



反応熱測定と安定度

九州大学理学研究院 石黒慎一



熱測定というと、熱分析や熱容量測定が主流であって、溶液反応の研究に熱測定を用いている研究者はさほど多くありません。ご存知ない方もおられると思いますので、この機会に簡単ですが、ご紹介させていただきます。

溶液反応の熱測定は通常、室温で行います。温度一定での測定は、熱と温度の関連から物質状態を研究する熱力学の立場からは一般性に欠け、もの足りないかもしれません。しかし、溶液反応の熱力学では、主に熱と物質質量の変化に着目しますので、温度一定でもかまいません。物質は溶液中で反応し、最終的に溶液は平衡に達します。この時の化学種とその安定度を知ることは、分析化学の立場から特に重要です。一般に、金属錯体の安定度は、金属イオンあるいは配位子に選択的に応答するセンサーを開発し、錯形成にともなう電位変化を定量的に解析すると求められます。ただ物質は多様であり、ひとつのセンサーで対処できる反応系は限られています。このため物質毎にセンサーを開発する必要があり、センサー開発は分析化学の主要な研究テーマのひとつとなっています。一方、選択性の低いセンサーの場合、反応系に依存しないので、様々な物質に対応できる利点があります。その代表例が反応熱測定です。実際、反応のほとんどは熱の放出あるいは吸収をとまないので、熱は汎用性の高いセンサーとなりえます。ただ、センサーには、高い感度・精度が不可欠です。30年程前、私が研究を始めた頃の熱測定は感度も精度も低く、金属錯体の安定度は、もっぱらガラス電極を用いて水溶液や混合溶媒中で研究するのが一般的で、センサーが少ない有機溶媒中での研究は限られていました。

錯形成反応の熱測定では、金属塩溶液に配位子溶液を滴定し、各滴定点で反応熱を測定することで熱滴定曲線を求めます。これは方法論的に混合熱測定と同じです。塩濃度を変えて熱滴定曲線を求め、これら全体を解析することで初めて安定度が決定できます。安定度の信頼性は、求めた熱滴定曲線に左右されます。詳細は省きますが、我々は制御用コンピュータを使って自動滴定と温度データの取り込み、解析を行うオンラインシステムを構築しました。その結果、最終的に生成化学種と、その安定度、エンタルピー、エントロピーが同時に決定できる測定・解析システムとな

りました。1980年代になり、パソコンとMS-DOSが手に入る時代が到来すると、装置・制御システムの改良が進み、分光光度法と比べて遜色無い精度で安定度を決定できるようになり、非水溶媒中でも錯形成反応の研究が可能になりました。

安定度から溶液中の化学種の生成分布を計算することができます。したがって、安定度を用い溶液の電子スペクトルを解析すると、化学種毎の固有スペクトルが抽出できます。同様に、ラマン、赤外スペクトルやX線散乱などに適用すると、化学種毎の構造情報を得ることが可能です。また、生成エンタルピーは結合変化を直接反映しますので、熱力学と構造情報のカップリングで反応にともなう化学種の構造変化を詳細に調べることができます。

このように安定度を精度良く決定することは溶液反応の研究の基本ですが、近年、安定度に基づく研究が少なくなりました。また学会では、内容を綺麗なイラストを使って明快、平易に示す講演が多くなりました。このこと自体は良いのですが、定性的な説明に終始し、どうも時間と労力のかかる定量的な検証を軽視する傾向が強まっているようです。研究費の原資が校費から競争的資金へと移って、専門外の人を惹きつける申請書作りが研究者にとって不可欠となり、これが研究姿勢にも反映しているのかも知れません。しっかりしたデータに基づく実験事実を次世代に伝えることも研究者の責務であることを忘れないようにしたいものです。

反応熱測定は、分子アダクト、ミセルや生体関連物質など、センサーのない反応系の研究に特に有効であり、溶液内に生成する構造体の安定度の決定に広く使えます。イオン液体を含め、様々な溶媒系での反応にも適用でき、その溶媒効果から、溶液反応に及ぼす溶媒和と溶媒の液体構造の重要性が強く示唆されています。紙面の都合上、詳しくは述べることはできませんが、皆様には反応熱測定が溶液反応の研究に不可欠な測定法のひとつであることをご理解していただければ幸いです。