

濃厚塩添加によるハロゲン化アルキルのソルボリシス反応速度 の変化から見た溶媒構造

北 條 正 司

1 はじめに

溶液反応に関係する分子間またはイオン間の相互作用は、溶媒の溶媒和力または溶媒構造に大きく依存する。溶媒構造の研究には、各種の分光法、電気化学的手法、回折法、計算機実験法など様々な方法が利用されている。これまでに、筆者らは主に溶液中におけるイオン間の相互作用について研究してきた。その成果として、溶媒和力に乏しい非水溶媒、特に疎プロトン性かつ非プロトン性の溶媒中では、アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオン等と陰イオン間に、静電的相互作用だけではなく錯形成などの化学的相互作用が働く場合があることを見いだした。

水溶液中においても、アルカリ金属イオン等と単純な陰イオン間の化学的相互作用を観測できるのであろうかという疑問が湧いてくるかも知れない。常温、常圧下の水溶液中では強く溶媒和を受けるため、これらのイオンが直接関与する化学反応平衡を観測することは容易ではない。しかし、反応速度を利用すると、(平衡反応では)とうてい観測できない程度の微量な濃度変化を繰り返し蓄積していく結果、観測可能な反応速度の変化量として計測できるようになるはずである。

本稿では、非水溶媒中でのアルカリ金属イオン等が関与する「特異な」化学的相互作用について紹介した後に、ハロゲン化アルキルのソルボリシス反応速度に及ぼす濃厚塩効果に基づき、水の溶媒構造について考察することにする。

2 アルカリ金属イオン等が関与する化学的相互作用

2.1 高次イオン会合及び錯形成

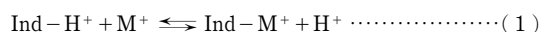
低誘電率溶媒中(通常 $\epsilon_r < 10$ とされる)では、クーロン相互作用により 1:1 型電解質から高次イオン会合体が生成することは一般的に認められている。誘電率が高くなると ($\epsilon_r > 23.2$)、クーロン相互作用による高次イオン会合は不安定になると計算されている¹⁾。導電率曲線 (Λ vs. $\sqrt{C}$, ここで Λ : モル導電率, C : 電解質濃度) 上に極小が生じる塩濃度 ($C_{\min}$) 三重イオン生成定数 (K_T) 間の直線性 ($\log C_{\min} - \log K_T$) は、古くから理論的に予想されていたが、1997 年になって初めて実証された²⁾。その後、高誘電率媒体中の三重イオン生成についての決定的な証拠が提示され、同時に Li^+ と β -ジケトンイオン間の配位及び「逆」配位反応が ^7Li NMR 法及び吸光光度法により実証された³⁾。

陽イオン及び陰イオンの両者に対して溶媒和力が弱い疎プロトン性溶媒中では、電荷が球対称的に分散している ClO_4^- ,

BF_4^- , PF_6^- などを除く陰イオンは、アルカリ金属 (M^+) またはアルカリ土類金属イオン (M^{2+}) と予想以上に大きな相互作用をすることが明らかになった。アセトニトリル (MeCN) 中で、各種のニトロフェノールから塩基へのプロトン移動反応に及ぼす塩効果が研究され、 MClO_4 または $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ の添加により、金属イオンとフェノレートイオンが強く結合して「接触イオン対」 $[(\text{NO}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-(\text{M}^+)_2, (\text{NO}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-(\text{M}^{2+})]$ が生成する一方、 Et_4NX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の添加によって、フリーのフェノレートイオン $[(\text{Et}_4\text{N}^+)\cdots(\text{NO}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-]$ の生成が観測された⁴⁾。ここで、MeCN のドナー数及びアクセプター数はそれぞれ 14.1 及び 19.3 で共に小さいが、誘電率は高く、約 36 である。

2.2 酸塩基または金属指示薬に及ぼす塩効果

MeCN 中で、酸塩基指示薬「メチルイエロー」 $[\text{p}-(\text{dimethylamino})\text{azobenzene}]$ を用いて測定したハメットの酸度関数 (pH に対応) は、塩を共存させると大きく変動してしまうことを見いだした⁵⁾。この塩効果は、プロトン化した指示薬 (Ind) 上の H^+ と大過剰に共存する金属イオンとのイオン交換反応 {式(1)} や、ホモ共役反応を伴う脱プロトン化反応 {式(2)} によって説明された。



同様に、フェノールレッド等のスルホンフタレイン類の酸塩基平衡に及ぼす塩効果は、指示薬と共存するイオン間の直接的相互作用 (化学反応) によって解明された⁶⁾。キレート滴定の金属指示薬としてよく使用される PAN [$1-(2\text{-pyridylazo})-2\text{-naphthol}$] は、水溶液中のアルカリ土類金属イオンとは明確な錯形成をしないとされている。しかし、MeCN 中では、PAN 分子と Mg^{2+} 間で脱プロトンを伴う明確な錯生成反応が観測された。また、PAN の誘導体である $2-(5\text{-bromo}-2\text{-pyridylazo})-5\text{-diethylaminophenol}$ 中のジエチルアミノ基と Mg^{2+} 間の相互作用等も確認された⁷⁾。

2.3 アルカリ金属イオン M^+ またはアルカリ土類金属イオン M^{2+} によるハロゲン化物イオンの引き抜き

MeCN など溶媒和力に乏しい溶媒中では、トリチルハライド (Ph_3CX : $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) の C-X 間の (部分的にイオン化された) 弱い共有結合は、共存する M^+ (Li^+, Na^+) または M^{2+} ($\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) により切断され、安定なトリチルカチオン (Ph_3C^+) が一部生成することを吸光光度法により示

した⁸⁾。メトキシ置換されたトリチルクロリド[(4-MeOC₆H₄)_nPh_{3-n}CCl: $n=1\sim3$] の場合には、カルボカチオンの安定性がさらに増加するので、M⁺ または M²⁺ 共存によるカルボカチオンの定量的な生成を ¹H 及び ¹³C NMR 法によって観測できた⁹⁾。

3 S_N1 基質のソルボリシス反応に及ぼす濃厚塩効果

1-アダマンチルハライド (C₁₀H₁₅X: X=Cl, Br) のソルボリシス反応は *t*-BuCl のそれと同様に、典型的な S_N1 型 [RX → R⁺ + X⁻ (slow), R⁺ + HS → RS + H⁺ (fast)] である。これらの分子については、背面からの溶媒の攻撃及びそれに基づくハロゲンの脱離が不可能であるからである。

図1は、50 vol% DMF-水混合溶媒中における 1-adamantyl chloride のソルボリシス反応速度 (擬一次反応速度定数, k/s^{-1}) に及ぼす各種の塩の効果を示している。反応速度定数は、添加した LiClO₄ 濃度の増加とともに指数関数的に増加した。例えば、3.0 M LiClO₄ を共存させると、塩無添加時に比べて、速度は 10 倍になる。Na⁺ の効果は Li⁺ のそれより小さいが、アルカリ土類金属イオンはアルカリ金属イオンより大きな効果を引き起こした (Na⁺ < Li⁺ < Mg²⁺, Ba²⁺)。同様の現象は、他の有機溶媒-水混合系、すなわちメタノール¹⁰⁾、アセトン、1,4-ジオキサン¹¹⁾ 及び MeCN と水との混合溶媒中でも観測されている。

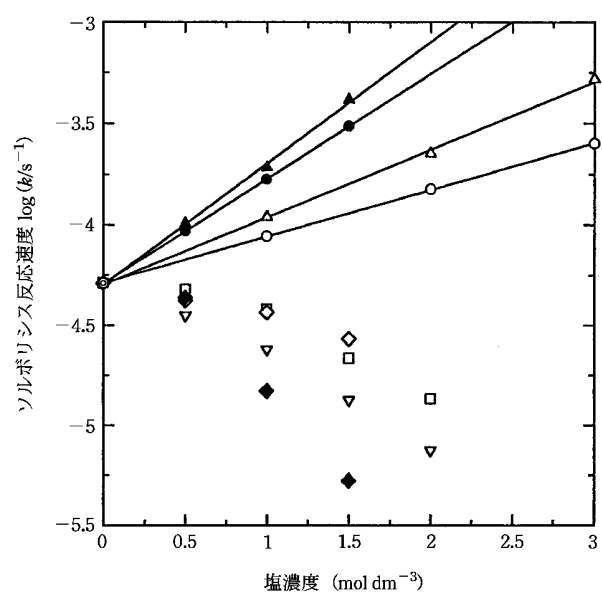
上記の金属イオン共存による S_N1 基質のソルボリシス反応速度の指数関数的増加は、次のようにして説明できる。M⁺ または M²⁺ との化学的相互作用に基づき、基質から塩化物イオンが引き抜かれることにより、反応中間体であるカルボカチオンの濃度が (塩無添加時に比べ) 極微少なながらも増加する。このことが反応速度の著しい増加の原因である。その後、カルボカチオン (adamantyl cation) は H₂O 分子と速やかに反応し

て、1-adamantanol を生成することができる。

非金属塩であるテトラエチルアンモニウム過塩素酸塩 Et₄NClO₄ を共存させると、1-adamantyl chloride のソルボリシス反応速度は大きく減少した。この場合には、陽イオンによる (錯形成などの化学反応に基づく) 基質からの Cl⁻ の引き抜きは期待できない。その一方で、この嵩高い塩の共存のため、混合溶媒中の水 (反応剤) の活量が減少し、反応速度は大きく減少するものと考えられる。その他の陰イオンを持つ Et₄N⁺ 塩は、過塩素酸塩よりもさらに著しい減少をもたらした (ClO₄⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < TsO⁻, ここで TsO⁻: パラトルエンスルホン酸イオン)。過塩素酸イオン及びハロゲン化物イオンの効果に関して述べると、陰イオンの溶媒和力が大きいほど、反応速度は大きく低下した。また Et₄N⁺ よりも長い鎖を持つほかの第四級アンモニウムの臭化物塩 (R₄NBr: R = Pr, *n*-Bu, ここで Pr: プロピル, *n*-Bu: ブチル) を添加すると、反応速度はさらに低下した (Et₄N⁺ < Pr₄N⁺ < *n*-Bu₄N⁺)。この実験結果は「水の活量の減少による反応速度の減少」を支持している。パラトルエンスルホン酸イオン (TsO⁻) による著しい負の効果は、この陰イオンの嵩高さ (すなわち、水の活量の著しい減少) に起因しているものと思われる。

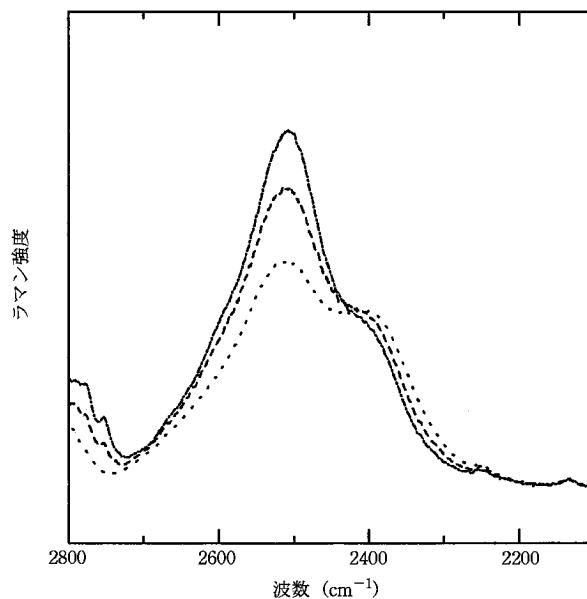
4 ラマンスペクトル法による水の構造性の観測

水素結合による水の構造性に及ぼす共存有機溶媒及び共存塩の効果を実験室で観測した。室温において、D₂O に DMF を混合すると、水の構造性が低下することがわかった。水分子同士の水素結合が切断されるに従い、水素結合した OD 伸縮振動 (2380 cm⁻¹) の強度は減少し、その代わりに高波数側のバンド (2500 cm⁻¹) の強度が大きく増大した。図2には、50 vol% DMF-D₂O 混合溶媒に対する Et₄NBr 添加による水の構造性の低下を示している。共存する有機溶媒または塩



◎: 塩なし, ○: NaClO₄, △: LiClO₄, ●: Mg(ClO₄)₂, ▲: Ba(ClO₄)₂, ◇: Et₄NClO₄, ▽: Et₄NCl, □: Et₄NBr, ◆: Et₄NOTs

図1 50 vol% DMF-H₂O, 65°C における各種の塩添加による 1-アダマンチルクロリドのソルボリシス反応速度変化



(.....) $R = \infty$ (塩なし), (----) $R = 20$, (-·-·-) $R = 10$. ここで $R = [\text{DMF} + \text{D}_2\text{O}]/[\text{Et}_4\text{NBr}]$.

図2 室温における濃厚 Et₄NBr 含有 50 vol% DMF-D₂O 混合溶液のラマンスペクトル

によってバルク水の性質が失われ、 H_2O でありながらも溶媒和力に乏しい非水溶媒のような性質、いわば「二水素エーテル」¹¹⁾に変化すると、筆者らは説明してきた。ここで、逆ミセルの微小水滴中では、塩添加による水の構造変化が明確である¹²⁾ことを付記しておく。

5 ま と め

誘電率が比較的高くても、溶媒和力に乏しい溶媒中では、アルカリ金属 (Li^+ , Na^+) 及びアルカリ土類金属イオンの「化学反応性」を明確に観測できることを示した。これらの事実、アルカリ金属イオンにもかなり強い配位結合性があることを示唆しているのかも知れない。有機溶媒または濃厚塩を含む「水溶液」中、 $\text{S}_{\text{N}}1$ 基質のソルボリシス反応速度の変化は、共存するイオンの化学反応性及び水の構造的性（溶媒和力の変化）と関連付けて説明できた。

希薄水溶液中の化学反応を標準にした体系は、誰にでも受け入れられている。しかし、一見、平常な水溶液反応であると思われるような系でありながら、溶存イオンによるイオン強度などの「束一性」では説明しきれない現象に遭遇することがある。様々な要因により水の構造に変化が起こり、水和力が低下しているのかも知れない。このような場合には、各イオンの「潜在的な特性」に注意を払いながら、慎重に考察を進める必要があると思われる。

文 献

- 1) R. M. Fuoss, C. A. Kraus : *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2387 (1933).
- 2) Z. Chen, M. Hojo : *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10896 (1997).

- 3) M. Hojo, T. Ueda, M. Nishimura, H. Hamada, M. Matsui, S. Umetani : *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8965 (1999).
- 4) M. Hojo, H. Hasegawa, A. Mizobe, Y. Ohkawa, Y. Miimi : *J. Phys. Chem. B*, **99**, 16609 (1995).
- 5) M. Hojo, H. Hasegawa, H. Yoneda : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 971 (1996).
- 6) M. Hojo, T. Ueda, K. Kawamura, M. Yamasaki : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 347 (2000).
- 7) M. Hojo, T. Ueda, A. Inoue : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2629 (2002).
- 8) M. Hojo, H. Hasegawa, H. Tsurui, K. Kawamura, S. Minami, A. Mizobe : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1619 (1998).
- 9) M. Hojo, T. Ueda, M. Yamasaki : *J. Org. Chem.*, **64**, 4939 (1999) ; M. Hojo, T. Ueda, M. Yamasaki, A. Inoue, S. Tokita, M. Yanagita : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1569 (2002).
- 10) L. C. Manège, T. Ueda, M. Hojo : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 589 (1998).
- 11) M. Hojo, T. Ueda, S. Inoue, Y. Kawahara : *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2000**, 1735.
- 12) H. Nagayama, M. Hojo, T. Ueda, Y. Nishimori, M. Okamura, C. Daike : *Anal. Sci.*, **17**, 1413 (2001).



北條 正司 (Masashi Hojo)

高知大学理学部 (〒780-8520 高知市曙町 2-5-1)。高知大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。◀現在の研究テーマ▶溶存化学種の同定、酒類の「熟成感」に及ぼす溶質の効果。◀主な著書▶“第二の故郷 豪州に渡った日本人先駆者たちの物語” (翻訳) (創風出版)。◀趣味▶音楽観賞、カプトムシ飼育、酒の味の研究。
E-mail : mhojo@cc.kochi-u.ac.jp

原 稿 募 集

話題欄の原稿を募集しています

内容：読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意：1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて 4000 字以内（原則として

図・表は 1 枚 500 字に換算）とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場合とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。採用分については規定の原稿料をお支払いします。原稿の送付先及び問い合わせは下記へ。

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2

五反田サンハイツ 304 号

㈱日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話：03-3490-3537〕