

イオンは溶媒とどんな相互作用をするか

大瀧 仁志*

1. 序論

イオンは裸のままでは溶液相に存在しえない。なぜならばイオン間の静電的相互作用に打ち勝ち、正・負イオンを分離させるエネルギーの供給が必要であり、イオンの溶媒和とエネルギーがその役割を担っている。電気化学は溶媒和して溶液中に存在するイオンが電子と反応する現象を研究する分野であるので、イオンの溶媒和に関する研究は電気化学におけるもっとも基本的な問題である。わが国ではイオンの溶媒和に関する問題は物理化学というよりもむしろ無機化学的色彩が強いが、欧米諸国では溶媒和とイオンに関する研究は電気化学の基本的分野の一つとして精力的に研究されている。今回新しく出版された *Modern Electrochemistry*¹⁾ では、その1/3のページをさいてイオンの溶媒和に関するこれまでの研究がまとめられている。また多くの成書²⁻⁶⁾ が出版され、さらにイオンの溶媒和に関する構造化学的考察⁷⁾ や動的挙動まで包含した総説⁸⁻¹⁰⁾ が発表されている。とくに最近では単純なイオンの溶媒和のみならず、蛋白質のような高分子電解質の溶媒和にまで強い関心が向けられている。

2. Arrhenius 時代

Arrhenius が電離説¹¹⁾ を発表してから

1世紀が流れた。それまでは電解質は溶液中でイオンには解離しておらず、電気分解を行おうとして電流を流すとき、そこに生ずる電場によって始めて正・負イオンに解離するものと考えられていた (Clausius)。Faraday の電気分解の研究 (1833) や Kohlrausch のイオンの独立移動 (1855) に関する研究などはすべてこの考え方に基づいて説明された。1887年に Arrhenius は電場を与えなくても電解質は水の中で自動的に正・負イオンに解離しているものとして大胆にも彼の『電離説』を発表した。この説は当時はなかなか受け入れられず、また Arrhenius 自身も静電的に強く結び付いている正・負イオンがどのような力によって分離することができるか説明することができなかった。Arrhenius の電離説は van't Hoff や Ostwald の支持によってようやく世の中に受け入れられるようになった。しかしなお正・負イオン間の相互作用を打ち消すためのエネルギーの根源については当時は謎に包まれていた。

水についての分子論的研究はすでに1930年代の始めにスタートしている。1930-31年に発表された水の構造に関するX線解析の研究¹²⁻¹⁴⁾ は Bernal と Fowler による水の構造化学的研究に対する実験的根拠を与えた¹⁵⁾。しかしイオンと水との相互作用に関する分子論

* 立命館大学理工学部教授 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

的解明はさらに後年になる。

3. 電解質溶液化学の勃興と隆盛 (1920 - 1950 年代)

20 世紀初頭には van't Hoff, Kohlrausch, Arrhenius, Ostwald など溶液化学に関連した化学者が続々と輩出した。その多くは電気化学的手法を武器として近代化学の扉を押し開いてきている。またかれらの基本的考えの大半は平衡論的ではあったが、イオンの移動に関する電解質溶液の電気伝導性の研究や溶液の粘性に関する Jones と Dole の研究¹⁶⁾のように、イオンや溶液の動的性質に着目した研究もすでに1920年代までに活発に行われていた。

このころ、すなわち 1920 年代当時の電解質溶液化学に関するもっとも重要な研究の一つは Debye と Hückel による電解質溶液の活量係数に関する理論的研究であろう¹⁷⁾。かれらは統計力学と電磁気学の理論を組み合わせ、巧妙な近似を用いてイオン - イオン相互作用の立場から電解質溶液の非理想性を解明した。この理論は平衡論的観点からのみならず、溶液の電気伝導性やイオンの拡散といった非可逆的過程の物理量の理論に関しても貢献した。Debye-Hückel 理論はイオンの移動度に関する濃度の $1/2$ 乗則をうまく説明することができたし、またその直後に N. Bjerrum の強電解質のイオン会合の理論にも結び付けられた¹⁸⁾。また溶媒和に関する Born の理論¹⁹⁾はその式の単純さと水以外にもアルコールなどの非水溶媒にうまく適用される理論として、電解質溶液化学者に歓迎された。

しかしこれらの理論においては水はすべて一定の物理的性質をもった連続媒体と考えられており、媒体としての水には分子論的概念は導入されていない。この矛盾は Debye-Hückel 理論から導きだされたイオンの最近接距離（のちに「イオンの半径に関するパラメータ」と名称が変更された）やイオンの移動に対して Stokes の法則²⁰⁾を適用して計算されるイオンの半径（Stokes 半径）に現われた。すなわち、イオンの半径に関するパラメータはしばしば Goldschmidt あるいは Pauling のイオン半径として定義される裸のイオンの半径が小さいほど大きく、またあるイオンにおいては Stokes 半径が裸のイオンの半径より小さくなったりした。さらに Jones-Dole の法則に則って測定された粘度の B 係数（Einstein の理論²¹⁾によればこの係数はイオンの体積に比例する量になる）が負になる場合がみいだされた。また Born の式を実験に適用する場合にはイオンの半径に対してある種の修正を施さなければならないことなどが指摘された。これらの問題点はいずれも溶液中でイオンが裸のままでは存在せず、溶媒分子に取り囲まれて溶媒和イオンとして存在しなければならないことを示唆している。Arrhenius の解けなかった問題はここにおいてようやく解決の糸口をみいだすことができたのである。イオンの溶媒和に関する熱力学的エネルギー論はイオンの溶媒和エネルギーがイオン間の静電的相互作用を相殺し、電解質を分離させることができることを示めた。

そうなると問題はイオンの溶媒和構

造、とくに水和構造に関心が集まるのは当然である。1930年代から1950年にかけて、さまざまな方法でイオンの水和数に関する研究が行われた。これらの手法は赤外・ラマン分光法などのやや近代的測定もあるが、そのほとんどは溶媒物性を水和した部分と水和していないバルクの部分にわけて考えるという、古典的熱力学あるいは動力学に基盤をおいたものであった。このような考察から導きだされた結論は、小さい半径をもつイオンは多く溶媒和され、その結果大きな溶媒和イオンとして存在し、一方、大きな半径をもつイオンはあまり溶媒分子と結合しないので溶媒和イオンの大きさとしては相対的にかえって小さく観測されてしまうということであった。このような結論は観測結果の一部をよく説明するものであり、これまで提案されてきた理論を合理的に修正できるものであった。またこれらの結果に基づいて、イオンの水和数を決定しようとする試みも多く行われた。しかし、負の体積をもつようなイオンやStokes半径が裸のイオンの半径に比べて小さくなってしまいうイオンについて合理的な説明は与えられておらず、勿論イオンの水和数などは求められない。こういった奇妙なイオンは全く便宜的に議論の対象から外されていた。

4. 1957年のFaraday Discussion

イオンの周囲に存在する水分子に、イオンと強く結合している水分子とそうでない水分子の2種類を考えると、単純な2状態モデルを導入すると

いうことはむしろ自然におこなわれた。Bockrisもそれに一役買った研究者である²²⁾。かれは1次の水和、2次の水和という考えを導入し、また1次水和している水分子はイオンに結合したまま動かない(permanent hydration)と考えた。この考えが正しくないことはEigenらが水和水分子の交換反応速度を決定して²³⁾明かにした。

1957年はしばしば溶液化学のルネッサンスの年といわれる。19世紀終わりのころから1930年代にかけて華々しく発展し、当時Ostwaldによって新しく定義された「物理化学」という分野の大部分を占めていた溶液の化学は、20世紀中盤にややその成長に鈍化がみられるようになってきた。それは新しい理論の展開がみられず、溶液中のイオンの挙動に対する十分満足できる回答が与えられなかったことによるものと考えられる。

イギリス王立化学会が誇る、伝統のあるFaraday Discussionはしばしばエポック・メイキングなイベントをおこなう。イオンの溶媒和に関する化学にとって、1957年のFaraday Discussionはまさにそのような年であった。この年はArrheniusの電離説70周年に当る。すでに周知のように、Faraday Discussionは論文をあらかじめ配布し、発表はごく短く行い、その時間の大半を討論に費やす学会である。この年にアメリカのFrankとWen²⁴⁾およびロシアのSamoilov²⁵⁾が同時に、またまったく独立にイオンの水和に関する考察を発表した。かれらの考察はいずれも水は氷に似た性質をもつ水素結合を有す

る会合性の液体で、イオンとの相互作用によりその水素結合がこわされ、水分子はもとの状態に比べて乱雑な配列をとるようになるが、小さい半径をもつイオンに対しては水分子はイオンの近傍では主として強い静電的相互作用によりイオンに強く結合し、イオンの周囲に強固な水和圏を形成するというモデルに立脚している。Frank-Wen は構造形成、構造破壊という用語を導入し、Samoilov は通常の水和（特に正の水和とは呼んでいないが）に対して、水構造が壊されるようなイオンに対して「負の水和」という用語を提案した。Frank-Wen のモデルは Stokes 半径や粘度の B - 係数に関する矛盾を解き、Samoilov の解釈は電解質水溶液の水分子の自己拡散速度の問題点を明かにすることができた。かれらの考察は合理的で、今日でも全体像としては受け入れられ得る描像として認識されているが、構造破壊の領域の存在はまだ構造化学的には十分に確認されてはいない。またこのようなモデルから発生した「疎水的構造形成」という言葉の構造化学的証拠もまだ不十分である。

20 年後の 1977 年にイギリス王立化学会は再び「イオン-イオン並びにイオン-溶媒相互作用」に関する Faraday Discussion を開催したが、ここでは 20 年前にみられたような瞠目すべき研究の発表はみられなかった。

5. イオンの水合

イオンの水合に関する研究の第 1 期は 1930 - 40 年代であったとみることができる。この時代には今日用いられて

いるような手法の多くはまだ開発されていなかったため、その研究手段は熱力学や熱力学的な古典的手法が主体であった。さらに電解質溶液では常に陽イオンと陰イオンが共存し、それらの物理量を各成分に分離することができないため、どうしてもある仮定を導入し、陽イオンと陰イオンの物理量を分離しなければならない。この仮定の合理性が結果に大きく影響することは当然である。イオンの水合数の算定においても例外ではない。このような仮定を導入せずにイオンの水合数を求めることができるようになるのは、溶液 X 線・中性子回折法や分子動力学シミュレーション法が適用されるまで待たなければならなかった。

1930~40 年代に用いられたイオンの水合数の決定法にはさまざまな方法が適用された（表 1）。

例えば

- (1) イオンの平均活量係数を陽イオンと陰イオンの活量係数にわけ、それらのイオンの活量係数における Debye-Hückel 式の ion-size parameter \bar{a} を水合イオンの半径とみなして裸のイオン半径との差を水合層の厚さと見積もる方式、
- (2) 電解質溶液の蒸気圧降下をイオンの水合に基づく遊離の水分子数の減少とみなし、減少した水分子数を算定する方法、
- (3) 溶液の密度を測定し、水相の密度変化が水分子のいくつかがイオンに水合し高密度の水相を形成したためと考える方式、

表1 イオンの水和の研究に用いられる手法と測定の対象となる水和領域

1. 回折法 (X線・中性子)	主として第1水和圏、同形置換法や同位体置換法が適用できれば第2水和圏まで測定可能
2. X線吸収法 (EXAFS・XANES法)	第1水和圏
3. 電子線回折法	急速冷凍した溶液 (測定中は固体) におけるイオンの第1水和圏
4. 計算機シミュレーション法 (分子動力学法、モンテ・カルロ法)	第1及び第2水和圏
5. 分光学的測定法	
a. 可視・紫外・赤外線分光法	第1水和圏
b. ラマン分光法	第1水和圏
c. 核磁気共鳴法 (化学シフト、線幅測定)	第1水和圏
d. メスバウアー法 (急冷によるガラス状態)	第1水和圏
6. 熱力学的測定法	
a. 水和のエンタルピー、エントロピー測定	対象とする領域不明確
b. 圧縮率測定	主として第1水和圏
c. 活量係数測定	主として第1水和圏だが対象とする領域不明確
d. 蒸気圧、沸点、凝固点測定	主として第1水和圏だが対象とする領域不明確
e. 密度測定	対象とする領域不明確
f. 溶解度、塩析の測定	主として第1水和圏だが対象とする領域不明確
7. 移動度測定法	
a. 輸率測定	対象とする領域不明確
b. 移動度、拡散係数測定	対象とする領域不明確
8. 反応速度論的測定法 (遅い反応のみ)	
a. 同位体希釈法	第1水和圏
b. 核磁気共鳴法	第1水和圏

(4) 電解質溶液の誘電率が電解質の濃度とともにほぼ直線的に減少するのはイオンに結合した水分子の配列がバルクの水分子の配列とは異なり、これらの水分子が形成されている領域の誘電率がきわめて小さくなるとして、そのような異常な分子配列をし

ていると考えられる水分子数を算定する方法、

(5) 溶媒抽出などの方法により有機溶媒相に移行した水は抽出されたイオンにともなわれてきたものとみなし、イオンと強く結合していると考えられる水分子数を求める方法、

- (6) イオンの水和エントロピー(どのイオンも負の値を示す)はイオンの周囲の水分子が水和によって自由度を失ったためと考え、それを氷を形成する際にうしなう水分子の自由度と同等と考え、水和エントロピーの値を氷形成のエントロピーの値と比較して水和数を算出する方法、
- (7) 水和のエントロピーをイオンと水分子の相互作用のエネルギー(エンタルピー)をもとにして算定する方法、
- (8) 塩析が起こるのはイオンが水和したために遊離の水分子の濃度が減少したためと考え、減少した水分子数から水和数をもとめる方法、
- (9) イオンの移動度や拡散係数からイオンの大きさを算定し、裸のイオンの大きさより大きく算定されるイオン半径は水分子がイオンに結合したためと考える方法、
- (10) 溶液の圧縮率が電解質を加えることによって減少するのは、イオンに結合している水分子が非圧縮状態になっているためだと考えて、イオンに結合している水分子数を算定する方法、
- などさまざまある。これらの方法はいずれも電解質全体の水和数を求めようとする段階ですでに不十分な仮定を含んでおり、さらに各成分イオンに水和数を分割する段階で再びかなり任意な仮定(たとえば陰イオンの水和数をゼロと見なしたり、イオン半径が同じ程度の陽イオンと陰イオンは同じ水和数をもつと仮定するなど)を導入しており、今日では信頼すべき結果とは考え

られていない。

1960年代に入り、NMRを用いた研究が行われるようになるとイオンの水和の研究にもNMRが利用されるようになってきた。NMRの測定では、 ^1H を含む通常の水以外に、 ^2H や ^{17}O などを含む水が測定の対象となった。NMR測定では、用いられる磁場の強度が高々 10^8 Hz程度であるため、 Cr^{3+} や Al^{3+} イオンのように水分子の交換反応速度が非常に遅いイオンについては測定が容易であるが、交換反応速度定数が 10^3 - 10^7 s^{-1} の程度 of イオンについては適当な補正が必要である。さらに水分子交換反応速度定数が 10^8 s^{-1} を超えるイオンについては測定がかなり難しくなり、多くの補正が必要となる。またNMR測定では交換反応速度定数の大きな多くの陰イオンの水和数は算定できない。 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- などのイオンの水和数はいずれも適当に0~1といった値が割り当てられた。これは測定された電解質全体の水和数から、陽イオンに合理的な値を割り当てるためである。陰イオンがこれほど水和しないとすれば、ほとんどの電解質は水に溶解しないこととなるであろうが、ここではあまりそういった熱力学的矛盾は考慮されなかった。今日の溶液化学の知識では、NMRの測定によって求められた陽イオンの水和数は、交換反応速度の大きいアルカリ金属イオンや一部の多価イオンを除けばほぼ妥当な値を与えているとされているが、陰イオンの水和に関しては全く合理的な値が示されていない。

イオンの水和数に関するもっとも合

理的な値は溶液 X 線回折法によって求められた。多くの場合、陽イオンと陰イオンではイオン半径が異なるので、溶液 X 線回折法では仮定を導入することなしに、陽イオンと陰イオンの平均水和数（イオン近傍の水分子数）が独立に求められる。ただし、ここで求められる水和数はイオンの近傍に存在する水分子数を示すもので、必ずしもイオンと強く結合している水分子を表わしているものではない。したがって、イオン半径が大きく、イオンの表面積が大きなイオンでは小さなイオンに比べて大きな水和数が与えられる（イオンと強く結合している水分子数という点からみればむしろ逆である）。イオンと水分子の結合の強さを議論する場合にはさらに水分子の水和圏に滞在する時間や回転相関時間などの動的挙動や、結合のエネルギーといった分子配列に関する情報とは異なった、エネルギー論的知見が必要になってくる。また水分子のイオンに対する配向については、イオン-酸素原子間距離（X 線回折によって求められる）のみならず、イオン-水素原子間距離（X 線回折法では求められない）に関する情報が必要である。このような情報の提供は ^1H あるいは ^2H を含む水を用いる中性子回折法の独壇場的な面がある。しかし中性子測定法は装置が著しく高価であり、だれでも利用できるようなものではないという制約がある一方、得られるデータのばらつきは一般に X 線回折法の場合に比べてはるかに大きい。同位体を用いることが出来るという大きなメリットはあるが、水和数や原子間距離

に関する測定に関しては X 線回折法の結果のほうが信頼性が高い。分子動力学シミュレーション法の結果との比較でも、溶液 X 線回折法による結果のほうが中性子回折法からの結果に比べてよい一致がみられている。実際、水和 Cu^{2+} イオンが水溶液中で 6 個の水分子と結合しており、Jahn-Teller 効果により歪んだ八面体構造をとるということは、溶液 X 線回折法により始めて実験的に明かになったのである²⁶⁾。

中性子散乱の測定は今日では中性子の準弾性散乱 (Quasi-Elastic Neutron Scattering; QENS) を利用した水素原子等の軽い原子の動的挙動の観測に重点が向けられている。

溶液 X 線回折法の他に、近年では X 線の吸収端のスペクトルの解析からイオンの溶媒和構造を研究する手段が開発されている。これは X 線吸収端微細構造解析法 (Extended X-Ray Absorption Fine Structure; EXAFS) と呼ばれている。吸収端付近の微細構造が入射 X 線を散乱させる中心金属の周囲に存在する他の原子による散乱 X 線への 2 次的効果に基づくものとして解析され、それから周囲に存在する原子の位置や数を決定する方法である。シンクロトロン放射光が比較的容易に利用できるようになった今日では、この測定法はさらにひろく普及し、迅速な構造解析法の一手段として多くの研究者に利用されるようになってきている。また X 線の吸収端の先端部分のみを取り出して中心原子の電子状態を考察する X 線吸収端解析法 (X-Ray Absorption Near Edge Structure; XANES) では中心原子の電子

構造を見ることが出来るので、電子配置と構造との関係の考察から、中心イオンの配位構造を議論することができる。EXAFS法とXANES法を併せてXAFS法と呼ぶこともある。この方法はある特定原子のX線吸収端のスペクトルを用いるので、ほかの原子が共存していても測定にはほとんど支障とならず、きわめて高い選択性をもっている。しかしXAFS法では中心原子の最近傍の情報しかえられないので、イオンの第2溶媒和圏や液体の構造などのようにさらに遠距離の領域までのデータが必要な場合には有効ではない。

6. 計算機シミュレーション法

こういった実験的手法のほかに、近年急速に発展してきたのが計算機を用いたシミュレーション法である。溶液化学における計算機シミュレーション法には大別して分子力場法 (Molecular Mechanics; MM)、モンテ・カルロ法 (Monte Carlo; MC)、および分子動力学法 (Molecular Dynamics; MD) の3つがある。

分子力場法は分子のなかの原子配列ならびに原子間の結合エネルギーの算定に主眼が置かれているため、多数の分子集合体である液体や溶液の構造や動的挙動を議論するうえにはあまり適当な手法ではない。

モンテ・カルロ法は多数の分子がもっともエネルギーの低い配列をとるような状況を再現するための手法であり、液体や溶液の構造化学的考察に有効に利用できる。しかし、モンテ・カルロ法では発生させた乱数を用いて番

号付けされた分子を動かし、エネルギー最低の状態に到達するまで計算を繰り返すので、計算に時間の要素が含まれない。今日の溶液化学では、イオンや分子の構造化学的静的挙動のみならず動的な挙動も併せて考察しようとするので、そういう点ではモンテ・カルロ法よりも分子動力学法のほうが便利であり、より多くの情報を得ることができる。そのため、近年ではもっぱら分子動力学法がイオンと溶媒の相互作用その他の溶液の物性や構造を考察するのに用いられている。

これらの手法はすべて計算によるものであるから、つねにその結果の妥当性をチェックすることが必要である。そのチェックのための実験的データの大部分は溶液X線回折法から得られた構造化学的結果から提供されているのが実情である。

7. イオンの水和に関する構造化学考察

イオンの水和構造や水和水分子の動的挙動についてはすでに相当の蓄積がみられている。とくに単原子イオンの水和に関する構造化学的 (静的) 知見についてはほぼ完成された感がある。一方動的知見に関しては実験上の困難さもあり、まだ必ずしも十分な知識が集積されたわけではないが、水和水分子の交換反応速度などについてはほぼ完成した知識が得られている。これらのデータについてはすでにいくつかの成書^{1-6,27)} や総説^{2,7,8)} にまとめられているが、それらの代表的結果の概略について以下に述べよう。

これまでNMR法とX線および中性

子回折法並びに EXAFS 法等で多くのイオンについての水和数ならびに中心イオン（あるいは原子）と水と水分子中の酸素原子の距離が求められている。また中性子回折測定から中心イオンと配位水分子中の水素原子の距離が決定できるため、水分子の配向も決定することが可能である。ただ、中性子回折法では測定データのばらつきが大きく、さらに水素原子の位置決定には中性子の非弾性散乱の効果を補正するための複雑な計算が必要であり、その信頼性はイオン - 酸素原子間距離に比べてやゝ劣る。

表2はこれまで測定されているこれらのデータの中からもっとも信頼できると思われるデータを選び出してまとめたものである（文献8参照）。一つのイオンに対して複数のデータが示されているのは、それらのどちらを選択してよいか判断がつきにくい場合（例えば Li^+ , NH_4^+ など）か、あるいは異なる測定法により異なる情報が得られている場合（例えば X 線回折法と中性子回折法； H^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} など）である。

一般に NMR 法と X 線・中性子回折・EXAFS 法の結果とは一致するが、水和数を「イオンの近傍に存在する水分子数」と定義したとすれば、求められた水和数に対しては X 線・中性子回折・EXAFS 法の結果の方がはるかに信頼性が高い。X 線・中性子回折・EXAFS 法から得られた結果は錯体化学などの知識から得られている結果と良く一致している。しかしアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンなどについて

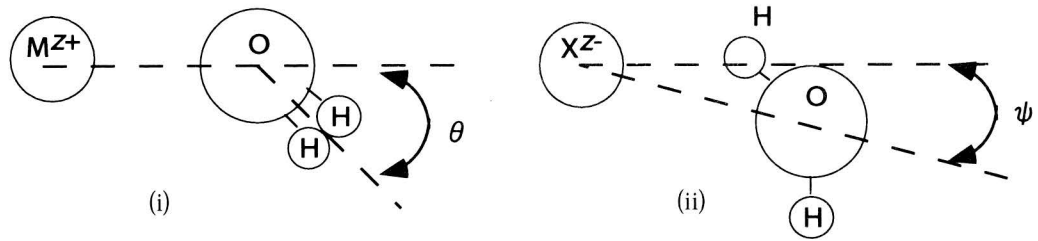
は Frank-Wen や Samoilov らの考察とは必ずしも一致してはいない。これは X 線・中性子回折・EXAFS 法から求められる水和数は必ずしもイオンと強く結合している水分子を意味していないからである。イオンの近傍に存在する水分子は結合が弱くてもこれらの測定法では検出される。一方 NMR 法ではどの水分子が検出されているか必ずしも明確ではない。NMR 法では交換反応速度の遅い水分子（言い替えればいわば強く結合している [この表現は必ずしも適当ではないが] 水分子）が観測の主な対象となっている。水分子交換反応速度定数の小さいイオンについて得られた NMR 測定の結果は比較的信頼できるが、大きな交換反応速度をもつイオン（比較的低電荷で大きな半径をもつイオン）ではその数値の取り扱いには注意しなければならない。

またしばしば水和数が整数にならない場合が見られる。NMR 法の結果における水和数の非整数性についてはこれまで明確な説明が与えられていないが、X 線・中性子回折・EXAFS 法から得られる水和数の非整数性については i) 実験誤差、ii) 動径分布関数の解析の際に対称的な Gauss 関数を用いたことによるもの、iii) イオンが単一の水和数をもたず、イオン近傍に存在する水分子数に分布があること（とくに低電荷で大きな半径をもつイオンにおいてしばしばこのような水和数の分布が分子動力学計算法により観測されている）、などがその理由とされている。

観測される結合距離はイオン半径と水分子の van der Waals 半径（140 pm）

表2 NMRおよびX線・中性子回折・EXAFS法により求められた陽イオンならびに陰イオンの第1配位圏における水和数と結合角。

(broad t = 広い温度範囲にわたる化学シフトの温度、濃度依存性から求めた値、 cs = 化学シフトから算定、 pa = ピーク面積から算定、 X = X線回折、 N = 中性子回折、 E = EXAFS)



イオンに対する水分子の配向。(i) M: 陽イオン、(ii) X: 陰イオン

イオン	NMR					X線・中性子回折・EXAFS法						
	水和数 n	核	温度/°C	測定 法	文献	水和数 n	結合距離 (r_{M-O} , r_{X-O})/pm	結合角 (θ , ψ)/度	測定 法	文献		
H ⁺	2.5	¹ H	broad t	cs	1	3	244		X	13		
											1	290
											4	288
Li ⁺	3.0	¹ H	broad t	cs	1	3.3	195	$\theta = 52$	N	15		
						5.5	195	$\theta = 40$	N	15		
Na ⁺	3.5	¹ H	broad t	cs	1	6	244-248		X	16		
K ⁺	3.0	¹ H	broad t	cs	1	6	280		X	17		
Rb ⁺	3.5	¹ H	broad t	cs	1							
Cs ⁺	3.0				2	8	295	$\theta = 54.75$	N	18		
						4	280-288		X	19		
NH ₄ ⁺						8	304		X	20		
						4	243		X	21		
Be ²⁺	4	¹ H	-20-100	pa	3	4	167		X	22		
Mg ²⁺	6	¹ H	-67- -90	pa	4	6	212		X	23		
Ca ²⁺	6.0	¹ H	broad t	cs	1	6	244		X	24		
						5.5	240	$\theta = 51$	N	25		
Sr ²⁺	5.0	¹ H	-20-100	pa	3	8	264		X	26		
Ba ²⁺	5.7	¹ H	-20-100	pa	3	9.5	290		X	27		
Cr ²⁺						4*	208		E	28		
Mn ²⁺						6	220		X	29		
Fe ²⁺	5.6-5.8	¹ H	-40- -80	cs	5	6	212		X	29		
						6	213	$\theta = 32$	N	30		
Co ²⁺	5.9	¹ H	-38- -63.7	pa	6	6	208		X	29		
Ni ²⁺	6	¹⁷ O	<127	cs	7	6	204		X	29		
						5.8	205	$\theta = 30$	N	31		
Cu ²⁺						4	194		X	29		
						2	238					

イオン	NMR					X線・中性子回折・EXAFS法				
	水和数 n	核	温度 /°C	測定 法	文献	水和数 n	結合距離 (r_{M-O} / r_{X-O}) /pm	結合角 (θ, ψ) /度	測定 法	文献
Zn ²⁺	5.9-6.4	¹ H	-120	cs	4	6	204		X	29
Cd ²⁺	4.6	¹ H	-20-100	pa	3	6	231		X	32
Hg ²⁺	4.9	¹ H	-20-100	pa	3	6	241		X	33
Sn ²⁺						3.6	234		X	34
Pb ²⁺	5.7	¹ H	-20-100	pa	3					
Al ³⁺	6.0	¹ H	-35- -52	pa	8	6	187		X	35
Sc ³⁺	5.1	¹ H		pa	8	6	187		X	35
Cr ³⁺	6.0	¹⁷ O	20	pa	9	6	199.7		X	36
						5	195	$\theta = 36$	N	37
Fe ³⁺						6	201	$\theta = 41$	N	38
Ga ³⁺	5.89	¹⁷ O	35	pa	10					
Y ³⁺						8	236		X	39
Rh ³⁺						6	206		X	40
In ³⁺	5.8-6.0	¹ H	-89- -99	pa	11	6	215		X	41
Tl ³⁺						5	223.6		X	42
La ³⁺	6.0-6.4	¹ H	-105- -120	cs	5	9.1	258		X	43
Ce ³⁺	4.5-5.5	¹ H	-110	cs	5					
Pr ³⁺						9.2	254		X	43
Nd ³⁺						8.9	251		X	43
Sm ³⁺						8.8	247		X	44
Eu ³⁺						8.3	245		X	44
Gd ³⁺	8 or 9	¹ H			12	8.0	237		X	45
Tb ³⁺						8.0	240		X	39
Dy ³⁺						7.9	239		N	46
Er ³⁺						8.0	236		X	39
Tm ³⁺						8	233	$\theta = 12$	N	47
Yb ³⁺						8	233	$\theta = 12$	N	47
Lu ³⁺						8.0	234		X	48
Sn ⁴⁺	6.0	¹ H		pa	8	8.0	234		X	48
Th ⁴⁺	9.1	¹ H		pa	8	7.9-8.1	248.6		X	49
U ⁴⁺						7.9	250		X	50
F ⁻						6	269		X	19
Cl ⁻						5.3-6.2	222-226	$\psi = 0-6$	N	51
Br ⁻						8	320		X	52
I ⁻						8.3	358		X	53
NO ₃ ⁻						7.2	340**		X	21
ClO ₄ ⁻						8	380**		X	54
SO ₄ ²⁻						8.2	379		X	55

1) J. Vorgan, P. S. Knapp, W. L. Flint, A. Anton, G. Highberger, and E. R. Malinowski, *J. Chem. Phys.*, **54**, 178 (1971) . 2) R. W. Creekmore and C. N. Reilley, *J. Phys. Chem.*, **73**, 1563 (1969) . 3) T. J. Swift and W. G. Sayer, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3567 (1966) . 4) N. A. Matwiyoff and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**,

2796 (1968) . 5) A. Fratiello, V. Kubo, S. Peak, B. Sanchez, and R. E. Schuster, *Inorg. Chem.*, **10**, 2552 (1968) . 6) N. A. Matwiyoff and P. E. Darley, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2659 (1968) . 7) J. W. Neely and R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3519 (1972) . 8) A. Fratiello, R. E. Lee, and R. E. Schuster, *Inorg. Chem.*, **9**, 391 (1970) . 9) M. Alei and J. A. Jackson, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3402 (1964) . 10) D. Fiat and R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4754 (1966) . 11) A. Fratiello, R. E. Lee, V. M. Nishida, and R. E. Schuster, *J. Chem. Phys.*, **48**, 3705 (1968) . 12) L. O. Morgan, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2788 (1963) . 13) H.-G. Lee, Y. Matsumoto, T. Yamaguchi, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 443 (1983) . 14) N. Ohtomo, K. Arakawa, M. Takeuchi, T. Yamaguchi, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 1314 (1981) . 15) J. R. Newsome, G. W. Neilson, and J. E. Enderby, *J. Phys. Chem., Solid State Phys.*, **13**, L923 (1980) . 16) R. Caminiti, G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, and G. Pinna, *J. Chem. Phys.*, **72**, 4522 (1980) . 17) G. Pálincás, T. Radnai, and H. Hajdu, *Z. Naturforsch.*, **35a**, 107 (1980) . 18) N. Ohtomo and K. Arakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 2755 (1979) . 19) A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **74**, 765 (1970) . 20) H. Musinu, G. Paschina, and G. Pinna, *Chem. Phys. Lett.*, **80**, 163 (1981) . 21) T. Yamaguchi, G. Johansson, B. Holmberg, M. Maeda, and H. Ohtaki, *Acta Chem. Scand.*, **A38**, 437 (1984) . 22) T. Yamaguchi, H. Ohtaki, E. Spohr, G. Pálincás, K. Heinzinger, and M. M. Probst, *Z. Naturforsch.*, **41a**, 1175 (1986) . 23) R. Caminiti, G. Cerioni, G. Crisponi, and P. Cucca, *Z. Naturforsch.*, **43a**, 317 (1988) . 24) T. Yamaguchi, S. Hayashi, and H. Ohtaki, *Inorg. Chem.*, **28**, 2434 (1989) . 25) S. Cummings, J. E. Enderby, and R. A. Howe, *J. Phys. Chem., Solid State Phys.*, **13**, 1 (1980) . 26) R. Caminiti, A. Musinu, G. Paschina, and G. Pinna, *J. Appl. Crystallogr.*, **15**, 482 (1982) . 27) J. N. Albright, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3783 (1972) . 28) T. Miyana, I. Watanabe, and S. Ikeda, *Chem. Lett.*, 1073 (1988) . 29) H. Ohtaki, T. Yamaguchi, and M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 701 (1976) . 30) G. J. Herman and G. W. Neilson, *J. Phys., Condens. Matter*, **4**, 649 (1992) . 31) A. K. Soper, G. W. Neilson, J. E. Enderby, and R. A. Howe, *J. Phys. Chem., Solid State Phys.*, **10**, 1793 (1977) . 32) H. Ohtaki, M. Maeda, and S. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2217 (1974) . 33) M. Sandström, I. Persson, and S. Åhrland, *Acta Chem. Scand.*, **A32**, 607 (1978) . 34) T. Yamaguchi, O. Lindquist, T. Claeson, J. B. Boyce, *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 528 (1982) . 35) R. Caminiti and T. Radnai, *Z. Naturforsch.*, **35a**, 1368 (1980) . 36) R. Caminiti, G. Licheri, G. Piccaluga, and G. Pinna, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1, (1978) . 37) R. D. Broadbent, G. W. Neilson, and M. Sandström, *J. Phys., Condens. Matter*, **4**, 639 (1992) . 38) G. J. Herdman, G. W. Neilson, *J. Phys., Condens. Matter*, **4**, 627 (1992) . 39) G. Johansson, L. Niinisto, and H. Wakita, *Acta Chem. Scand.*, **A39**, 359 (1985) . 40) R. Caminiti, D. Atzei, Cucca, F. Squintu, and G. Bongiovanni, *Z. Naturforsch.*, **40a**, 1319 (1985) . 41) M. Maeda and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1893 (1977) . 42) J. Glaser and G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, **A36**, 125 (1982) . 43) H. Habenschuss and F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, **70**, 3758 (1979) . 44) H. Habenschuss and F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, **73**, 442 (1980) . 45) M. L. Steel and D. L. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4424 (1976) . 46) C. Cossy, A. C. Barnes, and J. E. Enderby, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3254 (1989) . 47) T. Yamaguchi, S. Tanaka, H. Wakita, M. Misawa, I. Okada, A. K. Soper, and S. W. Howell, *Z. Naturforsch.*, **46a**, 84 (1991) . 48) H. Habenschuss and F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2797 (1979) . 49) G. Johansson, M. Magini, and H. Ohtaki, *J. Solution Chem.*, **20**, 775 (1991) . 50) S. Pocev and G. Johansson, *Acta Chem. Scand.*, **27**, 2146 (1973) . 51) S. Cummings, J. E. Enderby, G. W. Neilson, J. R. Newsome, R. A. Howe, W. S. Howells, and A. K. Soper, *Nature*, **287**, 714 (1980) . 52) M. I. De Barros Marques, M. I. Cabaco, M. A. Sousa Oliveira, and M. Alves Marques, *Chem. Phys. Lett.*, **91**, 222 (1982) . 53) Y. Tamura, T. Yamaguchi, I. Okada, and H. Ohtaki, *Z. Naturforsch.*, **42a**, 367 (1987) . 54) G. Johansson and H. Wakita, *Inorg. Chem.*, **24**, 3047 (1985) . 55) R. Caminiti, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3336 (1986) .

* 軸方向に伸びた Cr²⁺ - OH₂ 結合は観測されなかった。

**X に結合している O を隔てた X - OH₂ の距離

の和にきわめて近い。また中性子回折の結果によれば、水分子は必ずしもイオンの中心に双極子を向けて結合するのではなく、むしろ陽イオンに対しては双極子をいくらか傾けて結合していると観測されている。これを水分子の

sp³ 的分子構造から説明しようとする向きもあるが、sp³ 的水分子モデルが否定されている今日では、この考え方は受け入れられない。むしろイオンに結合している水分子がその分子の大きさや水素原子の位置などに基づく水分子の

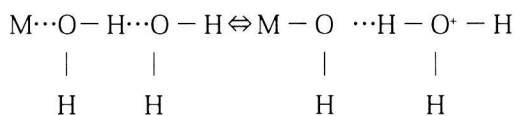
構造化学的特性から、氷に見られるような4配位的配列をとる傾向があり、しかも第2配位圏に存在する水分子3個と水素結合しうる傾いた結合方式 ($\theta > 0$) のほうが、2個の水分子としか結合できない直線的イオン-双極子結合様式 ($\theta = 0$) より、より安定になるためと考えられている。陰イオンに対する水分子の配向に関しては回折測定からはあまり明確な結論は得られていないが、分子動力学シミュレーションの結果によれば、 $X \cdots H-O$ 結合はほぼ直線的に配列している ($\Psi = 0 \sim 10^\circ$)。この値は Cl^- イオンに対して実測された結果とよく一致している (表2, $Cl^-: \Psi = 0 \sim 6^\circ$)。

8. 水和水分子の動的挙動

水和イオンの構造化学的研究は水和イオンの静的性質を明かにし、イオン-水分子、イオン-イオンおよび水分子-水分子相互作用に関するエネルギー論の展開に重要であるが、水和している水分子に関する動的性質に関してはあまり情報を与えない。動的情報は主として反応速度論や動力学的研究からもたらされる。NMR測定や水素原子に対する中性子弾性散乱測定(QENS) りいは分子動力学シミュレーション法(MD) などの計算機シミュレーションが有力な情報をもたらす。表3にこれらの研究から得られた水和水分子の第1水和圏における滞在時間をまとめた。

τ_{H_2O} はバルクの水分子の移動にともなう滞在時間であり、 τ_0 および τ_H は第1水和圏における水分子中の酸素原子

および水素原子の滞在時間を示す。 τ_0 は事実上第1水和圏の水分子それ自身の滞在時間に等しいが、 τ_H は



のようなプロトン移動が第1水和圏と第2水和圏の水和水分子の間で起こるため、第1水和圏における水素原子の滞在時間は一般に酸素原子(水分子)のそれよりも短い。 τ_{H_2O} は測定時によりややばらつきがあるがおよそ $(4.6 \pm 0.3) \times 10^{-12}$ 秒程度と観測されている。それに対して τ_0 はイオンにより大きく異なる。いわゆる置換不活性なイオン (Al^{3+} や Cr^{3+} など) では τ_0 は著しく大きく、アルカリ金属イオンなどではほぼ τ_{H_2O} に匹敵するほど小さくなり水分子が置き換わりやすいことを示している。また同じ族に属するイオン(たとえばアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオン)では、イオン半径が大きくなるほど τ_0 が小さくなり、水分子がイオンから離れやすくなっていることが示される。この結果は Samoilov が考察した結果と一致する。また第1遷移元素に見られる不規則性は反応機構論から考察されている結果(例えば5配位や7配位の反応中間体の生成に際して生ずる配位子場の安定化に基づく考察)²⁸⁾ とよく対応している。 τ_H に関しては明確な考察はあまりなされていない。

水和水分子の動的挙動については初期には Eigen らによる温度ジャンプ、圧力ジャンプ法などの各種緩和法が開

表3 バルクの水分子のその場所における滞在時間 $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ とイオンの第1配位圏に存在する水分子中の酸素原子、および水素原子の滞在時間 τ_{O} 及び τ_{H}

イオン	$\tau_{\text{H}_2\text{O}}/\text{s}$	τ_{O}/s	τ_{H}/s	方法*	文献
Li ⁺	4.8×10^{-12}	3.3×10^{-11}		MD	1
				MD	1
			$\sim 3 \times 10^{-11}$	NMR	2
Na ⁺	3.8×10^{-12}	9.9×10^{-12}		MD	1
K ⁺	4.8×10^{-12}	4.0×10^{-12}		MD	1
			$< 10 \times 10^{-10}$	QENS	3
Cs ⁺		$< 10 \times 10^{-10}$		QENS	3
Be ²⁺		$\geq 3 \times 10^{-4}$		NMR	4
Mg ²⁺		2×10^{-6}		NMR	5
			$\geq 5 \times 10^{-5}$	QENS	3
Ca ²⁺		$< 10^{-10}$		NMR	5
			$\leq 10^{-10}$	QENS	3
Mn ²⁺		3.2×10^{-8}		NMR	6
Fe ²⁺		3.13×10^{-7}		NMR	6
Co ²⁺		8.8×10^{-7}		NMR	6
Ni ²⁺		3.7×10^{-5}		NMR	6
			$\geq 5 \times 10^{-9}$	QENS	3
Cu ²⁺		1×10^{-4} 5×10^{-9}		NMR	6
			$\leq 10^{-10}$	NMR	6
Zn ²⁺			$< 10^{-10}$	QENS	3
Ti ³⁺		1.0×10^{-5}		QENS	7
Ti ³⁺		1.0×10^{-5}		NMR	8
V ³⁺		6×10^{-4}		NMR	9
Cr ³⁺		$1.8 - 2.2 \times 10^5$		NMR	10
			2×10^{-6}	NMR	2
			$\geq 5 \times 10^{-9}$	QENS	11
Fe ³⁺		6×10^{-3}		NMR	12,13
			$\geq 5 \times 10^{-9}$	QENS	14
Co ³⁺		10^5		NMR	15
Al ³⁺		0.78		NMR	16
			$\geq 5 \times 10^{-9}$	QENS	14
Ga ³⁺		5.5×10^{-5}		NMR	8
			$\geq 5 \times 10^{-9}$	QENS	14
Nd ³⁺			$> 10^{-10}$	QENS	3
Tb ³⁺		$1.3 - 4.8 \times 10^{-8}$		NMR	17
Dy ³⁺		$3.1 - 7.1 \times 10^{-8}$		NMR	17
			$> 10^{-10}$	QENS	14
Ho ³⁺		$1.6 \times 10^{-8} - 1.1 \times 10^{-7}$		NMR	17
Er ³⁺		$7.4 \times 10^{-9} - 1.9 \times 10^{-7}$		NMR	17
Tm ³⁺		$1.5 - 3.0 \times 10^{-7}$		NMR	17
F ⁻	5.5×10^{-12}	20.3×10^{-12}		MD	1
			$\leq 10^{-10}$	QENS	3
Cl ⁻	4.1×10^{-12}	4.5×10^{-12}		MD	1
			$\leq 10^{-10}$	QENS	3

* MD: 分子動力学シミュレーション。QENS: 準弾性中性子散乱 (Quasi-Elastic Neutron Scattering)。
 1) R. W. Impey, P. A. Maden, and I. R. McDonald, *J. Phys. Chem.*, **87**, 5071 (1983) . 2) H. G. Herz, "Water - A Comprehensive Treatise", F. Franks, Ed., Plenum, New York, Vol. 6, p. 301 (1973) . 3) P. S. Salmon, W. S. Howells, and R. Mills, *J. Phys. Chem., Solid State Phys.*, **20**, 5727 (1987) . 4) R. E. Connick and D. N. Fiat, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1349 (1963) . 5) H. L. Friedman, *Chim. Scripta*, **25**, 42 (1985) . 6) T. J. Swift and R. E. Connick, *J. Chem. Phys.*, **37**, 307 (1962) . 7) P. S. Salmon, M.-C. Bellisent-Funel, and G. J. Herdman, *J. Phys., Condens. Matter*, **2**, 4297 (1990) . 8) D. N. Fiat and R. E. Connick, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 608 (1968) . 9) A. M. Chmelnik and D. N. Fiat, *J. Magn. Reson.*, **8**, 325 (1972) . 10) J. Hunt and R. A. Plane, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5960 (1954) . 11) P. S. Salmon, G. J. Herdman, J. Lindgren, M. C. Read, and M. Sandström, *J. Phys., Condens. Matter*, **1**, 3459 (1989) . 12) H. W. Dodgen, G. Liu, and J. P. Hunt, *Inorg. Chem.*, **20**, 1002 (1981) . 13) M. Grant and R. B. Jordan, *Inorg. Chem.*, **20**, 55 (1981) . 14) G. J. Herdman and P. S. Salmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2930 (1991) . 15) A. C. Rutenberg and H. Taube, *J. Chem. Phys.*, **20**, 825 (1952) . 16) D. Hugi-Cleary, L. Helm, and A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 545 (1985) . 17) J. Reuben and D. Fiat, *J. Chem. Phys.*, **51**, 4918 (1969) .

発され、高速化学反応研究の幕が切
 て落とされたが、NMR法の発展ととも
 にこのような緩和法は全く影をひそめ、
 反応速度の測定はもっぱらNMRの測
 定によるものとなった。水和水分子の
 交換反応速度の測定には広範な研究
 が行われており、ほぼ完成されたおも
 むきがある。これまで求められている
 イオンの水和水分子交換反応速度定数
 k の値を表4にまとめた。

反応速度定数の温度依存性から反応
 の活性化のエンタルピー (ΔH^\ddagger) と活
 性化のエントロピー (ΔS^\ddagger) が求めら
 れる。また反応速度の圧力依存性から
 は反応の活性化体積 (ΔV^\ddagger) が求めら
 れる。

$$(\ln k / dT)_p = -\Delta H^\ddagger / RT + \Delta S^\ddagger / R$$

$$(\ln k / dp)_T = -\Delta V^\ddagger / RT$$

求められた値の解釈にはいろいろな
 考察が可能である。Merbachら(表4の
 脚注参照)は精力的に水和水分子交換
 反応速度定数の温度依存性および後
 には圧力依存性を研究し、それに基づ
 いて水分子置換反応の機構を考察した。

かれらは会合的に水分子が置換される
 場合にはバルクの水分子が配位圏に導
 入されるために活性化のエントロピー
 は減少しなければならず、またバルク
 に存在する水分子(その体積は 18 ml mol^{-1})
 はイオンの近傍ではもっと密に
 充填されるために、水とイオンの体積
 とバルクの水分子の体積の和は水和圏
 の水分子が会合的に導入された水和活
 性錯合体の体積はもとの体積より小さ
 くなる(活性化体積は負になる)べき
 だと考えた。解離機構で反応が進行す
 る場合はその逆であるとした。この考
 えに基づいて、表4の反応を会合機構
 (A)、交替機構 (I)、会合的交替機構
 (I_a)、解離的交替機構 (I_d) [解離機構 (D)
 に分類される系はみられなかった]に
 分類した。

表4の結果をみると、 ΔS^\ddagger が大きな
 負の値をとる系では ΔV^\ddagger の値も負の値
 になる場合が多く、一般的には両者は
 よく似た結論を導いてはいるが、なか
 には必ずしも両者が一致していない場
 合もある。今日の理解では、温度依存
 性の測定値を $1/T=0$ までかなり長い補
 外をして得られる ΔS^\ddagger の値よりは、測

表4 いろいろな陽イオンの水分子交換反応の速度定数と反応の熱力学的諸量 (25℃)

イオン	水和数 (n)	k_s^{-1}	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta V^\ddagger / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	反応機構*	文献
Be ²⁺	4	7.3×10^2	59.2	8.4	-13.6	A	1
V ²⁺	6	8.7×10^1	61.8	-0.4	-4.1	I _a	2
Mn ²⁺	6	2.1×10^7	32.9	5.7	-5.4	I _a	3
Fe ²⁺	6	4.39×10^6	41.4	21.2	3.8	I _a -I _d	3
Co ²⁺	6	3.18×10^6	46.9	37.2	6.1	I _a -I _d	3
Ni ²⁺	6	3.37×10^4	52.3	17.2	7.1	I _d	4
Cu ²⁺	4	1×10^4	192	-16.8			5
	2	2×10^8	87.8				
Zn ²⁺	6	3×10^7					6
Ru ²⁺	6	1.8×10^2	87.8	16.1	-0.4	I	1
Pd ²⁺	4	5.6×10^2	49.5	-26	-22	I _a or A	6
Pt ²⁺	4	3.9×10^4	89.7	-9	-4.6	I _a or A	1,7
Al ³⁺	6	1.29	84.7	41.6	5.7	I _d	8
Ga ³⁺	6	4×10^2	67.1	30.1	5.0	I _d	9
Ti ³⁺	6	1.8×10^5	43.4	1.2	-12.1	I _a or A	9
V ³⁺	6	5×10^2	49.4	-27.8	-8.9	I _a	10
VO ²⁺	5	7.41×10^2	55.6	-6.3			11,12
Cr ³⁺	6	2.4×10^6	108.6	11.6	-9.6	I _a	13
Fe ³⁺	6	6.8×10^4	40.3	80	-5.4	I _a	14
Ru ³⁺	6	3.5×10^6	89.8	-48.3	-8.3	I _a	1
Rh ³⁺	6	2.2×10^9	131.2	29.3	-4.2	I _a	1
Gd ³⁺	8	11.9×10^8	12.0	-30.9		I _a	15
Tb ³⁺	8	5.58×10^8	12.1	-36.9	-5.7	I _a	16
Dy ³⁺	8	4.34×10^8	16.6	-24.0	-6.0	I _a	16
Ho ³⁺	8	2.14×10^8	16.4	-30.5	-6.6	I _a	16
Er ³⁺	8	1.33×10^8	18.4	-27.8	-6.9	I _a	16
Tm ³⁺	8	0.47×10^8	22.7	-16.6	-6.0	I _a	16
Yb ³⁺	8	0.47×10^8	23.3	-21.0		I _a	15

A: 会合機構, I: 交替機構, I_a: 会合の交替機構, I_d: 解離の交替機構, I_a-I_d: 会合の交替機構か解離の交替機構か判別が難しい。

- 1) A. E. Merbach, J. W. Akitt, In "NMR Basic Principles and Progress", Springer, Berlin, Vol. 24, p.191 (1990) ,
- 2) A. Merbach, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 161 (1987) ,
- 3) Y. Ducommun, K. E. Newman, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **19**, 3696 (1980) ,
- 4) Y. Ducommun, W. L. Earl, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **18**, 2754 (1979) ,
- 5) T. J. Swift, R. E. Connick, *J. Chem. Phys.*, **37**, 307 (1962) ,
- 6) F. Pittipardi, S. Petrucci, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3414 (1967) ,
- 7) L. Helm, L. I. Elding, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **24**, 1719 (1985) ,
- 8) D. Hugi-Cleary, L. Helm, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 545 (1985) ,
- 9) D. Hugi-Cleary, L. Helm, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4444 (1987) ,
- 10) D. Hugi, L. Helm, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta*, **68**, 508 (1985) ,
- 11) K. Wurthrich, R. E. Connick, *Inorg. Chem.*, **6**, 583 (1967) ,
- 7, 1377 (1968) ,
- 12) J. Ruben, D. Fiat, *Inorg. Chem.*, **6**, 579 (1967) ,
- 13) F.-C. Xu, H. R. Krouse, T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **24**, 267 (1985) ,
- 14) T. W. Swaddle, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **20**, 4212 (1981) ,
- 15) L. Helm, A. E. Merbach, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **28**, 245 (1991) ,
- 16) C. Cosay, L. Helm, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.*, **28**, 2699 (1989) .

定領域から直接算定できる ΔV^\ddagger の値の
 ほうが議論しやすいとされている。

しかし反応の活性化パラメータと反
 応機構との間に明確な理論付けがなさ

れているわけではなく、その解釈は全
 く図1に見られるような図的表現を一
 歩も出ていない。

たとえば反応の中間に生ずる活性錯

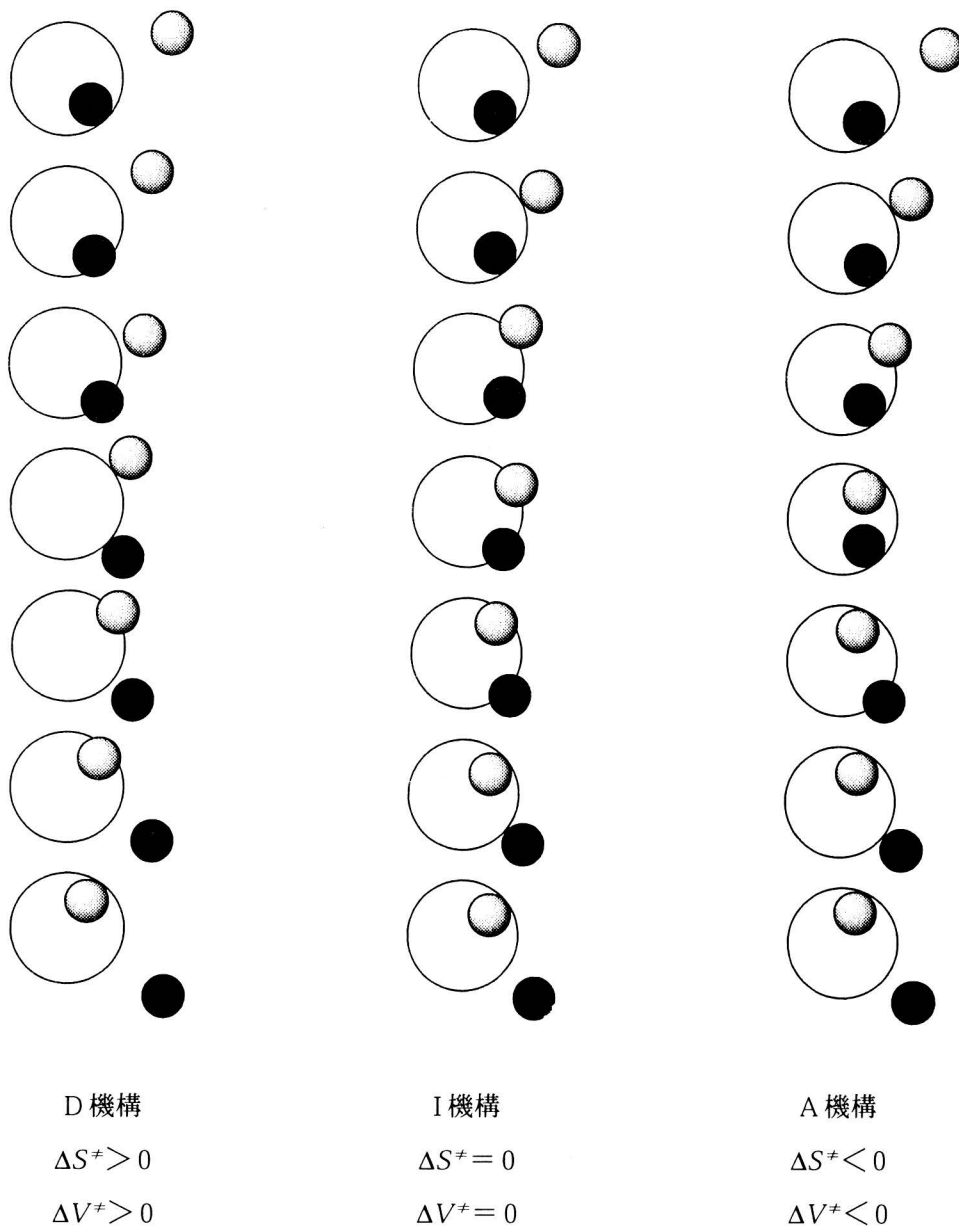


図1 水分子交換反応機構の概念図。解離機構 (D)、交替機構 (I)、および会合機構 (A) の反応モデル。

合体では配位数が減少したり（解離的機構）増加したり（会合的機構）するが、それにともなって当然中心原子と配位子の結合距離が短くなったり（配位数の減少にともなう）、あるいは長くなったりする（配位数が増加することにともなる）ことが考えられ、したがって活性化錯体の体積自身も変化することになる。また結合距離や配位数の変化にともなって配位分子の配向や振動状況も変化するのであろうから、活性化のエンタルピーも活性化のエントロピーも変化することが予想される。これらの因子を全く考慮しないままに反応機構を推定することには無理があることは否定できない。現在のところ水と水分子置換反応の機構を決定できる他の適当な方法は見当たらないのでしかたなくこれらの結論を受け入れているのであろうが、今後十分に検討する必要があるであろう。

9. 高温・高圧、超臨界状態におけるイオンの水和

常温・常圧領域における研究に比べて、高温・高圧領域におけるイオンの水和の研究例は少ない。しかしイオンの水和反応に及ぼす温度・圧力依存性を知る上で、高温・高圧領域におけるイオンの水和に関するデータの蓄積は重要である。さらに超臨界領域における研究は基礎化学上の興味のみならず、反応工学的興味からも関心がもたれている。しかし、測定上の困難さから、報告されているデータはきわめて少ない。また水溶液を取り扱う以上、あまり低温まで温度を下げるできないが、

濃厚な電解質溶液における水の凝固点降下を利用してかなり低温まで測定を行うことは可能ではある。

水は臨界点 ($t_c = 374.2^\circ\text{C}$ 、 $p_c = 22.1\text{ MPa}$) で 0.3228 g cm^{-3} の密度しかもたない。通常の水の密度の $1/3$ 足らずである。このような「希薄」な水のなかでは電解質は容易には溶解しえないし、イオン対も生成しやすくなるのは当然のことである。したがって超臨界電解質水溶液を議論する場合、とくに、通常の水溶液における諸性質と超臨界溶液のそれらを比較しようとする場合には、水の密度に十分な注意を払うことが必要である。また当然のことながら水自身の性質がかなり変化してくる臨界点付近あるいはそれ以上の領域でのイオンの水和に関する考察は、常温付近での考察にくらべて慎重を要する。

高温・高圧領域における電解質水溶液の構造化学的研究には溶液 X 線・中性子回析、EXAFS 測定法、NMR 法、分光学的測定法、溶解度測定法など、通常の水溶液の研究に適用された手法を改良して用いられる。分子動力学シミュレーション法では研究の温度、圧力領域にあまり制限されないのが有利であるが、採用されるべきイオン間、水分子間およびイオン-水分子間のポテンシャル関数の設定には十分な注意が必要であり、それらの関数の妥当性を検証すべき信頼できる実験値 [溶液の動径分布関数 $G(r)$ など] がなければならぬ。さらに水分子の分極に関する考察も常温・常圧の水の場合とは異なって一層複雑な様相を呈するものと覚悟しておくことが必要であろう。

これまで報告されている超臨界領域におけるイオンの水和の研究は少ないが、ここでは1、2の例を紹介しておこう。

常温付近における $0.2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液では、 Sr^{2+} イオンは7.3個の水分子と結合していると報告されたが²⁹⁾、 385°C 、 27 MPa では3.5個の水分子としか結合していない²⁹⁾。しかし、さきに述べたように、 385°C 、 27 MPa では水の密度はおよそ 0.4 g cm^{-3} 程度に「希薄」になっている。同程度の密度の水のなかで Sr^{2+} イオンは低温・低圧の水中に比べてどのように水和するかという問題にはこの研究結果はなにも回答していない。また水は高温・高圧・希薄な状態では粘性も大きく変化する。 375°C 、 22.5 MPa の水の粘性率は、 $\eta = 0.048 \text{ mPa s}$ ³⁰⁾で、通常の水 ($\eta = 0.8902 \text{ mPa s}$ 、 25°C 、 0.1 MPa) に比べて著しく低下している。

NiBr_2 水溶液に関する EXAFS 法による研究³¹⁾では Ni^{2+} 当たり6.1個結合していた水分子が 425°C 、 690 bar (68.1 MPa) で 0.4 mol dm^{-3} 溶液中でもわずか2.6個しか結合しておらず、相当量の $\text{Ni}^{2+} - \text{Br}^-$ イオン対 ($\text{Ni}-\text{Br}$ 原子間距離は 240 pm) の生成が認められている。ちなみにこの条件下での $\text{Ni}-\text{O}$ 原子間距離は 209.5 pm と測定されており、この距離は 25°C 、 0.1 MPa 水溶液中の値 (204 pm) よりかなり長くなっている。この溶液の密度は 0.65 g cm^{-3} で、水の濃度は通常の場合に比べて約 $2/3$ 程度にまで減少している。 0.2 mol dm^{-3} の溶液でもほとんど同様の結果が得られており、水和数や結合距離の濃度依存性はほと

んど観測されない。 Ni^{2+} イオンの水和数は温度・圧力が高くなると減少したが、水和数にはむしろ密度の変化がより直接的に影響するようである。

10. 非水溶液中のイオンの溶媒和

多くの電解質は水に比べて非水溶液中ではあまり溶解しないので、非水溶液中におけるイオンの溶媒和構造に関する研究は水溶液中の研究にくらべてはるかに少ない。しかし、物理化学的あるいは非水溶液における物質製造や電解などの工業の見地から非水溶液系電解質溶液化学の重要性が認識されるようになってくると、反応のもっとも基本となるイオンの溶媒和構造に関心が向けられるようになり、観測手段の発展とともに、非水溶液中のイオンの溶媒和に関する研究例が増加してきた。

多くのアルコール類や *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトニトリル (AN) などの非水溶液は比誘電率が $35 - 46$ 程度とそれほど低くなく、溶媒の電子対供与性 (ドナー数; D_N) や電子対受容性 (アクセプター数; A_N) もあまり小さくない ($D_N = 20 \sim 30$ 、 $A_N = 20 \sim 40$: 水では $D_N = 18.0$ 、 $A_N = 54.8$) ので、電解質は相当程度これらの溶媒に溶ける。そのため電解質の溶解熱などに関する熱力学的研究は近年数多くおこなわれるようになり、ある程度の熱力学的データが蓄積されてきている²⁾。しかし、熱力学的データはエネルギー論的には重要であるが、イオンの溶媒和に関して直接的、明快なイメージを与えにくい。それに対して溶液の構造解析

からもたらされる構造化学的データは明快な構造モデルを提供する。これら両者のデータは互いに相補的であり、溶液反応の基本的理解に大きな役割を果たす。しかし熱力学的データに比べると、構造論的研究の例は現在までのところ、まだかなり少ないのが実情である。

分子動力学シミュレーション法によるイオンの周囲の溶媒和構造の研究も最近いくつかみられるようになったが、まだまだその例は少なく、もちいられるポテンシャル関数に対する信頼性もまだ必ずしも十分とはいえない。

銅 (II) イオンは水溶液中では Jahn-Teller 効果により歪んだ 6 配位八面体構造をとることが知られているが²⁶⁾、DMF 中でも同様の構造を保っている (Cu-O_{eq} 結合距離は 201~203 pm、Cu-O_{ax} 距離は 284~287 pm)³²⁾。ニッケル (II) イオンはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチルニトリル、イソブチルニトリル、ヴァレロニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類中ではすべて 6 配位構造を保っていることが EXAFS 測定から示されている³³⁾。Ni-O 結合距離は 205.0~206.9 pm で水中での値 (204³⁴⁾ ~205 pm^{33,35)} とほとんどかわらない。1,3-プロパンジアミン (トリメチレンジアミン; tn) は強いドナー性をもつ窒素原子を有する二座配位子なので、これを溶媒とする溶液中でも Co²⁺ イオンは 3 個の tn 分子と結合して 6 配位構造をとる。Co-N 結合距離は 217 pm で³⁶⁾、水の場合 (208 pm)^{34,36)} に比べてやや長くなっている。これはおそらく水分子の酸素原子とジアミン

分子中の窒素原子の大きさの相違によるものであろう。*n*-プロピルアミン (pa) 中では Co²⁺ イオンは 6 配位構造と 4 配位構造の平衡混合物となっている³⁶⁾。

1.1.3,3-テトラメチル尿素 (TMU) のようなバルキーな配位子では、配位子間の立体障害のために 6 配位構造がとれなく、Co²⁺ イオンは 4 配位構造をとる³⁷⁾。DMF および DMA (*N,N*-ジメチルアセタミド) 中における一連のランタノイド (III) イオン (Ln³⁺) の溶媒和構造に関しては EXAFS による測定がおこなわれ、両溶媒間および水溶液中の構造と比較検討している³⁸⁾。またこの研究ではこれらの両溶媒の混合物中における Ln³⁺ イオンの配位数と Ln-O 結合距離の溶媒組成による変化も検討している。結論的には、得られた結果は水溶液中の結果と本質的な相違はみられていない。

銀 (I) イオンは溶媒や配位子により配位数がかわったり、配位原子のハード性やソフト性によって配位構造が変化するので、配位構造化学的には興味深いイオンである。Ag⁺ イオンは水^{39,40)} や DMF⁴²⁾ のような酸素原子をドナーとする溶媒中でも、アンモニア⁴³⁾、アセトニトリル^{42,41)}、ピリジン^{43,45)} のような窒素原子をドナーとするような溶媒中でもいづれも 4 配位構造をとる。Ag-N 原子間距離は 224⁴³⁾ ~226⁴²⁾ pm (AN) から 232 pm⁴⁵⁾ で、Ag-O 結合距離 (237³⁹⁾ ~240^{40,41)} pm) に比べてやや短く観測されている。しかし同じような酸素ドナー性溶媒と考えられている DMSO は、Ag⁺ イオンに対して DMF などとは違っ

た配位構造をとる。すなわちDMSO中ではAg⁺イオンはDMF中などと同様に4配位構造をとるが、4個のDMSO配位子のうち3個は酸素原子で結合しているが、残りの1個はS原子でAg⁺イオンに結合していることが示された⁴⁶⁾。したがってAg⁺イオンと配位原子との間には2種の異なった結合距離(Ag-O: 224pm、Ag-S: 257pm)が観測された。DMSOにおけるAg-O結合距離(224pm)⁴⁶⁾がDMFの場合(233pm)⁴²⁾よりかなり短くなっているのは、Ag⁺イオンから硫黄原子への逆配位により、配位圏に存在する他のDMSO分子の酸素原子からさらにAg(I)原子へ電子が流れ込むようになり、Ag-O結合が強化されるためと考えられた。EXAFS法を用いたいくつかの溶媒中のAg⁺イオンの溶媒和構造⁴⁷⁾の研究結果はDMSOの結果を除いてはほぼこれまでの研究結果と同様であった。

1.1. 混合溶媒中におけるイオンの選択溶媒和

これまで混合溶媒を用いて電解質溶液の電気伝導度や粘性率を測定する研究は多く行なわれてきたが、これらの結果が溶液の誘電率や粘度の組成変化から単純には説明できない場合が多かった。多くの等誘電率溶媒や等粘性率溶媒の混合溶媒でも、2溶媒の混合により新たな溶媒分子間相互作用により、混合溶媒の誘電率や粘性に加成性が成立しないのが普通である。さらに、イオンと溶媒の相互作用が2成分溶媒のそれぞれの溶媒分子で同一ではないので、イオンの溶媒和圏の組成が溶媒

組成とは異なった、いわゆる選択溶媒和を起す。そのため、溶媒和イオンと溶媒との間の相互作用、例えばイオンの移動における分子論的摩擦などは溶媒組成によって複雑な変化をすることになる。しかしイオンの選択溶媒和に関する分子レベルでの知見はきわめて乏しい。また選択溶媒和に関する定量的な考察はこれまでほとんど行なわれていない。

われわれは溶液X線回析法を用いてイオンの第1配位圏に存在する溶媒分子の組成を決定し、さらに選択溶媒和を生ずる原因について考察した。

アセトニトリル(AN)と*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)はよく用いられる非プロトン性非水溶媒であるが、これらの混合溶媒中でDMFにANを添加してゆくと、Ag⁺イオンは[Ag(dmf)₄]⁺錯体中のDMF分子が逐次AN分子と置き換わり、[Ag(an)(dmf)₃]⁺、[Ag(an)₂(dmf)₂]⁺、[Ag(an)₃(dmf)]⁺、および[Ag(an)₄]⁺が生成する⁴²⁾。Ag-O(DMF)結合距離(233~241pm)のほうがAg-N(AN)(224~226pm)よりやや長く、しかもAg-O結合距離はAN分子の数が大きくなるにつれて少しずつ長くなることが観測されている。

DMF-AN混合溶媒においてバルク相における溶媒組成とAg⁺イオンの第1溶媒和圏内の溶媒組成を比較したのが表5である。X線解析ではほとんど主成分のみが観測され、しかも第1溶媒和圏における溶媒組成の精度はそれほど高くはないが、バルクの溶媒組成にともなう第1配位圏の溶媒組成に関する変化は十分に認識できる。

表5 混合溶媒中におけるバルク溶媒相とイオンの第1溶媒和圏の組成

Ion	バルク溶媒相における溶媒 A のモル分率	溶液中における主たる溶媒和イオン	平均の金属イオン-配位原子間距離 r / pm	第1溶媒和圏における溶媒 A のモル分率
AN - DMF 混合溶媒 ¹⁾				
(A = AN)				
Ag ⁺	0.00	[Ag (dmf) ₄] ⁺	Ag - O : 233	0.00
	0.15	[Ag (an) (dmf) ₃] ⁺	{ Ag - O : 235 Ag - N : 226	0.2 ₅
	0.25	[Ag (an) ₂ (dmf) ₂] ⁺	{ Ag - O : 237 Ag - N : 224	0.5 ₀
	0.33	[Ag (an) ₂ (dmf) ₂] ⁺	{ Ag - O : 237 Ag - N : 224	0.5 ₀
	0.50	{ [Ag (an) ₂ (dmf) ₂] ⁺ (~50%) [Ag (an) ₃ (dmf)] ⁺ (~50%)	{ Ag - O : 237 Ag - N : 224	0.6 ₂
			{ Ag - O : 241 Ag - N : 224	
	0.67	[Ag (an) ₃ (dmf)] ⁺	{ Ag - O : 241 Ag - N : 224	0.7 ₅
1.00	[Ag (an) ₄] ⁺	Ag - N : 226	1.00	
DMSO - AN 混合溶媒 ²⁾				
(A = DMSO)				
Ag ⁺	0.00	[Ag (an) ₄] ⁺	Ag - N : 226	0.00
	0.15	[Ag (an) ₃ (dms0)] ⁺	{ Ag - N : 223 Ag - O : 240	0.2 ₅
	0.25	[Ag (an) ₂ (dms0) ₂] ⁺	{ Ag - N : 223 Ag - O : 238	0.5 ₀
	0.50	[Ag (an) (dms0) ₃] ⁺	{ Ag - N : 222 Ag - O : 235	0.7 ₅
	0.75	[Ag (dms0) ₄] ⁺	{ Ag - S : 259 (1 bond) Ag - O : 225 (3 bonds)	1. ₀
	1.00	[Ag (dms0) ₄] ⁺	{ Ag - S : 257 (1 bond) Ag - O : 224 (3 bonds)	1.00
DMSO - DMF 混合溶媒 ³⁾				
(A = DMSO)				
Ca ²⁺	0.00	[Ca (dmf) ₆] ²⁺	Ca - O : 229	0.00
	0.25 ^a	{ [Ca (dmf) ₄ (dms0) ₂] ²⁺ and/or [Ca (dmf) ₃ (dms0) ₃] ²⁺	Ca - O : 228 - 229	0.3 ₃ - 0.5 ₀
	0.50	[Ca (dmf) ₂ (dms0) ₄] ²⁺	Ca - O : 230	0.6 ₇
	0.75	[Ca (dmf) (dms0) ₅] ²⁺	Ca - O : 232	0.8 ₃
1.00	[Ca (dms0) ₆] ²⁺	Ca - O : 232	1.00	

¹⁾ K. Ozutsumi, A. Kitakaze, M. Inomi, and H. Ohtaki, *J. Mol. Liquids*, **73/74**, 385 (1977), ²⁾ K. Ozutsumi and H. Ohtaki, *26 International Conference on Solution Chemistry*, (July, 1999, Fukuoka, Japan), ³⁾ 小堤和彦、育野 望、鈴木孝文、大瀧仁志、第49回錯体化学討論会 (1999年9月、札幌)。^a 2種を区別できなかった。おそらくはおよそ1:1の混合物であろう。

選択溶媒和に関する定量的な考察を行なうために、われわれはバルクの溶媒組成 ($[]_B$) と配位圏における溶媒組成 ($[]_{SS}$) を比較する尺度として、つぎのような量を提案した⁴⁶⁾。

$$K_{PSQ} = \frac{[A]_{SS} / [B]_{SS}}{[A]_B / [B]_B} = \frac{\bar{x}_A / (1 - \bar{x}_A)}{x_A / (1 - x_A)} \quad (1)$$

K_{PSQ} を選択溶媒和指数 (Preferential Solvation Quotient) と呼ぶことにする。この式で、 K_{PSQ} が1より大きい場合にはイオンは溶媒Bに比べて溶媒Aに選択的に溶媒和することを示す。

銀 (I) イオンの溶媒和圏におけるANのモル分率 \bar{x}_{AN} をバルクのANのモル分率 x_{AN} に対してプロットしたのが図2aである。

各点はほぼ $K_{PSQ} = 2$ としたときの計算値と一致する。いま、イオンの選択溶媒和の相違をイオンの溶媒和ギブズ自由エネルギー ΔG_{solv}^0 の相違によるものと考え、その差 $\Delta \Delta G_{solv}^0$ をイオンの水からそれぞれの溶媒への移行のギブズ自由エネルギー ΔG^{\ddagger} ($H_2O \rightarrow \text{Solvent}$)

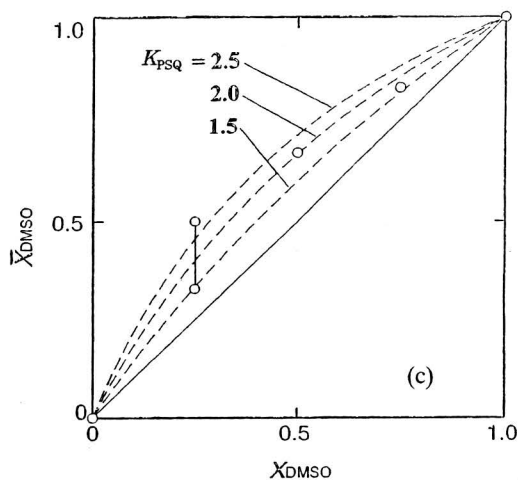
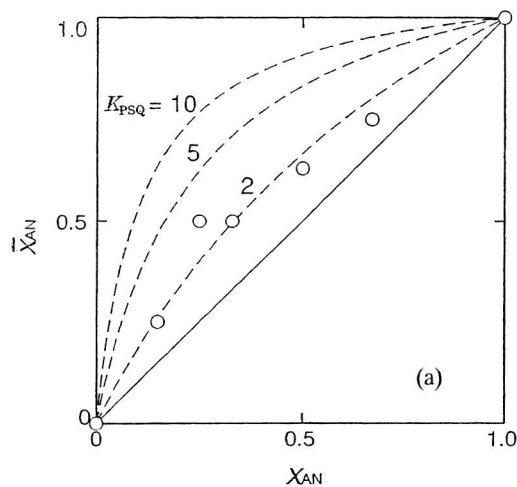
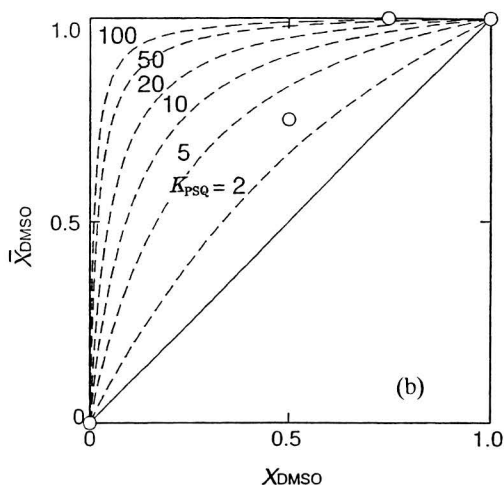


図2 (a) アセトニトリル (AN) - DMF 混合溶媒中の銀 (I) イオンの選択溶媒和。(b) DMSO - DMF 混合溶媒中の銀 (I) イオンの選択溶媒和。(c) DMSO - DMF 混合溶媒中のカルシウムイオンの選択溶媒和。

イオンの第1溶媒和圏における第1溶媒 (下付で示してある) のモル分率 \bar{x} をバルク中の第1溶媒のモル分率 x に対してプロットしている。白丸は実験により求められた各溶媒組成における K_{PSQ} 値、点線は与えられた K_{PSQ} 値から計算される溶媒の分布曲線。

から求めたとすると、

$$\begin{aligned} -RT \ln K_{\text{PSQ}} &= \Delta \Delta G_{\text{solv}}^0 \\ &= \Delta G_{\text{Ag}}^{\text{tr}} (\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AN}) - \Delta G_{\text{Ag}}^{\text{tr}} (\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF}) \quad (2) \end{aligned}$$

となる。

報告されている $\Delta G_{\text{Ag}}^{\text{tr}} (\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AN})$ および $\Delta G_{\text{Ag}}^{\text{tr}} (\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMF})$ のそれぞれの値 ($-23.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $-20.8 \text{ kJ mol}^{-1}$)²⁾ を (2) 式に代入すると、 $\Delta \Delta G_{\text{solv}}^0 = -2.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。一方、 $K_{\text{PSQ}} = 2$ としたときの $-RT \ln K_{\text{PSQ}}$ の値は -1.7 kJ mol^{-1} となり、両者はきわめて近い値となる。すなわち、イオンの選択溶媒和は第1義的にはイオンの溶媒和ギブズ自由エネルギーの差として与えられることがわかる。

ジメチルスルホキシド (DMSO) と AN の混合溶媒中では、 Ag^+ イオンは混合溶媒和イオンとして存在する。しかし、すでに述べたように、DMSO 中では Ag^+ イオンは $[\text{Ag}(\text{dms})_4]^+$ イオンとして存在するが、溶媒和している4個の DMSO 分子のうち、1個は S 原子で、他の3個は O 原子で結合している⁴⁶⁾。この溶液に AN を添加して AN 分子が Ag^+ イオンに結合する場合には、S 原子で配位していた DMSO 分子が AN 分子によって置換される。

$[\text{Ag}(\text{dms})_3(\text{an})]^+$ イオンが主成分として存在する溶媒組成は DMSO:AN = 1:1 で、 Ag^+ イオンに対しては DMSO が強く選択的に溶媒和する。しかし、一旦 S 原子で結合していた DMSO 分子がとれてしまうと (すなわち O 原子で配位している DMSO 分子のみになると)、DMSO の選択溶媒和性は急に低下して

しまう。その様子を x_{DMSO} に対する x_{DMSO} のプロットと K_{PSQ} の値を用いて図 2b に示した。

このプロットから算定される K_{PSQ} の値は DMSO 濃度が高く DMSO 分子が S 原子で配位している場合には非常に大きな値 (≥ 100) となる。しかし S 原子配位の DMSO 分子が置換されたあとは DMSO の選択性はたかだか $K_{\text{PSQ}} = 2 \sim 3$ 程度になってしまう。銀 (I) イオンの $\Delta G_{\text{Ag}}^{\text{tr}} (\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMSO})$ は $-34.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ であるので²⁾、 $\Delta \Delta G_{\text{solv}}^0 = \Delta G_{\text{Ag}}^{\text{tr}} (\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{DMSO}) - \Delta G_{\text{Ag}}^{\text{tr}} (\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AN})$ の値は $-11.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。 $K_{\text{PSQ}} = 100$ としたときの $-RT \ln K_{\text{PSQ}}$ の値は $-11.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ となる。

Ca^{2+} イオンは2価の典型元素の陽イオンで、いろいろな溶媒分子とそれほど特異的な相互作用をもたないイオンの例と考えられる。 Ca^{2+} イオンが DMSO と DMF の混合溶媒中に存在すると、 Ca^{2+} イオンはやや DMSO により選択的に溶媒和される (図 2c)。このプロットから算定される K_{PSQ} の値は約2で、したがって $-RT \ln K_{\text{PSQ}}$ は約 -1.7 kJ mol^{-1} となる⁴⁸⁾。 Ca^{2+} イオンの水から DMSO および DMF への移行のギブズ自由エネルギーの報告はないが、アルカリ金属イオンでは $\Delta \Delta G_{\text{solv}}^0$ の値がおおよそ -0.5 kJ mol^{-1} (Rb^+) から -5.0 kJ mol^{-1} (Li^+) の範囲にあるので²⁾、もし Ca^{2+} イオンにおいてもほぼ同程度の値をとるとすれば、 K_{PSQ} の値は $\Delta \Delta G_{\text{solv}}^0$ の値から推定される選択溶媒和の程度とよく一致していることになる。

このように選択溶媒和指数はイオンの選択溶媒和の程度を見積もる簡単で

重要な指数となるが、その値は単純な溶媒和反応においては純溶媒に対する溶媒和ギブズ自由エネルギー、あるいは移行のギブズ自由エネルギーから容易に算定されることになる。また K_{PSQ} の値が報告されている $\Delta\Delta G_{solv}^0$ の値から算定された数値と大き異なる場合には、イオンの溶媒和反応において特異的なイオン-溶媒相互作用あるいは特異的な溶媒-溶媒相互作用が存在することを示唆するものとなる。

1 2. 結語

イオンの溶媒和に関する研究は古くて新しく、溶液の化学におけるもっとも基本的問題であり、常に研究者の関心と呼ぶテーマである。水溶液から非水溶液に視野が拡大されると、水溶液の研究だけではよくわからなかった現象が理解できるようになる。さらに単一溶媒系から混合溶媒系に溶媒系の次元が拡張されるとさらに興味ある問題が浮かび上がり、新しい研究課題が生じてくる。イオンの溶媒和の問題は溶液の化学のみならず、分析化学、物理化学、電気化学、あるいは工業化学や環境化学の分野の基盤的研究課題である。今後はさらに緻密な研究により、広い温度、圧力、溶媒系に関しての研究が続けられ、多くの興味ある成果が見い出されていくであろう。

ここで示されている研究は長年にわたる多くの共同研究者、学生諸君らの協力のもとに展開されてきたものである。また一方、多くの方々がさまざまな形で支援して下さった。名古屋大

学、東京工業大学、分子科学研究所、立命館大学のそれぞれの研究室で研究遂行に協力して下さった共同研究者の方々、学生諸君の協力には感謝する。とくに山口敏男現福岡大学教授と小堤和彦立命館大学助教授の協力には深く感謝の意を表するものである。

参考文献

- 1) J.O'M. Bockris and A. K. Reddy, Eds., *Modern Electrochemistry, Ionics* 2nd Ed., Vol. 1, Plenum, New York, (1998) .
- 2) Y. Marcus, *Ion Solvation*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (1985) .
- 3) J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, New York (1978) .
- 4) B. E. Conway, *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier, Amsterdam (1981) .
- 5) J. Burgess, *Ions in Solution : Basic Principles of Chemical Interactions*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK (1988) .
- 6) 大瀧仁志、*溶液化学*、裳華房 (1985) ; *溶液の化学*、大日本図書 (1987) ; *イオンの水和*、共立出版 (1990) .
- 7) Y. Marcus, *Chem. Rev.*, **88**, 1475 (1988) .
- 8) H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev.*, **93**, 1157 (1993) .
- 9) 日本化学会編、*イオンと溶媒*、化学総説 No.11、学会出版センター (1976) .
- 10) 日本化学会編、*溶液の分子論的描像*、季刊化学総説 No.25、学会出版センター (1995) .
- 11) S. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.*, **1**, 631 (1887) .
- 12) A. W. Mayer, *Ann. Physik*, **5**, 701 (1930) .
- 13) G. W. Steward, *Phys. Rev.*, **35**, 1462 (1930) , **37**, 9 (1931) .
- 14) W. Amaldi, *Phys. Zeitschrift*, **32**, 914 (1931) .
- 15) J. D. Bernal and R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.*, **1**, 515 (1933) .

- 16) G. Jones and M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2950 (1929) .
- 17) P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.*, **24**, 185, 305 (1923) .
- 18) N. Bjerrum, *Det. Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Math-fts. Medd.*, **7**, 1 (1926) .
- 19) M. Born, *Z. physik*, **1**, 45 (1920) .
- 20) G. G. Stokes, *Trans. Camb. phil. Soc.*, **VIII**, 287 (1845) .
- 21) A. Einsten, *Ann. Phys.*, **19**, 289 (1906) , **34**, 591 (1911) .
- 22) J. O'M. Bockris, *Quat. Rev.*, **3**, 173 (1949) .
- 23) M. Eigen and L. DeMaeyer, *Z. Elektrochem.*, **59**, 986 (1955) .
- 24) H. S. Frank and W. - Y. Wen, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957) .
- 25) O. Ya. Samoilov, *Disc. Faraday Soc.*, **24**, 141 (1957) ; O. Y. サモイロフ著、上平恒訳、イオンの水和、地人書館 (1976) .
- 26) H. Ohtaki and M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2197 (1974) .
- 27) M. Magini, Ed., G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, and G. Pinna, *X-Ray Diffraction of Ions in Aqueous Solutions : Hydration and Complex Formation*, CRC Press, Boca Raton, Florida (1988) .
- 28) F. Basolo and R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, John Wiley & Sons, New York, (1958) .
- 29) D. M. Pfund, J. G. Darab, J. L. Fulton, and Y. Ma, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13102 (1994) .
- 30) A. Nagashima, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **6**, 1133 (1977) ; J. V. Sangers and J. T. R. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **24**, 34 (1995) .
- 31) S. L. Wallen, B. J. Palmer, and J. L. Fulton, *J. Chem. Phys.*, **108**, 4039 (1998) .
- 32) K. Ozutsumi, S. Ishiguro, and H. Ohtaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 945 (1988) .
- 33) Y. Inada and S. Funahashi, *Anal. Sci.*, **13**, 373 (1997) .
- 34) H. Ohtaki, T. Yamaguchi, and M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 701 (1976) .
- 35) A. K. Soper, G. W. Neilson, J. E. Enderby, R. A. Howe, *J. Phys. Chem., Solid State Phys.*, **10**, 1793 (1977) .
- 36) S. Aizawa, S. Iida, K. Matsuda, and S. Funahashi, *Inorg. Chem.*, **35**, 1338 (1996) .
- 37) K. Ozutsumi, T. Asaka, N. Iinomi, and H. Ohtaki, *Rits SR Center Activity Report*, Ritsumeikan University, p.39 (1996) .
- 38) S. Ishiguro, Y. Umebayashi, K. Kato, R. Takahashi, and K. Ozutsumi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, in prss.
- 39) T. Yamaguchi, O. Lindqvist, J. B. Boyce, and T. Claesson, *Acta Chem. Scand.*, **A38**, 423 (1984) .
- 40) T. Yamaguchi, G. Johansson, B. Holmberg, M. Maeda, and H. Ohtaki, *Acta Chem. Scand.*, **A38**, 437 (1984) .
- 41) M. Sandström, G. W. Neilson, G. Johansson, and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem.*, **18**, L1115 (1985) .
- 42) K. Ozutsumi, A. Kitakaze, M. Iinomi, and H. Ohtaki, *J. Mol. Liquids*, **73/74**, 385 (1997) .
- 43) T. Yamaguchi, H. Wakita, and M. Nomura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 433 (1988) .
- 44) K. Nilsson and Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.*, **A38**, 79 (1984) .
- 45) K. Nilsson and Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.*, **A36**, 605 (1982) .
- 46) K. Ozutsumi and H. Ohtaki, *26 International Conference on Solution Chemistry*, (July, 1999, Fukuoka, Japan) .
- 47) Y. Tsutsui, K. Sugimoto, H. Wasada, Y. Inada, and S. Funahashi, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2900 (1997) .
- 48) 小堤和彦、育野 望、鈴木孝文、大瀧仁志、第49回錯体化学討論会 (1999年9月、札幌)