

# 溶液中のアルカリ金属イオン\*

## —その化学結合力・平衡・反応速度

北條 正司\*\*

### 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「無関係塩」とみ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 の理論またはその拡張理論等を用いて評価することができる。しかしながら、非水溶液中では、アルカリ金属またはアルカリ土類金属塩が、化学反応に直接関与することが次第に明らかになってきた。

低誘電率 ( $\epsilon_r < 10$ ) 溶媒中では、1:1 型電解質はイオン対に加えて、高次のイオン会合をすることが、古くから認められてきた。逆に、高誘電率 ( $\epsilon_r > 10$ ) 溶液中では、静電相互作用が小さくなるため、高次イオン会合は起こりにくいとされているが、イオン間に水素結合、配位結合等の化学的相互作用が働き得る場合には、高誘電率媒体中 ( $20 < \epsilon_r < 65$ ) でさえ、「三重イオン」等の高次イオン会合が起こり得るのである。本稿では、これらの化学的相互作用に基づいて、非水溶媒または水混合溶媒中における各種の化学平衡及び反応速度に及ぼす濃厚塩効果が定量的かつ包括的に説明できることを示したい。また、濃厚塩添加による水の構造の変化についても論証する。

まず始めに、非水溶媒中の水の影響について考慮しておく。アセトニトリル (MeCN) 等の非水溶媒中には、脱水後も必然的に少量の水 (~数 mM) 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か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っている。しかし、微量の水 (残余水) の存在は、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。その根拠を次に示す。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、または、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 [1] 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知れない。

「孤立した」水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の酸性度また

\* 第 121 回京都化学者クラブ例会「2000 年 7 月 1 日」講演

\*\* 高知大学理学部 〒780-8520 高知市曙町 2 丁目 5-1 : e-mail<mhojo@cc.kochi-u.ac.jp>

は塩基性度とジエチルエーテル ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) やメタノール ( $\text{MeOH}$ ) のそれとの間には、大きな相違を見出しにくい。例えば、ジクロロエタン中に分散した低濃度の水 ( $\sim 1 \text{ mM}$ ) の化学反応熱に基づく水のドナー数は 18.0 とされており [2]、この値は  $\text{Et}_2\text{O}$  または  $\text{MeOH}$  のドナー数とほとんど同じである。Gutmann [2] 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、(構造性がない、または構造性に乏しい) 他の溶媒と直線関係に良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 結合エネルギーは 458.9 kJ [3] であり、メタンの C-H 結合エネルギー 410.5 kJ [3] よりも大きく、簡単には解離できないのである。

以上の議論を要約すると、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、大きなクラスター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い。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  $\text{Et}_2\text{O}$  と同程度の効果しか及ぼさないと考えられる。しかしながら、強力なルイス酸 ( $\text{Al}^{3+}$  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。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、試薬の付着水または結晶水の除去及び大気の湿度

に至るまでに細心の注意が必要である。

## 2. 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、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、様々な手法により広範に研究されている [4]。

アザクラウンエーテル類は、 $\text{MeCN}$  中でポーラ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 (Fig. 1)。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 [5]。また、同様にして、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 [6]。

ついでながら、モリブドリン酸等のポリ酸中では、多数の酸素原子が規則的に配列しており、クラウンエーテルと比肩できるかも知れない。本著者ら [7] は、無水  $\text{MeCN}$  中における数種のポリ酸の CV 還元波に及ぼす各種ブレンステッド酸、リチウム及びナトリウムイオンの効果を調べた。最近、姫野ら [8] は、同溶媒及びアセトン ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ) 中で同様の結果を提示した。なお、ポ

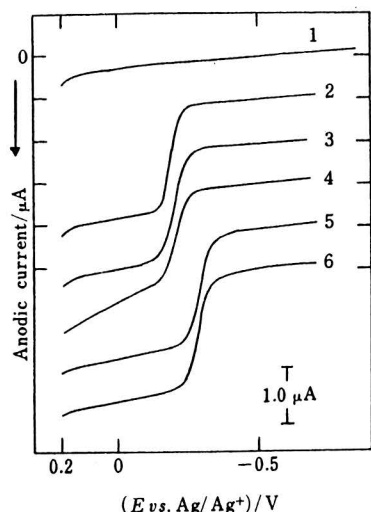


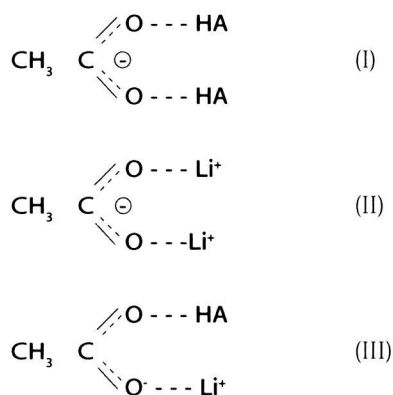
Fig.1 D.c. polarograms of 0.30 mmol dm<sup>-3</sup> cyptand [2.2] in acetonitrile containing various supporting electrolytes (all 0.1 M) . (1) base current of Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (2) NaClO<sub>4</sub>, (3) LiClO<sub>4</sub>, (4) Bu<sub>3</sub>NHClO<sub>4</sub>, (5) Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (6) Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>.

り酸の電気化学的挙動については、優れた総説がある [9]。

### 3. アルカリ金属イオンに関する配位と「逆配位」

MeCN中で、Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>に対して、安息香酸イオン (PhCOO<sup>-</sup>) は、2個配位し、安定な錯体を生成することを、通常のポーラログラフ法により見出した [10]。また、Li<sup>+</sup>に対し、Cl<sup>-</sup> (Et<sub>4</sub>NCl) を多量に添加すると、Li<sup>+</sup>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<sup>+</sup> (Cl)<sub>n</sub> (n=1~4) の生成定数を求めた [11]。逆に、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, PhCOO<sup>-</sup> に対し多量の Li<sup>+</sup> または Na<sup>+</sup> を共存させることにより、イオン対に加え、「逆配位」種 RCOO<sup>-</sup> (M<sup>+</sup>)<sub>2</sub> が生成することを提案した [10]。

さらに、RCOO<sup>-</sup> に対し、多量の共役酸 (HA) を添加すると、1個のアニオンに2分子の酸が結合した、ホモ共役種 [RCOO<sup>-</sup> (HA)<sub>2</sub>] が生成することを確認した (Scheme 1)。「逆配位」種の生成の可能性は、Murray [12] 及び板橋 [13] に



Scheme 1

よって示唆されていた。「逆配位」種の生成は、紫外・可視吸収スペクトル法によっても明らかになった [14]。ピリジン中の Li<sup>+</sup> イオン共存下におけるカルボン酸類の「水平化効果」は、単なるイオン交換反応 [15] ではなく、「逆配位」種 RCOO<sup>-</sup> (Li<sup>+</sup>)<sub>2</sub> の生成によって定量的に説明できた [16]。

### 4. 導電率法による三重イオン生成

導電率法 (conductometry) 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 [17]。導電率法による情報は、ある濃度に伴う導電率だけであり、大変限られたものであるが、相当広い濃度範囲に渡って、極めて高精度のデータが得られるため、溶液中の

イオンの溶存状態を厳密に規定することが可能となる。通常の電気伝導度理論または解析法は、電解質が(1)完全解離するか、または(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、①溶媒の誘電率が小さくなる、②溶媒和力が弱くなる、③電解質濃度が高くなる、等によって、溶液中のイオンはイオン対(1:1)を生成する他に、高次のイオン会合を起こすことがあり得ると思われる。

①の場合：FuossとKraus [18]は静電的な相互作用を考慮しながら、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、つまり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 [19]、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。

最近、THF等の低誘電率溶媒中 ( $\epsilon_r < 10$ ) で極小が生じる塩濃度 ( $c_{\text{min}}$ ) 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 [20]。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 [21] 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 [20] こと等が原因と思われる。

②の場合：溶媒和力が小さい溶媒、特に、水素結合の受容性及び供与性が共に極めて弱い疎プロトン性非プロトン溶媒中では、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、三重イオン ( $M_2X^+$ ,  $MX_2^-$ ) 及び四重極子 ( $M_2X_2$ ) が生成する [22]。MeCN中で、 $Li^+PMBP^-$  (lithium 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolonate: 一種の  $\beta$ -diketonate) の導電率曲線上に極小を観測し、これらのモル導電率 ( $\Lambda$ ) を、三重イオンを含む高次イオン会合によって定量的に説明した [23]。また、 $Li^+$  に対する4配位錯体  $Li^+(L)_2$  及び逆配位化学種  $(Li^+)_2L$  の生成を、それぞれ、 $^7Li$ -NMR (Fig. 2 参照) 及び紫外・可視吸収スペクトル法によって確認した。

③常温・常圧の水溶液であっても、濃厚溶液 (例えば 8 M 以上) 中で、溶存するイオンを水和するための水分子の数が不足するような状態であれば、

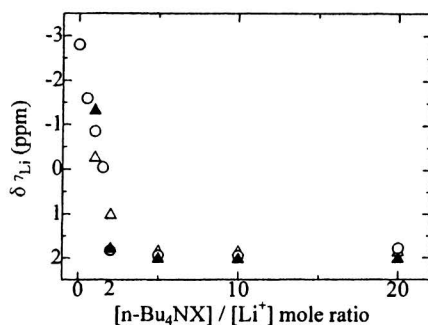
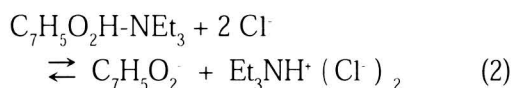
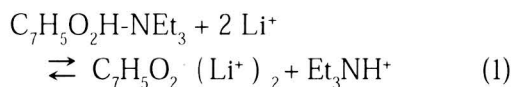


Fig.2 Chemical shift of  $^7Li$  as a function of  $[n-Bu_4NX] / [LiClO_4]$  mole ratio, 0.01 M  $LiClO_4$  in  $CD_3CN$ : (○) X=PBI; (▲) X=PMBP; (△) X=PMTFP.

溶媒和の束縛から解放される部位がイオンに生じ、そのため、静電的相互作用に加えて、イオン間の「共有結合・配位結合」等によるイオン会合が起こる可能性があると思われる（第7節参照）。

### 5. 指示薬酸性度に及ぼす塩効果

MeCN中で、トロポロン ( $C_7H_5O_2H$ ) とトリエチルアミン ( $Et_3N$ ) 間のプロトン移動反応 [24] は、共存するアルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンによって、大きく促進された (eq. 1 参照)。一方、 $Et_3NCl$ の添加によって、“フリー”のトロポロンイオンが生成した (eq. 2)。 $Li^+$ 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。

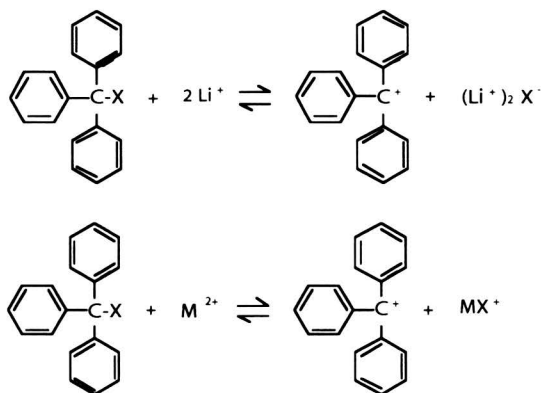


各種のニトロフェノール類とアミンまたはピリジン塩基との間のプロトン移動も同様して、説明された [25]。また、MeCN中で、“メチルイエロー” [4-(dimethylamino) azobenzene] を用いた指示薬酸性度（またはHammettの酸度関数 eq. 3）に及ぼす塩効果は、 $M^+$ 、 $M^{2+}$  またはClが直接関与する化学的相互作用によって説明された [26]。

$$H_0 = pK [IndH^+] - \log ([IndH^+] / [Ind]) \quad (3)$$

### 6. $M^+$ または $M^{2+}$ による「共有結合」の切断

溶液中のカルボカチオンの安定化の問題は、有機反応機構、特に、ソルポリシスにおける  $S_N1$  及び  $S_N2$  反応を考察する上で、大変重要である。いくつかの溶媒、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 [27] :  $Ph_3CCl + MCl_m \rightleftharpoons Ph_3C^+ + [MCl_{m+1}]^-$ 。MeCN中で、 $Ph_3CX$  ( $X = Cl, Br$ ) に  $MClO_4$  ( $M = Li^+, Na^+$ ) 及び  $M(ClO_4)_2$  ( $M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ) 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出した (Scheme 2)。4-MeO-置換したトリチルクロリド ( $4-MeOC_6H_4$ ) $_nPh_3CCl$  ( $n = 1 \sim 3$ ) 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



Scheme 2

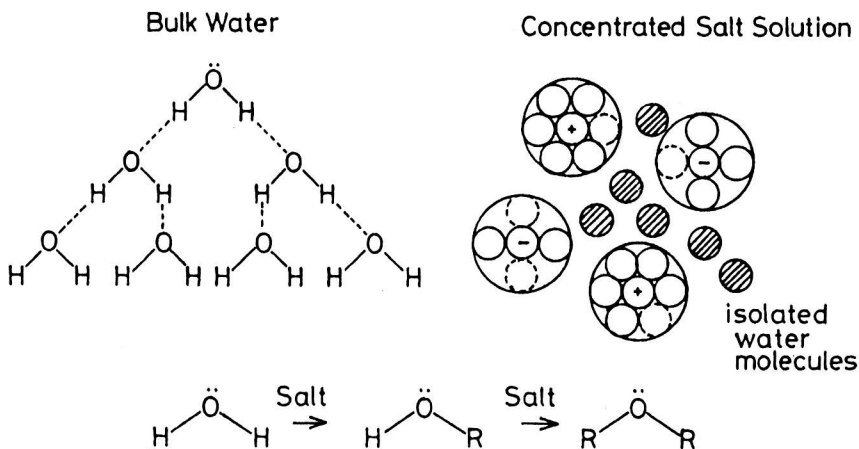
化によっても確認でき、さらに過塩素酸トリチル類の合成に利用された [28]。

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  $\text{Li}^+$  及び  $\text{Mg}^{2+}$  を除く全ての金属イオンについて、沈殿が生じた。ここで、 $\text{Ba}^{2+}$  からの沈殿は、 $\text{BaCl}_2$  ではなく、 $\text{BaCl}^+\text{ClO}_4^-$  (溶解度  $\text{ca. } 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$  at  $25^\circ\text{C}$  in MeCN) 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 [29]。

ローダミンB (この場合HClフリー) に  $\text{MClO}_4$  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 $\gamma$ -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、 $\text{Mg}^{2+}$  のみ有効であった [28a]。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、 $\gamma$ -スルトンの開環及び脱プロトンによるものであると結論した [30]。

## 7. ソルボリシス反応速度に及ぼす濃厚塩効果

MeOH-H<sub>2</sub>O 混合溶媒中において、adamantyl bromide 及び t-butyl chloride 等の典型的な S<sub>N</sub>1 基質に高濃度の  $\text{LiClO}_4$  を共存させると、擬一次反応速度が指数関数的に増加した [31]。Na<sup>+</sup> の効果は、Li<sup>+</sup> のそれより小さかったが、Mg<sup>2+</sup> 及び Ba<sup>2+</sup> 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 (Scheme 3参照) 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。isopropyl bromide および benzyl chloride 等の S<sub>N</sub>1 - S<sub>N</sub>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、見かけ上、ほとんど観測されなかった。逆に、ethyl bromide 等の S<sub>N</sub>2 基質のソルボリシス反応速度は、金属イオン添加により低下した。Me<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O [32]、ジオキサン-H<sub>2</sub>O [33]、及び MeCN-H<sub>2</sub>O 溶媒系についても同様の結果が得られた。



Scheme 3 Alternation of the bulk water to isolated water molecules.

置換 benzyl halides (chlorides and bromides) の加溶媒分解速度について、ハメット則における $\sigma$ 値(または $\sigma^+$ 値)と $\log(k_x/k_H)$ との間に相関があるのは当然であるが、さらに、1.0 M LiClO<sub>4</sub>を添加することによる反応速度の変化 $\log(k_1/k_0)$ との間にも相関性があることを見出した (Fig. 3) [33]。水に対して、多量の塩を添加することによる水のクラスター構造の変化については、次節で詳しく述べることにする。

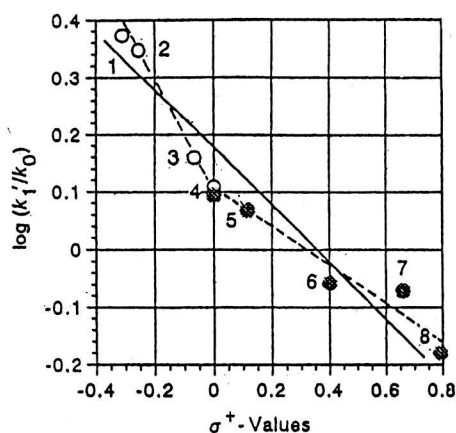
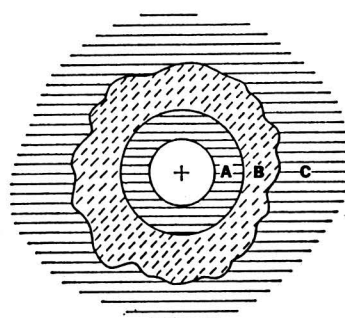


Fig.3 The relationship between the  $\sigma^+$  value in the Hammett equation and the increase in  $\log k$  caused by the addition of 1.0 M LiClO<sub>4</sub> for substituted benzyl halides : (1) 4-Me ; (2) 4 - (tert-Bu) ; (3) 3-Me ; (4) unsubstituted (H) ; (5) 4-Cl ; (6) 3-Cl ; (7) 4-CN ; (8) 4-NO<sub>2</sub>. The open and solid symbols represent the benzyl chlorides and benzyl bromides, respectively.

## 8. 濃厚塩添加による水構造の変化と「二水素エーテル」の生成

まず、Frank と Wen [34] 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。即ち、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 (Scheme 4 参照)。例えば、Li<sup>+</sup>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、Cs<sup>+</sup>によるA領域の発達は小さく、Cs<sup>+</sup>は構造破壊的イオンである。この議論は、希薄溶液または比較的低濃度の塩溶液について適用できる。本著者らは、H<sub>2</sub>OまたはH<sub>2</sub>O混合溶媒中に、極めて高濃度の塩が存在すると示唆してきた [31]。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」さらには「擬似エーテル」即ち、本著者らの命名による「二水素エーテル」(R) [H] - O - [H] (R)



A : 水分子の固定された領域  
B : 水の構造が破壊された領域  
C : 正常な構造をもつ領域

Scheme 4 イオン近傍の水の構造

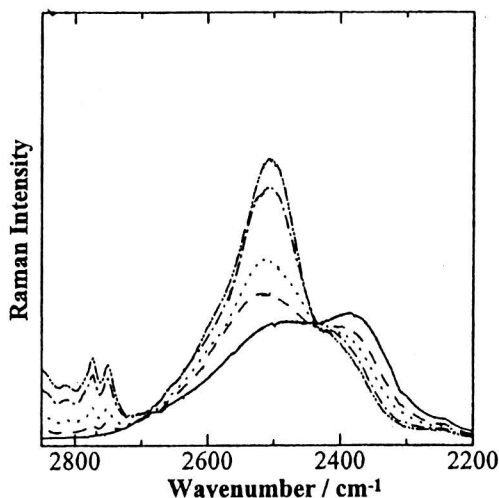


Fig.4 The Raman spectra of  $D_2O$  containing various amounts of  $Et_4NBr$  at room temperature : (—) no salt ; (---)  $R=20$  ; (.....)  $R=10$  ; (-·-·-)  $R=5$  ; (- - - -)  $R=3.75$  where  $R= [D_2O] / [Et_4NBr]$  .

[33] となっていると考えることができる。

Fig. 4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、 $2390\text{ cm}^{-1}$  のバンドの強度が低下しながら、 $2510\text{ cm}^{-1}$  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  $ca. 2200\text{ cm}^{-1}$  から  $2800\text{ cm}^{-1}$  に広がっており、そのピークは  $ca. 2510\text{ cm}^{-1}$  であることが報告されている [35]。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、吉村と管野 [35] 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、

$2400\text{ cm}^{-1}$  付近のバンド強度が減少する代わりに、 $2500\text{ cm}^{-1}$  あたりのバンドが増大することを、Schererら [36] は報告している。これらのバンドは、 $D_2O$  分子の対称的な（または両方の）水素結合「錯体」( $2400\text{ cm}^{-1}$ ) と片方だけの水素結合「錯体」( $2500\text{ cm}^{-1}$ ) 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  $2500\text{ cm}^{-1}$  付近のバンド強度の増大を促進するのである。従って、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 と Falk [37] は、 $28^\circ\text{C}$  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  $2500\text{ cm}^{-1}$  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 ( $ca. 2620\text{-}2630\text{ cm}^{-1}$ ) に変化していった。この観測結果に対して、Verrall [38] は「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。」のようにコメントしている。

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いる。しかしながら、水和部分 (A 領域) ではな



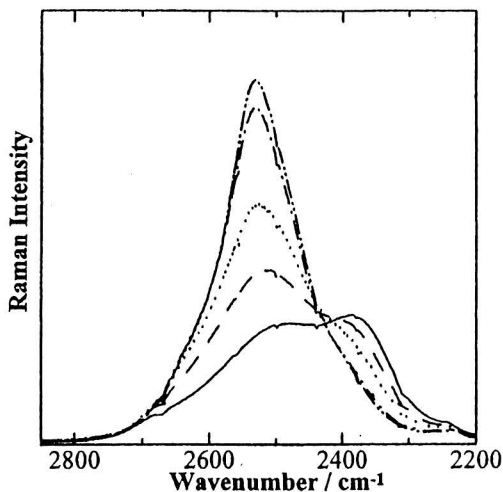


Fig.5 The Raman spectra of D<sub>2</sub>O containing various amounts of LiBr at room temperature : (—) no salt ; (---) R=20 ; (-·-·-) R=10 ; (····) R=5 ; (----) R=3.75 where R= [D<sub>2</sub>O] / [LiBr] .

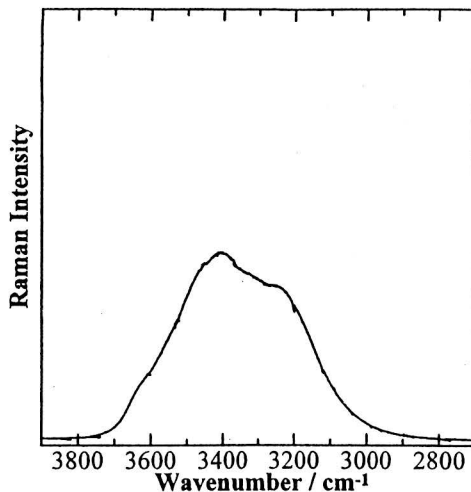


Fig.6 The Raman spectrum of the sea water from ca.330 m depth, Muroto, Kochi, Japan (sampled on Dec. 1, 1999) .

く、溶媒部分 (B及びC領域) を観測するためには、Et<sub>4</sub>NBr 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<sub>4</sub>N<sup>+</sup> 及び Br<sup>-</sup> は両イオンともに、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。Verrall [38] もまた、構造効果と関連づけるには、R<sub>4</sub>NBr 類は適当な塩であると述べている。ここで、D<sub>2</sub>O は H<sub>2</sub>O よりもより構造的性の高い液体であること [39] を認めながらも、上記の D<sub>2</sub>O についての議論は、そのまま H<sub>2</sub>O 及び H<sub>2</sub>O 混合溶媒にも適用できるとと思われる。

濃厚な LiBr を含む D<sub>2</sub>O のラマンスペクトルは、塩濃度の増加に伴い、ca. 2390 cm<sup>-1</sup> に替わり、2530 cm<sup>-1</sup> 付近のバンドの大きな増加をもたらした (Fig.

5)。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<sup>+</sup> に対する水和効果が含まれているはずである。Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> の場合 (2510 cm<sup>-1</sup>) とは波数が幾分異なっているのは、Li<sup>+</sup> 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。

室温における「室戸海洋深層水」のラマンスペクトルを Fig.6 に示した。3400 cm<sup>-1</sup> 及び ca. 3250 cm<sup>-1</sup> に2つのラマンバンドが観測された。室温における純水のラマンバンドと比較すると、深層水の場合、明らかに、低波数バンドに対する高波数バンドの相対強度が高くなっている。Scherer ら [36] のラマンデータを参照して考察した結果、室温の深層水中のバルク水の水素結合状態は、50℃以上に加温した純水のそ

れに匹敵すると推定された。言い換えると、室温の深層水の性質は、50℃以上に加温した純水と同じであると言える。「室戸海洋深層水」が持つ特異機能の多くは、高濃度の塩分に基づいていると思われる。しかし、ここで、さらに、溶解した塩類によってバルク水が「擬似アルコール」ないし「擬似エーテル」の性質に変化していると考え、複雑な「海水中の化学平衡・反応」が比較簡単に説明できるようになると提案する。

このように、常温・常圧でも濃厚塩の存在により、 $H_2O$  そのものの特性が変化し、溶媒機能がもとの「水」のそれとはかけ離れたものになってしまうようである。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 [40]。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のであるから [1]、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方が自然であろうと思われる。超臨界水において、高濃度のNaClからのイオン多重体生成が示唆されている [41]。溶液中における希薄な、または、比較的低濃度のイオンと溶媒間の相互作用の取り扱いについては、本誌にも詳しい報文 [42] が掲載されていることを付記しておく。

## 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程強い「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もとに研究を進めた。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。しかし、本概念は、アルカリ金属イオン等に対する一般認識とは相容れない部分を含んでいるかも知れない。「溶液中のアルカリ金属イオン等の化学結合力」が広く一般に受け入れられるためには、なお一層の研究の進展が必要であろう。

筆者は「室戸海洋深層水」の機能解明に関する研究に係わっている。溶解した塩類によって、バルク水が「擬似アルコール」ないし「擬似エーテル」に改質されていると考え、海水中の特異な化学現象が比較的簡単に説明できることを提案している。本稿が、分析化学、溶液内反応化学及び海洋化学の研究発展の一助にでもなれば幸いである。

## 引用文献

- [1] 気相中に存在する水の多量体 ( $H_2O$ )<sub>n</sub> (n=2~6) の構造が知られている：荒田洋治, "水の書", 共立出版, 1998, 第2章. K. Liu, J. D. Cruzan, and R. J. Saykally, *Science*, **271**, 929 (1996). K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, and D. C. Clary, *Nature*, **381**, 501 (1996).
- [2] V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions," Plenum, New York, 1978, Chap. 2: "ドナーとアクセプター", 大瀧仁志

- 岡田 勲 訳, 学会出版センター .
- [3] e.g., W. J. Moore, "Physical Chemistry," 3rd ed., Prentice-Hall, 1962, Chap. 2.
- [4] e.g., R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, and R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991) .
- [5] a) M. Hojo and Y. Imai, *Anal. Sci.*, **1**, 185 (1985) . b) M. Hojo, M. Hagiwara, H. Nagai, and Y. Imai, *J. Electroanal. Chem.*, **234**, 251 (1987) . c) M. Hojo, H. Hasegawa, T. Ohno, S. Arisawa, and K. Chayama, *Anal. Sci.*, **11**, 419 (1995) . d) M. Hojo, I. Hisatsune, H. Tsurui, and S. Minami, *Anal. Sci.*, in press.
- [6] M. Hojo and Y. Imai, *J. Electroanal. Chem.*, **209**, 297 (1986) .
- [7] a) M. Hojo and A. M. Bond, Research Report, Monash Univ. (March 1997) . b) S. Minami, T. Ueda, and M. Hojo, *Review of Polarography (Kyoto)*, **43**, 100 (1997) . c) 南 誠一郎, 高知大学理学研究科修士論文 (1999年2月) .
- [8] S. Himeno, M. Takamoto, and T. Ueda, *J. Electroanal. Chem.*, **485**, 49 (2000) .
- [9] 堀 智孝, "化学総説 No. 20, ポリ酸の化学", 日本化学会編, 1993, 第5章 .
- [10] a) M. Hojo and Y. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1963 (1983) . b) M. Hojo, H. Nagai, M. Hagiwara, and Y. Imai, *Anal. Chem.*, **59**, 1770 (1987) .
- [11] M. Hojo, T. Takiguchi, M. Hagiwara, H. Nagai, and Y. Imai, *J. Phys. Chem.*, **93**, 955 (1989) .
- [12] R. W. Murray and L. K. Hiller, Jr., *Anal. Chem.*, **39**, 1221 (1967) .
- [13] E. Itabashi, *J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem.*, **36**, 179 (1972) .
- [14] M. Hojo, A. Tanio, Y. Miyauchi, and Y. Imai, *Chem. Lett.*, **1991**, 1827.
- [15] a) J. E. Hickey, M. S. Spritzer, and P. J. Elving, *Anal. Chim. Acta*, **35**, 277 (1966) . b) K. Tsuji and P. J. Elving, *Anal. Chem.*, **41**, 157 (1969) .
- [16] M. Hojo, Y. Akita, K. Nishikawa, and Y. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 509 (1987) .
- [17] 北條正司, *電化*, **62**, 119 (1994) .
- [18] a) C. A. Kraus and R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 21 (1933) . b) R. M. Fuoss and C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2389 (1933) .
- [19] a) B. Gestblom, I. Svorstol, and J. Songstad, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4684 (1986) . b) S. Petrucci and E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1731 (1991) .
- [20] Z. Chen and M. Hojo, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10896 (1997) .
- [21] R. M. Fuoss and F. Accascina, "Electrolytic Conductance," Interscience, New York (1959) , p. 256.
- [22] a) Y. Miyauchi, M. Hojo, H. Moriyama, and Y. Imai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3175 (1992) . b) M. Hojo, H. Hasegawa, Y. Miyauchi, H. Moriyama, H. Yoneda, and S. Arisawa, *Electrochim. Acta*, **39**, 629 (1994) . c) M. Hojo, H. Hasegawa, and N. Hiura, *J. Phys. Chem.*, **100**, 891 (1996) .
- [23] M. Hojo, T. Ueda, M. Nishimura, H.

- Hamada, M. Matsui, and S. Umetani, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8965 (1999) .
- [24] M. Hojo, H. Hasegawa, and H. Yoneda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1994**, 1855.
- [25] M. Hojo, H. Hasegawa, A. Mizobe, Y. Ohkawa, and Y. Miimi, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16609 (1995) .
- [26] M. Hojo, H. Hasegawa, and H. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 971 (1996) .
- [27] M. Baaz, V. Gutmann, and O. Kune, *Monatsh. Chem.*, **93**, 1142 (1962) .
- [28] a) M. Hojo, H. Hasegawa, H. Tsurui, K. Kawamura, S. Minami, and A. Mizobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1619 (1998) . b) M. Hojo, T. Ueda, and M. Yamasaki, *J. Org. Chem.*, **64**, 4939 (1999) . c) M. Hojo and M. Yamasaki, to be published.
- [29] M. Hojo, T. Ueda, M. Yamasaki, and A. Inoue, *Anal. Sci.*, **16**, 648 (2000) .
- [30] M. Hojo, T. Ueda, K. Kawamura, and M. Yamasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 347 (2000) .
- [31] L. C. Manege, T. Ueda, and M. Hojo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 589 (1998) .
- [32] L. C. Manege, T. Ueda, M. Hojo, and M. Fijio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 1961.
- [33] M. Hojo, T. Ueda, S. Inoue, and Y. Kawahara, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1735.
- [34] H. S. Frank and W.-Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957) .
- [35] Y. Yoshimura and H. Kanno, *J. Raman Spectrosc.*, **27**, 671 (1996) .
- [36] J. R. Scherer, M. K. Go, and S. Kint, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1304 (1974) .
- [37] G. Brink and M. Falk, *Can. J. Chem.*, **48**, 3019 (1970) .
- [38] R. E. Verrall, "Infrared Spectroscopy of Aqueous Electrolyte Solutions," in "Water, A Comprehensive Treatise," ed. by F. Franks, Vol. 3, Plenum, New York, 1973, Chap. 5.
- [39] J. E. Gordon, "The Organic Chemistry of Electrolytes Solutions," John Wiley, New York (1975) , p. 167.
- [40] P. Postorino, R. H. Tromp, M.-A. Ricci, A. K. Soper, and G. W. Neilson, *Nature*, **366**, 668 (1993) .
- [41] E. H. Oelkers and H. C. Helgeson, *Science*, **261**, 888 (1993) .
- [42] 大滝仁志, 海洋化学研究, **12**, 87 (1999) .