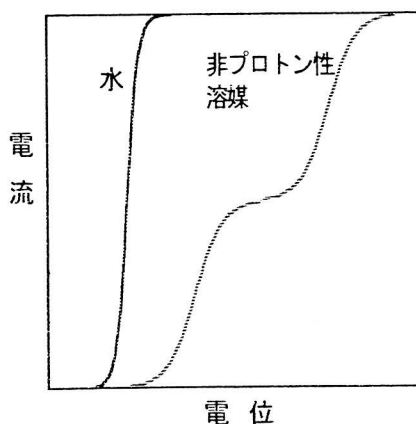


図 2 有機化合物の還元電流-電位曲線

④水の特異性: 水素結合により水分子が互い結合して、三次元のクラスター構造を形成しており、疎水性で大きなイオン ( $BPh_4^-$  など) や分子は、水中でエネルギー的に不安定で (表 1)、水に非常に溶け難い。

⑤電解質の溶解性をを定める因子- NaCl の場合を例として (単位 kJ/mol)

・格子自由エネルギー  $\Delta G_{lat}^\circ = -714$

・溶媒和自由エネルギー ( $Na^+$  と  $Cl^-$  の溶媒和エネルギーの和)

$\Delta G_{sv}^\circ = -723$  (水中),  $-678$  (PC 中)

・溶解自由エネルギー ( $\Delta G_s^\circ = \Delta G_{sv}^\circ - \Delta G_{lat}^\circ$ )

$\Delta G_s^\circ = -8.8$  (水中),  $+43.9$  (PC 中)

・溶解度積定数  $K_{sp}$  と  $\Delta G_s^\circ$  の関係  $\Delta G_s^\circ = -2.3RT \log K_{sp}$  (1)

・NaCl の溶解度 [(1) 式による計算値] 水中 5.9 mol/L PC 中  $1.4 \times 10^{-4}$  mol/L