

溶液反応と溶媒；理論と熱力学を中心として

近藤 泰彦*

The Various Roles of The Solvents in Chemical Reactions; Theoretical and Thermodynamic Approaches

Yasuhiko Kondo*

There are some very striking similarities between equilibrium and kinetics of reactions, including temperature effects, salt effects, and rate-equilibrium relationships. Transition state theory provides a basis for understanding these similarities. The various roles of the solvents in chemical reactions have been made clear by extending the theory.

Sometimes the reaction in solution indicates a quite complex behavior. A thermodynamic approach which includes a splitting of the change in activation parameters into contributions from the initial and the transition states, is invaluable for a detailed understanding of molecular processes in solution. Recent works by the author have been presented as an example.

1. はじめに

“気相のイオンを取扱う分野が物理学であり、溶液中のイオンを対象とする分野が化学である”と言われる程、化学と溶液の関係は密接である。近年、質量分析法の進歩にともない、気相におけるイオンの性質が化学的観点から探究されるにつれて、水中の実験を通して積み上げられて来た化学反応のイメージの修正が必要になった¹⁾。反応速度を例に挙げると、気相と液相とではほぼ同じ速度で進行する反応が知られる反面²⁾、気相では 10^{16} 倍速やかに進行する反応も報告されて居り³⁾、溶液反応における溶質-溶媒相互作用の重要さがうかがわれる。

他方、実験的立場に立つ場合、溶媒を変えることにより反応速度や収率が変化して初めて当該化学反応と溶媒とのかかわり合いが実感されるのであり、地上の人間が空気の存在に気付かないのに例えられよう。

このような意味で溶液反応の理論が独立した研究手段としての地位を得るためには、溶質-溶媒相互作用が、研究者に分子論的情報を与えるような形で、理論に組み込まれていなければならないであろう。

反応速度論は常に平衡論を意識しつつ進展して来た。

*大阪大学工学部応用化学科(プロセス工学)：吹田市山田丘 2-1 〒565

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565.

本稿では溶液反応論の進歩の跡をたどりながら、熱力学量の直接測定の意義が認識されるに至った所以を考えてみたい。また、この分野で“理論”として受け入れられているもののいくつかを取り上げ、問題点を指摘することにより、熱測定に携わる方々のこの方面への注意を喚起出来ればとも考えている。

2. 反応速度論と熱力学との類似性^{4,5)}

古くから反応速度論と熱力学との間にいくつかの類似性のあることが知られていた。

速度定数の温度依存性を表わすアレーニウスの式：

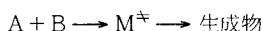
$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2.1)$$

は微分方程式として表現した場合、平衡定数に関する van't Hoff の式と同一である。

$$d \ln k / dT = E_a / RT^2 \quad (2.2)$$

$$d \ln K / dT = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (2.3)$$

溶液反応の速度や平衡は、反応系に共存するが反応には直接関与しない塩(添加塩)の影響を受けて変化する。次の二分子反応の速度定数への添加塩の効果は経験的に

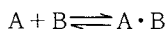


反応基質 A, B および活性錯合体 M^\ddagger の活量係数 r_A, r_B, r_{\ddagger} を用いて(2.4)式でまとめられた。これは次の反応の

$$k = k_0 (r_A r_B / r_{\ddagger}) \quad (2.4)$$

k_0 、塩の濃度がゼロの時の速度定数

平衡定数の表現と同じ形式である。



$$[A \cdot B] / ([A][B]) = K(r_A r_B / r_{A \cdot B}) \quad (2.5)$$

一般酸触媒反応の速度定数 k_{HA} と触媒として使われた酸HAの解離定数 K_{HA} との間にはBrönstedの触媒則として知られる直線的自由エネルギー関係(Linear Free Energy Relationship)が存在する。

$$\log k_{HA} = \alpha \log K_{HA} + \text{定数} \quad (2.6)$$

“化合物の構造の中に化学的反応性の源を見出し度”いのは化学者の心に根ざした願望であろう。Brönstedの触媒則がきっかけとなって、その後、多くの構造型-反応性関係(Structure-Reactivity Relationship)が生まれ、反応論の中心的役割を演ずることになる。

3. 遷移状態論を中心とする展開

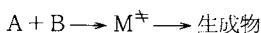
3.1 速度定数の定式化⁶⁾

前節で述べた速度論と平衡論の類似性がヒントとなって遷移状態論が生まれた。理論の骨子は、①各素反応について原系と生成系との中間に遷移状態と呼ばれる臨界の状態が存在する、②この状態に到達した化合物は $(\kappa T/h)$ の速度で分解して生成物を与える、③遷移状態にある化合物(活性錯合体)の濃度を c^\ddagger とすると、生成物の生成速度は次式で与えられる、の三点である。

$$\text{速度} = (\kappa T/h) c^\ddagger \quad (3.1)$$

K : ボルツマン定数, h : プランク定数

活性錯合体と反応基質は平衡状態に近い状態で結ばれているから、次の二分子反応の場合、平衡式(3.2)が成立する。



$$K^\ddagger = (c^\ddagger / c_A c_B) (r_{\ddagger} / r_A r_B) \quad (3.2)$$

実験的には反応速度は(3.3)式のように濃度を用いて表現される。

$$\text{速度} = k c_A c_B \quad (3.3)$$

(3.1)~(3.3)式を組み合わせることで速度定数の基本式(3.4)式が誘導される。

$$k = (\kappa T/h) K^\ddagger (r_A r_B / r_{\ddagger}) \quad (3.4)$$

(3.2)式の K^\ddagger は擬熱力学量(pseudo-thermodynamic quantity)ではあるけれども、活量を用いて定義されているから、反応環境に依存しない定数である。それ故、参照状態における速度定数 k_0 を(3.5)式で定義することにより、ある反応条件下における速度定数 k は活量係数を用いて、(3.6)式によって参照状態に関係づけられる。

$$k_0 \equiv (\kappa T/h) K^\ddagger \quad (3.5)$$

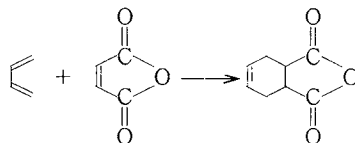
$$k = k_0 (r_A r_B / r_{\ddagger}) \quad (3.6)$$

(3.4)式あるいは(3.6)式から明らかなように、遷移状態を仮定することにより、経験的に観察されていた反応速度と平衡との間の類似性に理論的根拠が与えられる。

3.2 溶媒効果の理論(1)

(3.6)式で表現されるように反応速度に及ぼす溶媒効果の解析は、遷移状態理論に基づく限り、溶質の熱力学的性質の解析に帰着する。

ブタジエンと無水マレイン酸の反応(Diels-Alder型反応)のような比較的極性の小さい分子間の反応を解析する場合、正則溶液論がしばしば適用される^{6~8)}。



正則溶液論によれば、溶解パラメーター δ を持つ溶媒中に溶解している溶質 i (無限希釈を想定する)の活量係数 r_i は次式で与えられる⁹⁾。

$$RT \ln r_i = V_i (\delta_i - \delta)^2 \quad (3.7)$$

V_i : 溶質 i のモル体積, δ_i : 溶質 i の溶解パラメーター

(3.7)式を(3.6)式に代入し、 $V_{\ddagger} = V_A + V_B$ (即ち、活性錯合体の体積は反応基質の体積の和に等しい)と仮定すると、反応速度への溶媒効果の対数は溶媒の溶解パラメーターに比例することになる。

$$\begin{aligned} RT \ln (k/k_0) &= V_A (\delta_A - \delta)^2 + V_B (\delta_B - \delta)^2 \\ &\quad - V_{\ddagger} (\delta_{\ddagger} - \delta)^2 \\ &= \text{定数項} + 2(V_{\ddagger} \delta_{\ddagger} - V_A \delta_A \\ &\quad - V_B \delta_B) \delta \end{aligned} \quad (3.8)$$

一般に、溶解パラメーターは極性の大きな溶媒程、大きな値を有する。この一般則を認めるならば、活性錯合体の極性が反応基質の極性より大きな反応では(3.8)式のカッコ内は正になるはずであり、次の経験則に理論的根拠が与えられる。“反応の進行につれて極性の増加する反応は極性の高い溶媒中で速やかに進行する”。

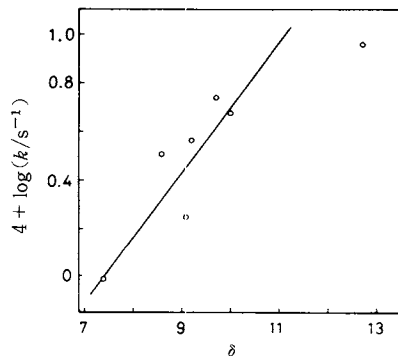


Fig. 1. Plot of $\log k$ for the maleic anhydride and 1,3-butadiene reaction against solubility parameter δ . (25°C)

3.3 溶媒効果の理論(2)

比較的極性の高い化合物の熱力学的性質に関する理論としてKirkwoodの理論がある。

半径 r の球内に埋めこまれた双極子 μ を真空中から誘電率 ϵ の媒体中に移行するのに伴うギブスエネルギー変化は次式で与えられる¹⁰⁾。

$$\Delta G^\circ = -(\mu^2/r^3)(\epsilon-1)/(2\epsilon+1) \equiv RT \ln r \quad (3.9)$$

このギブスエネルギー変化は真空中を標準状態とする溶質の活量係数に変換出来る((3.9)式右辺)ので(3.6)式と組み合わせることにより、(3.10)式が誘導される⁶⁾。

$$\ln(k/k_0) = (1/RT) \{ (\mu_{\ddagger}^2/r_{\ddagger}^3) - (\mu_A^2/r_A^3) - (\mu_B^2/r_B^3) \} (\epsilon-1)/(2\epsilon+1) \quad (3.10)$$

上式によれば、速度定数の対数を $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ に対してプロットすると直線が得られ、その勾配から活性錯合体の半径 r_{\ddagger} および双極子モーメント μ_{\ddagger} が算出出来るはずである。

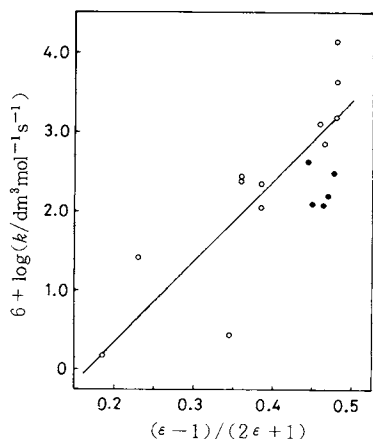
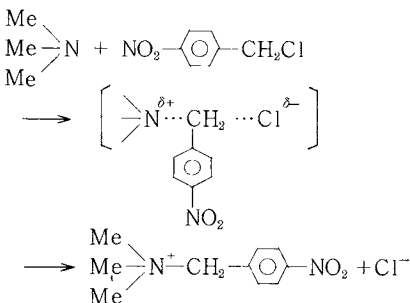


Fig. 2. Plot of $\log k$ for the trimethylamine and *p*-nitrobenzylchloride reaction against the Kirkwood function $(\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$. (25°C). ○, aprotic solvents; ●, protic solvents.

トリメチルアミンと *p*-ニトロベンジルクロリドの反応では $r_{\ddagger} = 3.40 \text{ \AA}$, $\mu_{\ddagger} = 8.0 \text{ Debye}$ が得られている^{8,11)}。



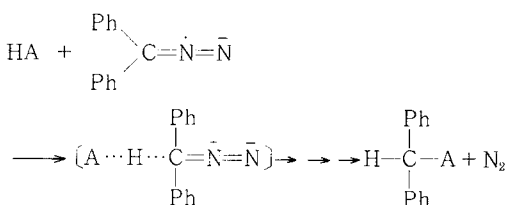
この反応はカッコ内に表示されるような極性の高い遷移状態を経て進行すると考えられるので、 $\mu_{\ddagger} = 8.0 \text{ Debye}$ は納得出来る値である。また、誘電率はいわゆる“溶媒の極性”の目安であるから、(3.10)式から前述の経験則が裏付けられる。

遷移状態論を前提とする限り、反応速度に及ぼす溶媒効果は、溶質-溶媒相互作用に関する理論さえ組み立てられれば、これを応用して予測出来るはずである。しかし、Fig. 1あるいはFig. 2のプロットにおける実験点のバラツキから推察されるように、溶質-溶媒相互作用は(化学者にとって興味のある極性溶媒中における極性化合物間の反応については言うまでもなく)少数の物性定数を用いて表現するには余りにも複雑である。視点を変えるならば、溶液論に組み込まれている相互作用は、化学反応からながめた場合、“余りに微弱”と言えるのではなからうか。例えば、誘電率は溶媒の解離能 ($\text{R}^+\text{X}^- \rightleftharpoons \text{R} + \text{X}^-$) の目安にはなっても、化学反応を考える上に重要な因子であるイオン化能 ($\text{RX} \rightleftharpoons \text{R}^+\text{X}^-$) の目安とはなり得ない⁴⁾。このような認識のもとで、現在、溶媒の性質を複数の化学的側面(例えば、酸性、塩基性、双極性など)からとらえ、経験的にこれを定量化する試み、“多変数解析”(Multi-parameter Analysis)がいくつか報告されている^{12~17)}。

3.4 Brönsted触媒則の進展

経験則として出発したBrönsted則も時代と共に理論的背景を深めて来た^{6, 18~22)}。

ジフェニルジアゾメタンは酸の触媒作用を受けて分解する。分解反応の速度定数の対数 $\log k_{\text{HA}}$ は酸の解離定数の対数 $\log K_{\text{HA}}$ と共に曲線的に変化する²³⁾。即ち、



Brönsted則は、酸強度の変域が狭い場合に成立する極限則である。

原系が0、生成系が1として表現される反応座標上のエネルギー変化を与える。①原系および生成系を起点とする曲線が二次曲線と与えられる、②遷移状態は二つの曲線の交点で定義される、以上の二つの仮定をおくと、活性化ギブスエネルギー ΔG^\ddagger と反応のギブスエネルギー $-\Delta G^\circ$ との間には(3.11)式が成立する^{19,20)}。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G_0^\ddagger (1 + \Delta G^\circ / 4 \Delta G_0^\ddagger)^2 \quad (3.11)$$

ΔG_0^\ddagger ; $\Delta G^\circ = 0$ の時の活性化ギブスエネルギー

Brönsted則の係数 α は Fig. 3 のプロットの勾配であり、

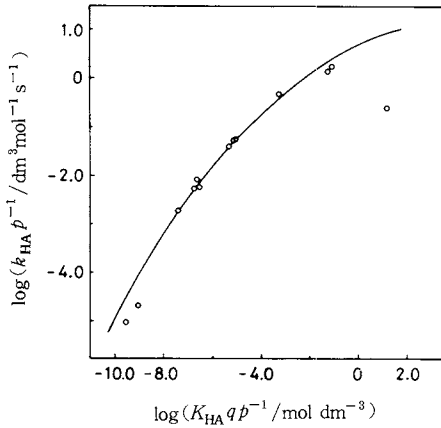


Fig. 3. The Brønsted plot. p, q , statistical factors.

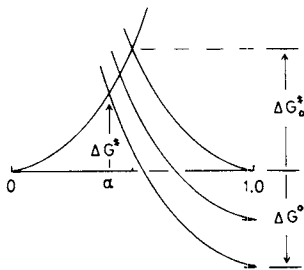
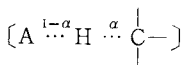


Fig. 4. Gibbs energy vs. reaction coordinate profile.

理論的には(3・12)式の左辺で定義されるから、(3・11)式から(3・12)式の右辺が導かれる。

$$\alpha \equiv (\partial \Delta G^\ddagger / \partial \Delta G^\circ) = (1/2) (1 + \Delta G^\circ / 4 \Delta G_0^\ddagger) \quad (3 \cdot 12)$$

同時に、このモデルでは、Brønsted係数 α は反応座標上の遷移状態の位置を示す指数であることも証明出来る^{19, 21)}。言い換えるならば、Brønstedプロットの勾配



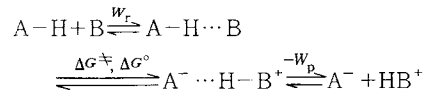
は、遷移状態でどの程度の結合の形成、あるいは結合の解裂が行なわれているかを示す指数である。

(3・11)および(3・12)式から、Fig. 3のプロットが直線ではなくて曲線になること、ならびに熱力学的反応性が增加するにつれて($\Delta G^\circ \rightarrow$ 負)、選択性は減少し、遷移状態は原系に近づく($\alpha \rightarrow$ 小)こと(反応性-選択性原理)に理論的背景が与えられた。

プロトン移行反応(例、 $A-H+B \rightleftharpoons A^-+H-B'$)をこのモデルを用いて解析することにより、いくつかの結論が導き出された²³⁾。

①プロトン移行反応は少なくとも次の三段階から出来

ている。即ち、反応基質の解離・会合過程と会合体内におけるプロトン移行過程である。



W_r, W_p ; 反応基質あるいは生成物の解離・会合過程のギブスエネルギー変化(これをWork Termと呼ぶ)。

②(3・11)式は会合体内におけるプロトン移行過程について成立すると考えられるのに対し、実験的に観測されるギブスエネルギーは $\Delta G^\ddagger, \Delta G^\circ$ と W_r, W_p との合成量である。

③ W_r は73 [kJ mol⁻¹]程度の溶液反応としては、かなり大きな量である。

④Fig. 3のプロットが曲線になることから推察されるように、酸の強度は $\Delta G^\ddagger, \Delta G^\circ$ を直接左右する。これに対し、フェニル基上の置換基は基質の溶媒和を通して W_r を支配するが、 $\Delta G^\ddagger, \Delta G^\circ$ には直接作用しない。

これらの結論の正否は、反応基質、生成物および中間体の溶液中における熱力学量が決定出来れば、自ら明らかとなる性質のものである。熱力学測定に対する期待は大きいと言えよう。

4. トンネル効果と溶媒

遷移状態論を基礎とすることなく、溶液反応を解析した例として、トンネル効果の研究が挙げられる。

“プロトン移行反応は古典論で取扱い得るものであろうか? トンネル効果の寄与は無視出来ないのでは?”これはプロトンの関与する化学反応を取扱う者の脳裏を常にかすめる問題であった。Bell およびCalvinの40年にわたる研究によりやっとその一部が明らかとなった^{24~26)}。

エネルギー W を持つ波がFig. 5のポテンシャル障壁を透過する割合(permeability または reaction probability) $G(W)$ はShrödingerの波動方程式を解くことにより、その係数 a_1 および a_2 から計算出来る。

$$\begin{aligned} (d^2\phi/dx^2) + (8\pi^2m/h^2)(W-V(x))\phi &= 0 \\ \phi &= a_1 \exp(2\pi i x/\lambda) + a_2 \exp(-2\pi i x/\lambda) \\ \lambda &= h/(2mW)^{1/2} \end{aligned}$$

また、反応速度定数 k は透過率 $G(W)$ とボルツマン分

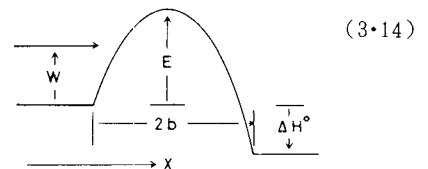


Fig. 5. Incidence of a proton on parabolic barrier.

布の積で定義される。

$$G(W) = 1 - (a_1/a_2)^2 \quad (3 \cdot 14)$$

$$k = (1/KT) \int_0^\infty G(W) \exp(-W/KT) dW$$

古典論では、

$$(W/E) < 1 \text{ の時 } G(W) = 0$$

$$(W/E) \geq 1 \text{ の時 } G(W) = 1$$

であるから、トンネル効果による補正項 Q は(3・15)式で与えられる。

$$Q = (k/k_{\text{class}})$$

$$= \exp(E/KT) \int_0^\infty (1/KT) G(W) \exp(-W/KT) dW$$

$$(3 \cdot 15)$$

ポテンシャル障壁を規定するパラメーター (Barrier Parameter) は Schrödinger 方程式中のポテンシャル項 $V(x)$ に組み込まれるので、補正項 Q はこれらのパラメーターの関数として表現される(詳細は省略)。

トンネル効果からの寄与は温度に独立であるのに対し、熱運動に基づく部分は温度の低下と共に減少する。それ故、実験的にはトンネル効果の存在は Fig. 6 のようなアレニウスプロットの直線からのずれとして観測される。そして、その効果は重水素化合物では軽水素化合物に比べてかなり小さくなるから、速度同位体効果を解析することにより関連する種々の化学情報、即ち Fig. 6 のモデルの場合、障壁の高さ E 、幅 $2b$ 、およびプロトン

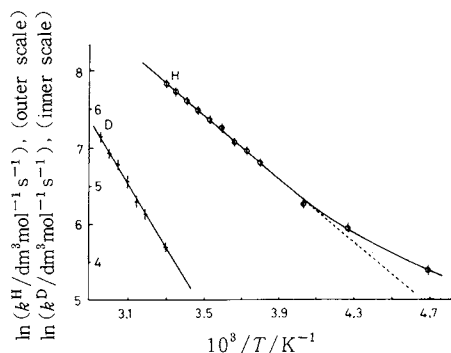
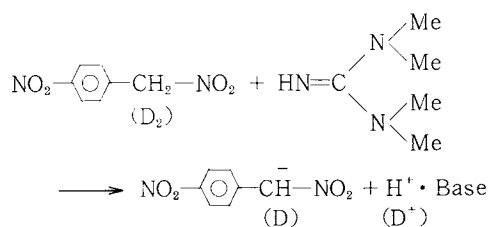


Fig. 6. Arrhenius plot for the proton-transfer (k^H) and deuteron-transfer (k^D) reactions in toluene, reproduced from ref. 25 by permission of the authors.

の有効質量 m_H ，を取出すことが出来る。

$$(k_H/k_D) = (Q_H/Q_D) \exp((E_D - E_H)/KT) \quad (3 \cdot 16)$$

テトラメチルグアニジンと *p*-ニトロフェニルニトロメタンの反応の解析結果を Table 1 にまとめる。



①トンネル効果からの寄与は非極性溶媒中では非常に大きく、溶媒の極性が増加するにつれて減少する。

②障壁の幅は溶媒により変化しないが、高さおよび有効質量は溶媒に強く依存する。

極性溶媒中では溶媒分子は Fig. 7 のように配向して居り、部分的な回転運動を行なうことによりプロトンの移動に追従すると考えられる。アセトニトリル中で求められたプロトンの有効質量 $m_H = 1.27$ は Fig. 7 のモデルで説明されている²⁵⁾。

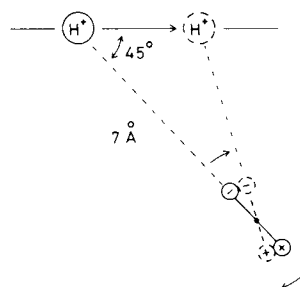


Fig. 7. Electrostatic model of a coupling motion.

本研究は反応速度の解析から溶液反応における溶質-溶媒分子間の連れ運動(coupling motion)を提唱したことで注目をあびた。

5. 熱力学的立場からのアプローチ

5.1 溶解熱測定からの成果

溶液反応に及ぼす溶媒効果に関する体系化の試みは、速度定数あるいは平衡定数(即ち、ギブスエネルギー)と溶媒の物性定数との間に定量的関係を見出そうとする努

Table 1. Tunnelling correction and barrier parameters in various solvents (25°C)²⁵⁾

	Cyclohexene	Mesitylene	Tetrahydrofuran	Dichloromethane	Acetonitrile
Q_H	130	77	3.92	3.45	3.05
$E_H/kJ \text{ mol}^{-1}$	46.2	41.0	19.0	20.3	24.5
$2b/nm$	0.0820	0.0796	0.0782	0.0786	0.0794
$m_H/a. \text{ m. u.}$	1.00	1.00	1.17	1.24	1.27

力に始まり、遷移状態理論の進展と共に理論的色彩を強めて来た。しかし、理論は常にモデルに頼らなければならない。そして、ギブスエネルギーが比較的ゆるやかな変化を示す反応でも、エンタルピーおよびエントロピーははるかに複雑な変化を示す場合がある²⁷⁾。

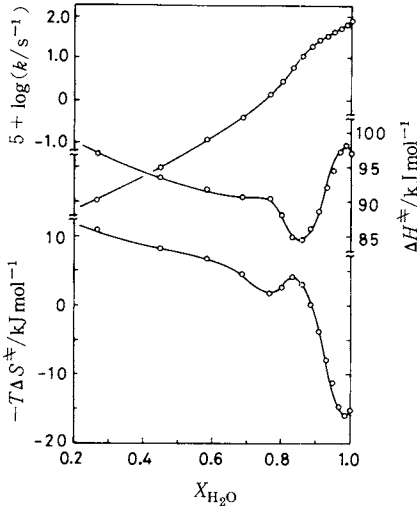


Fig. 8. Plot of $\log k(0^\circ\text{C})$, ΔH^\ddagger and $-T\Delta S^\ddagger(25^\circ\text{C})$ against mole fraction for solvolysis of *t*-butylchloride in EtOH- H_2O .

Arnettは水-有機溶媒混合系中への *t*-Butyl Chloride の溶解熱の測定を行ない、活性化エンタルピーを反応基質からの寄与と活性錯合体からの寄与とに分割した²⁸⁾。Fig. 9 に示されるように、活性化エンタルピーの

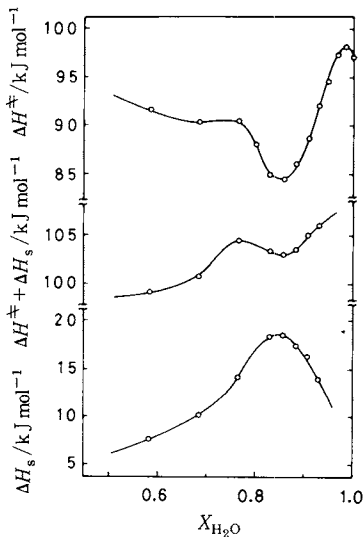
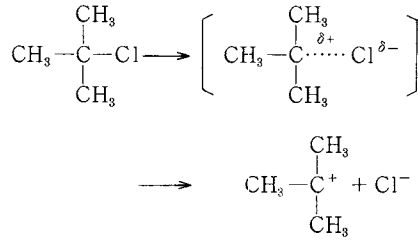


Fig. 9. Dissection of activation enthalpies into its constituents.

極小値は *t*-BuCl の溶解熱の極大値に由来するものであって、活性錯合体によるものではない。

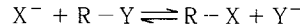
t-BuCl の加水分解は極性の大きな遷移状態を経て進



行するから、第3節の理論から推察するならば、活性化エンタルピーの挙動は活性錯合体の熱力学的性質を反映すべきはずであった。事実、速度定数の挙動は前述の一般則に適用するものである。これに対し、エンタルピーの挙動はその逆であったのだから当時の衝撃は大きかった。

5.2 単独イオンの熱力学量^{29~33)}

次の交換反応を考える。反応に関与するのは負イオン



であるから、活性化パラメータ (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger など) にしろ、反応パラメータ (ΔG° , ΔH° など) にしろ、いずれも負イオンの熱力学量には関係するけれども正イオンの熱力学量には左右されないはずである。他方、化学の範囲で測定可能な熱力学量は正イオンと負イオンとから成る中性塩のものであるから、理論的考察を進めるためには熱力学を越えた仮定 (Extrathermodynamic Assumption) に基づいて単独イオンの熱力学量を取り出さなくてはならない。これまで多くの方法が提案されているが、代表例二つを紹介する。

i) 参照電解質の仮定 (Reference Electrolyte Assumption)²⁹⁾。

大きさと構造がほぼ等しい非常に大きなイオンから成る電解質 (例えば $\text{Ph}_4\text{As}^+\text{BPh}_4^-$) では溶質-溶媒間相互作用を構成する因子 (例えば、静電的相互作用や van der Waals 力に代表される非静電的相互作用) は正イオンと負イオンの両者についてはほぼ等しいと予想される。それ故、中性塩 (M^+X^-) を基準溶媒 (0) から対象溶媒 (S) 中へ移行するに伴うギブスエネルギー変化 $\Delta G_t^{0 \rightarrow S}(\text{M}^+\text{X}^-)$ の (1/2) を参照単独イオンの移行のギブスエネルギー変化 (Transfer Gibbs Energy) と仮定する。

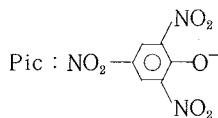
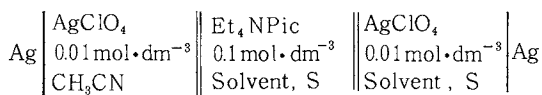
$$(1/2) \Delta G_t^{0 \rightarrow S}(\text{M}^+\text{X}^-) = \Delta G_t^{0 \rightarrow S}(\text{M}^+) = \Delta G_t^{0 \rightarrow S}(\text{X}^-) \quad (3 \cdot 17)$$

この方法で参照イオンの熱力学量が決定出来れば、中性塩の熱力学量の組み合わせから必要とするイオンの値が全て計算出来る。

ii) 無限小液間電位の仮定 (Assumption of Negli-

gible Liquid Junction Potential)^{30,31}。

次の電池の起電力は、塩橋に使われる溶媒と右側の半電池に使われる溶媒とのかなり広範囲にわたる組み合わせについてはば一定である。この事実は、起電力に占める



液間電位の寄与が非常に小さく、起電力から直接、 Ag^+ イオンの移行に伴うギブスエネルギー変化 $\Delta G_t^{\text{AN} \rightarrow \text{S}}(\text{Ag}^+)$ を算出出来ることを意味する。

このようにして求められた単独イオンの移行のギブスエネルギー変化 $\Delta G_t^{\text{O} \rightarrow \text{S}}(\text{X})$ は、これを算出する際に用いた仮定によらず、 $\pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 程度の精度で一致する。これは“充分な精度”とは言い難いけれども、 $\Delta G_t^{\text{O} \rightarrow \text{S}}(\text{X})$ の範囲が 100 kJ mol^{-1} に及ぶこと、ならびに電解質溶液論の現状を考慮した場合、到達可能な限界と言わざるを得ないかもしれない。

Parker は(3・18)式で定義される量 $\log^{\circ} r_X^{\text{S}}$ を溶質Xの溶媒活量係数(Solvent Activity Coefficient)と命名した³⁹⁾。代表的な値をTable 2にまとめる。

$$\Delta G_t^{\text{O} \rightarrow \text{S}}(\text{X}) = 2.3RT \log^{\circ} r_X^{\text{S}} \quad (3 \cdot 18)$$

一連の解析からイオン溶媒和について、いくつかの性質が明らかとなった。

①小さな負イオン(Cl^- , Br^- , I^- など)は水素結合によりプロトン溶媒中で強く溶媒和している。

②大きな正イオン、負イオン(Ph_4As^+ , Ph_4B^- など)は有機溶媒中に比べ水中で非常に不安定である。

③正イオン(Li^+ , Na^+ , K^+ など)はHMPT, DMA, DMSO等の塩基性溶媒中で安定である。

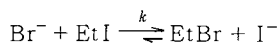
Arnett および Parker の研究を通じて、溶液反応の解析における熱力学量の直接測定の意義ならびに重要性が認識されるに至った。しかし、化学反応を解析する立場から熱力学量の測定に携わる研究者の数は決して多い

とは言えない。

5.3 筆者のグループの仕事から^{36~39)}

溶液反応を研究する場合、単独溶媒中の現象を追求する方法と混合溶媒中の現象を対象とする方法とが考えられる。混合溶媒を使用することにより、単独溶媒中の実験結果の解析からでは得られない情報を引き出すことが出来るからである^{34,35)}。

次の求核置換反応の速度定数は、極性非プロトン溶媒(Dipolar Aprotic Solvents, アセトニトリル, N,N-ジメチルアセトアミド等)中ではプロトン溶媒(Protic Solvents, 水, メタノール等)中に比べて $10^3 \sim 10^6$ 倍の値を与える。臭素イオンの溶媒活量係数(Table 2)を比較することにより、この速度定数の相違は臭素イオンの



安定性の差に起因することが理解出来るよう。

この反応の速度定数および活性化エンタルピーを、溶媒間に相互作用を持たない混合系(例, メタノール-アセトニトリル)および相互作用を有する混合系(例, メタノール-N,N-ジメチルアセトアミド)中で測定し、比較する。両系では大きな相違が観察される。特に、アセトニトリル-メタノール混合系で観察される。メタノールのモル分率の小さい領域における速度定数および活性化エンタルピーの急激な変化、即ち、メタノールによる臭素イオンの選択的溶媒和に起因する効果が顕著である。

反応速度に及ぼす溶媒効果を熱力学的立場から解析する場合、下に示される熱力学的サイクルを利用する。

$$\Delta H_B^{\text{X}} - \Delta H_A^{\text{X}} = \Delta H_t^{\text{A} \rightarrow \text{B}}(\text{TS}^-) - \Delta H_t^{\text{A} \rightarrow \text{B}}(\text{Br}^-) - \Delta H_t^{\text{A} \rightarrow \text{B}}(\text{EtI}) \quad (3 \cdot 18)$$

TS^- , 遷移状態にあるアニオン(活性錯合体)。

(3・18)式の左辺は擬熱力学量である。もし、活性錯合体のモデル化合物を見付けることが出来れば、このモデル化合物および反応基質の溶解熱を測定することにより、(3・18)式の右辺を純熱力学量として算出出来ることになる。即ち、擬熱力学量を純熱力学量と対比させながら検討することが出来るだろう。

モデル化合物は、①分子の大きさ(または形)および、

Table 2. Solvent activity coefficients for typical anions and cations³⁰⁾

Ion	MeCN	PC	MeOH	H ₂ O	DMA	NMePy	DMSO	HMPT
K ⁺	0.0	—	0.2	-3.2	-4.2	—	-4.2	-4.7
Ph ₄ As ⁺	0.0	-0.5	0.1	6.5	-1.2	-1.6	-0.1	-2.0
Cl ⁻	0.0	-0.1	-4.4	-6.4	1.8	1.5	0.6	3.0
Br ⁻	0.0	0.5	-2.3	-3.9	2.0	1.5	0.2	3.4

PC, Propylene carbonate; DMA, N,N-dimethylacetamide; NMePy, N-methyl-2-pyrrolidone; DMSO, Dimethyl sulfoxide; HMPT, Hexamethylphosphoric triamide

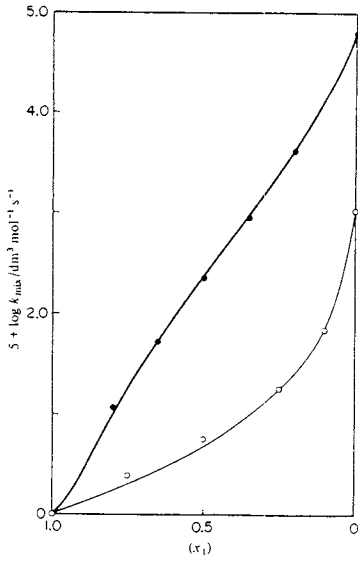


Fig. 10. Plot of $\log k_{\text{mix}}$ against mole fraction of methanol for the reaction of ethyl iodide with bromide ion (30°C).
 ○, experimental results in (MeOH+AN) mixtures;
 ●, experimental results in (MeOH+DMA) mixtures,
 —, —, theoretical values.

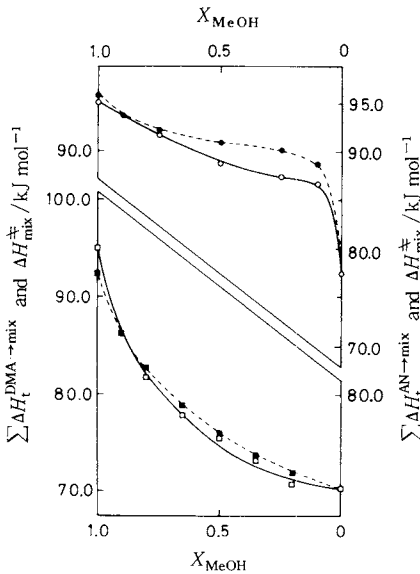


Fig. 11. Plot of $\Delta H_{\text{mix}}^{\ddagger}$ and of $\sum \Delta H_t^{\text{AS} \rightarrow \text{mix}}$ against X_{MeOH} .
 ○ and □, activation enthalpies in MeOH+AN and in (MeOH+DMA) mixtures;
 ● and ■, $\sum \Delta H_t^{\text{AS} \rightarrow \text{mix}}$ in (MeOH+AN) and (MeOH+DMA) mixtures.

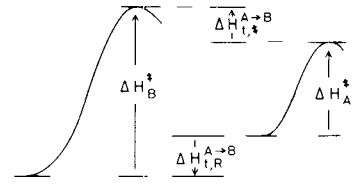


Fig. 12. Thermodynamic cycle.

②分子内の電荷分布が活性錯体に類似していること、
 ③熱力学測定に耐え得る安定性を備えていること等の条件を満たさなければならない。本実験ではこれらの条件をある程度満たす化合物として ClO_4^- イオンを選び、 Bu_4NClO_4 、 Bu_4NBr 、および EtI の溶解熱を測定し、これより(3・18)式の右辺($\sum \Delta H_t^{\text{AS} \rightarrow \text{mix}}$ で記す)を算出し(Fig. 11の点線)、活性化エンタルピーの実測値(Fig. 11の実線)と比較した。対照的挙動を示す二つの混合系を通じて ClO_4^- イオンは活性錯体の挙動をよく再現している。

次に Extrathermodynamic Assumption (ここでは $(1/2)\Delta H_t^{\text{O} \rightarrow \text{S}}(\text{Bu}_4\text{NBu}_4) = \Delta H_t^{\text{O} \rightarrow \text{S}}(\text{Bu}_4\text{N}^+) = \Delta H_t^{\text{O} \rightarrow \text{S}}(\text{BBu}_4^-)$ と仮定)を用いて、単独イオンの移行エンタルピー、 $\Delta H_t^{\text{AN} \rightarrow \text{mix}}(X)$ を計算した。その一部を Fig. 13に示す。

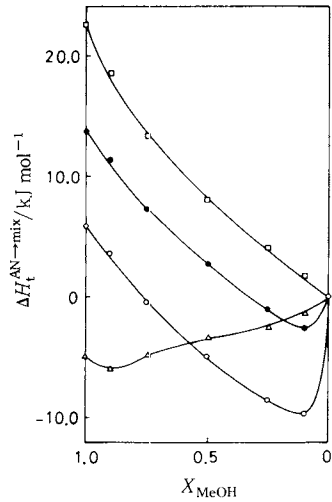


Fig. 13. Single ion enthalpy of transfer from acetonitrile to solvent mixtures (25°C).
 □, ClO_4^- ; ●, I^- ; ○, Br^- ; △, $\text{B}(n\text{-Bu})_4^-$

いずれの溶媒とも特殊な相互作用を持たないと考えられる ClO_4^- および BBu_4^- イオンのエンタルピーは溶媒組成と共に単調に変化するのに対し、メタノールと水素結合を持つ Br^- および I^- イオンでは極小値が現われる。成分溶媒間に相互作用を有する混合系(アミド-メタノール)ではこの極小値は観測されない^{36, 38)}。また、アセ

トニトリル-メタノール混合系において、メタノールのモル分率の小さい領域で活性化エンタルピーが急激に変化する現象と Br^- イオンのエンタルピーに極小値が現われる現象とが対応する。

イオンの移行エンタルピーを溶媒とモデルを用いて定量的に解析し、更に、活性化エンタルピーとの比較を通して、イオン溶媒和と反応速度に関するいくつかの結論を引き出すことが出来る^{36,38)}。

① ClO_4^- イオン(および活性錯合体)の移行エンタルピーは溶質-溶媒間の物理的相互作用(主として、イオン-双極子相互作用)から出来ている。

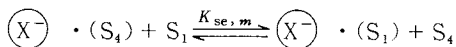
② Br^- および I^- イオンの移行エンタルピーは物理的相互作用と化学的相互作用(水素結合)の二つの因子から出来ている。

③ N,N-ジメチルアセトアミド-メタノール間の会合はイオンの移行エンタルピーを顕著に左右する。

④ 物理的相互作用からの寄与は活性錯合体と Br^- イオンとの間で相殺する結果、活性化エンタルピーの上には Br^- イオンの化学的相互作用に基づく寄与だけが表われる。

実験的解析を通して到達した上記の結論を基礎として混合溶媒中のイオン溶媒和について、次の仮定のもとにモデルを組み立てる。

① イオンの周辺に複数の溶媒和点を考える。溶媒は溶媒和点の上で交換反応を行なう。



$K_{se, m}$, m 番目の溶媒和点上における交換反応の平衡定数。

② メタノールと N,N-ジメチルアセトアミドは次式の無限会合を行ない、平衡定数 K_i は会合の段階が進むにつれて減少する。



$K_i = K/i$, K ; 会合の強さを表わす因子(各段階に共通)

また、アセトニトリル-メタノール混合系は $K=0$ の極限として表現出来る。

③ 会合したメタノール ($\text{DMA} \cdot (\text{MeOH})_i$) は遊離のアセトニトリル, N,N-ジメチルアセトアミドと同様、中性分子として作用する。

④ 全溶液系は理想会合溶液を形成する。

上記の仮定の下で、速度定数、活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーの理論式を誘導する(詳細は省略する)。そして、このモデルが実験値をどの程度、再現出来るか、理論計算を行ない検討した。Fig. 10 および Fig. 14 の実線は理論値であり、このような取扱いに

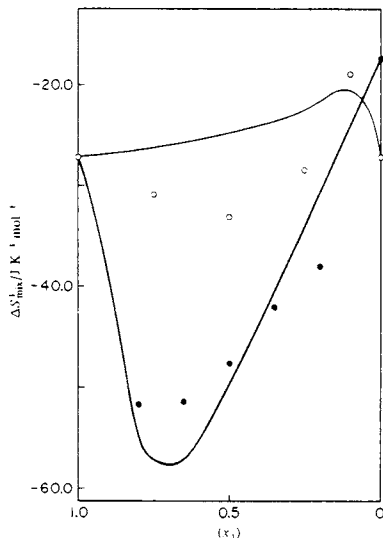


Fig. 14. Plot of $\Delta S_{\text{mix}}^{\ddagger}$ against X_{MeOH} .
 ○, experimental results in (MeOH+AN) mixtures;
 ●, experimental results in (MeOH+DMA) mixtures,
 —, —, theoretical values.

より速度定数および活性化エントロピーの特徴(極大値および極小値の存在)は大略、再現出来たと考えている。

第3節でも述べたように“Brønsted則の係数 α は反応座標上の遷移状態の位置を示す指数(Transition State Index)である”と言う主張¹⁸⁾に理論的裏付けがなされている^{19~21)}。しかし、これらの取扱いは全て溶媒の存在を明確には想定しない形で行なわれて居り、溶液反応に適用するにはいくつかの修正が必要であろう。筆者らは、溶質の溶媒和がこの係数を大きく左右し、時には Transition State Index になり得ないことを、活性化エンタルピーの測定、反応基質および生成物の溶解熱の測定、更に、これらの測定値の溶媒和モデルによる理論的解析を通して証明した³⁸⁾。

また、中性分子からイオンを生成する反応についても同様な解析方法により、反応速度に及ぼす溶媒効果や Brønsted 則に代表される経験則の物理的意味の検討を進めている³⁹⁾。

6. おわりに

前節の例にも示されたように、反応パラメーター(ΔG° , ΔH° など)にしる、活性化パラメーター(ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger など)にしる、化学反応に関係するパラメーターは常に、二つの状態間の差として観測される。それ故、二状態間に共通に存在する因子は相殺される結果、観測されなく

なる。このような本質の問題を克服するには、関連する化合物の熱力学量を該当する反応条件下で直接測定し、その物理的意味を明確にした上で、これらを組み合わせることにより該当するパラメーターを構成し、実験値と比較することが必要であろう。

反応論の分野ではハメット則に代表される“Structure-Reactivity Relationship”がしばしば主役となる。熱力学量の直接測定が手軽に行なえるようになれば、このようなやや間接的とも考えられる手段に頼る必要も少なくなるであろう。

他方、“熱力学は観念的でわかりにくい。有機屋でも分るように絵(構造)で描いてもらえないか”と言う声を耳にする。経験的化学を“科学”の組上に乗せるためにはこの方面の努力も必要なのかもしれない。

筆者が熱測定の途に入るに当り、大阪大学名誉教授関集三先生、理学部教授菅宏先生ならびに関研究室の諸先生には暖かい御指導、御援助をいただきました。また、拙稿をまとめるに際し、本学化学熱学実験施設、崎山稔先生には有益な御助言をいただきました。併せて御礼申し上げます。

文 献

- 1) M. T. Bowers, “Gas Phase Ion Chemistry”, vol. 2, Academic Press, New York and London (1979).
- 2) H. Martin, *Angew. Chem.*, **78**, 73 (1966).
- 3) J. I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4219 (1977).
- 4) L. P. Hammett, “Physical Organic Chemistry”, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1970).
- 5) C. D. Ritchie, “Physical Organic Chemistry”, Marcel Dekker, New York (1975).
- 6) S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring, “The Theory of Rate Processes”, McGraw-Hill, New York (1941).
- 7) K. F. Wong and C. A. Eckert, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2313 (1970).
- 8) M. H. Abraham, *Progress in Phys. Org. Chem.*, **11**, 1 (1974).
- 9) J. H. Hildebrand and R. L. Scott, “The Solubility of Non-electrolytes”, 3rd ed., Dover, New York (1964).
- 10) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 351 (1934).
- 11) M. H. Abraham, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 299.
- 12) F. W. Fowler, A. R. Katritzky and R. J. D. Rutherford, *J. Chem. Soc. (B)*, **1971**, 460.
- 13) I. A. Koppel and V. A. Palm, “Advances in Linear Free Energy Relationships”, eds. N. B. Chapman and J. Shorter, Plenum Press, London (1972).
- 14) M. H. Abraham and R. J. Abraham, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1975**, 1677.
- 15) V. Gutmann, *Chemtech*, **1977**, 255.
- 16) A. G. Burden, N. B. Chapman, H. F. Duggua, and J. Shorter, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1978**, 296.
- 17) M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud and R. W. Taft, *Progress in Phys. Org. Chem.*, **13**, 485 (1981).
- 18) J. E. Leffler and E. Grunwald, “Rates and Equilibria of Organic Reactions”, John Wiley, New York (1963).
- 19) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **72**, 891 (1968).
- 20) A. J. Kresge, *Chem. Soc. Rev.*, **2**, 475 (1973).
- 21) R. D. Levine, *J. Phys. Chem.*, **83**, 159 (1979).
- 22) N. Agmon, *Int. J. Chem. Kinetics*, **13**, 333 (1981).
- 23) A. I. Hassid, M. M. Kreevoy and T. Liang, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **10**, 69 (1975).
- 24) E. F. Caldin, *Chem. Rev.*, **69**, 135 (1969).
- 25) E. F. Caldin and S. Mateo, *J. C. S. Faraday I*, **71**, 1876 (1975).
- 26) E. F. Caldin and C. J. Wilson, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **10**, 121 (1975).
- 27) S. Winstein and A. H. Fainberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).
- 28) E. M. Arnett, W. G. Bentrude, J. J. Burk and P. McC. Duggleby, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1541 (1965).
- 29) A. J. Parker, *Chem. Rev.*, **69**, 1 (1969).
- 30) R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp and W. E. Waghorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1148 (1972).
- 31) B. G. Cox, A. J. Parker and W. E. Waghorne, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1010 (1973).
- 32) J. Padova, “Modern Aspects of Electrochemistry”, ed. by B. E. Conway and J. O’M. Bockris, No. 7, Plenum Press, New York (1972).
- 33) B. G. Cox and W. E. Waghorne, *Chem. Soc. Rev.*, **9**, 381 (1980).
- 34) H. Schneider, “Topics in Current Chemistry”, ed. M. J. S. Dewar et al., vol. 68, Springer-Verlag, Berlin (1976).
- 35) A. K. Covington, *Pure and Appl. Chem.*, **51**, 2041 (1979).
- 36) Y. Kondo, K. Yuki, T. Yoshida and N. Tokura, *J. C. S. Faraday I*, **76**, 812 (1980).
- 37) Y. Kondo and S. Kusabayashi, *J. C. S. Faraday I*, **78**, 109 (1982).
- 38) Y. Kondo, M. Itto and S. Kusabayashi, *J. C. S. Faraday I*, in press.
- 39) 井上素生, 大阪大学大学院工学研究科プロセス工学専攻修士学位論文(昭和56年度).