

## ナトリウムイオン-溶媒間錯生成反応とイオンの溶媒間移行\*

坂本 一光<sup>®\*\*</sup>, 岡崎 敏<sup>\*\*\*</sup>

(1990年1月8日受理)

アセチルアセトンを基準溶媒とし、その溶媒中でのナトリウムイオンと他の溶媒との錯生成定数を、ナトリウムイオン選択性ガラス電極を用いる電位差測定法によって求めた。同様の方法で、アセチルアセトンを基準とするナトリウムイオンの溶媒間移行ギブズ自由エネルギーも測定した。これらの値にみられる溶媒効果を溶媒のルイス塩基性尺度から考察し、文献値と比較すると共に、溶媒間移行と錯生成反応の関連性を議論した。

### 1 緒 言

異なる溶媒中のイオンの溶媒和現象は、イオンと溶媒の種類によって著しく変化する。イオン  $i$  をある溶媒  $S_1$  から別の溶媒  $S_2$  へ溶媒間移行することに伴うギブズ自由エネルギーの変化は、イオンの溶媒間移行ギブズ自由エネルギー [以下、単に移行エネルギー又は  $\Delta G_{tr}^\circ(i: S_1 \rightarrow S_2)$  と略記] と呼ばれ、それぞれの溶媒中におけるイオンの溶媒和エネルギーを定量的に比較するための尺度として重要である。このようなイオンの溶媒間移行に関する研究は、既に詳細に行われてきた<sup>1)</sup>。

一方、異なる溶媒中のイオン-溶媒間相互作用を解明するために、注目しているイオンに対する溶媒和能力が弱い適当な基準溶媒中でイオン-他溶媒間に起こる錯生成反応を研究することは、溶媒の配位能力、イオンの移行エネルギー、混合溶媒中のイオンの選択的溶媒和などに関連して興味深い。ここで、イオン-溶媒間錯生成反応は、イオンの配位圏(溶媒和圏)内における溶媒分子の置換反応に対応する。この種の錯生成反応も、これまで精力的に研究されてきた<sup>2)</sup>。

ところで、イオンの溶媒間移行やイオン-溶媒間錯生成反応に対する基準溶媒は、一般的に言えば、何であつてもよい。イオンの溶媒間移行の場合には、水と非水溶

媒という分類上の興味から、水が基準溶媒とされることが多い。一方、錯生成反応では、電気化学的な測定や電解質の電離をはじめとする溶液内平衡に支障がないかぎり、イオンへの配位能力が弱い溶媒を基準とする。錯生成反応に対する顕著な溶媒効果を期待することができるからである。

著者らは、このような基準溶媒として弱塩基・弱酸性の両性溶媒であるアセチルアセトン(2,4-ペンタンジオン, Hacac)<sup>3)~6)</sup>を選び、銀イオン<sup>7)~10)</sup>、ナトリウムイオン<sup>8)11)</sup>、塩化物イオン<sup>8)9)12)</sup>、及びカドミウムイオン<sup>13)</sup>の溶媒間移行とイオン-溶媒間錯生成反応について研究してきた。本報では、ナトリウムイオンに関して得られた結果を詳しく述べる。

### 2 実 験

#### 2.1 試 薬

試薬及び溶媒は既報<sup>3)4)10)14)15)</sup>と同様のものを用いた。

#### 2.2 装 置

電位差測定法に用いた装置、測定用セル及び測定手順は、別に報告したとおりである<sup>12)15)</sup>。Hacac中の銀/銀イオン基準電極の安定性についても文献<sup>10)</sup>に詳しく述べている。ナトリウムイオン活量の測定には Orion Research 製 97-11 型ナトリウムイオン選択性ガラス電極を用いた。この電極を、溶媒が変わる度に、その溶媒の  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  過塩素酸ナトリウム溶液中に約 24 時間浸した後、使用した。起電力測定は、 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  で行

\* アセチルアセトン中のイオン-溶媒間相互作用(第8報)。前報は坂本一光, 今岡寿昭, 曾我部國久, 岡崎敏: 電化, 58, 368 (1990)

\*\* 島根大学教育学部: 690 島根県松江市西川津町 1060

\*\*\* 京都大学理学部: 606 京都府京都市左京区北白川追分町

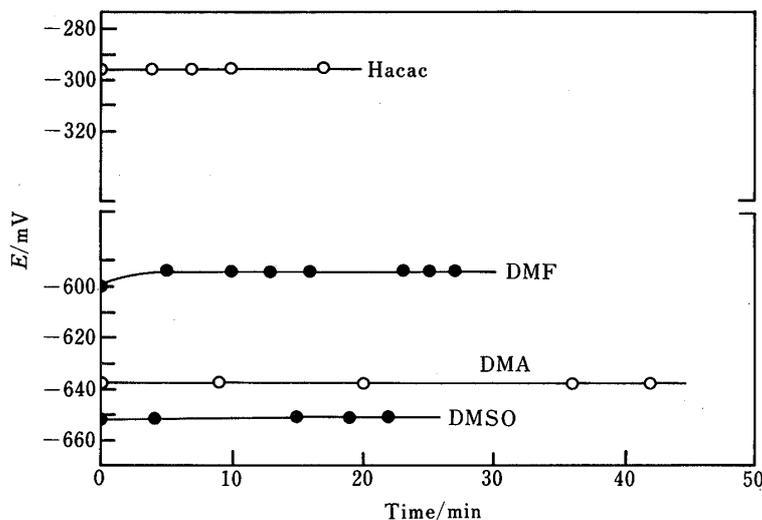


Fig. 1 Electrode potential ( $E$ ) of a sodium ion-sensitive glass electrode vs. time curve

$E/mV$ : emf of the cell  $Ag/0.01 \text{ mol dm}^{-3} AgClO_4 (Hacac)//0.1 \text{ mol dm}^{-3} Et_4N\text{-picrate} (Hacac)//0.001 \text{ mol dm}^{-3} NaClO_4(S)/Na^+$  ion-sensitive glass electrode. Hacac: acetylacetone; DMF:  $N,N$ -dimethylformamide; DMA:  $N,N$ -dimethylacetamide; DMSO: dimethyl sulfoxide

い、起電力変化が10分間に0.1 mV以下になった後、その値を読みとった。

### 3 結果と考察

#### 3・1 ナトリウムイオン選択性ガラス電極の応答

指示電極として用いたナトリウムイオン選択性ガラス電極の電位-時間曲線を Fig. 1 に示した。電極電位は、通常、測定開始後数分以内で一定の値に達した。電極電位  $E$  とナトリウムイオン濃度  $c$  ( $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) の関係を Hacac, アセトニトリル (AN), アセトン (AC), 水, メタノール (MeOH), エタノール (EtOH),  $N,N$ -ジメチルホルムアミド (DMF),  $N,N$ -ジメチルアセトアミド (DMA) 及びジメチルスルホキシド (DMSO) 中で調べた結果,  $E\text{-}\log c$  プロットの直線の傾きは, それぞれ 59, 53, 54, 59, 57, 52, 58, 61 及び 60  $\text{mV}/\log [c(NaClO_4)/\text{mol dm}^{-3}]$  であった (誤差はいずれも  $\pm 1 \text{ mV}$  以下)。AN, AC 及び EtOH 中の傾きはやや小さい値であったが, ナトリウムイオン選択性ガラス電極は, その他の溶媒中ではナトリウムイオンに対して基本的にネルンスト応答しているものと考えた。

Fig. 2 に, 典型例として Hacac 中のネルンスト応答の様子を示した。図より, ナトリウムイオンに対して 10~100 倍量の過塩素酸イオンが存在するとき,  $E\text{-}\log c$  プロットの直線の傾きは変化しないが, 電極電位は約 9 mV 負側に移行していることが分かる。一般にこのよう

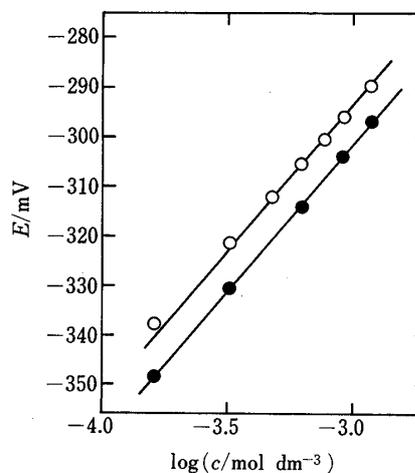


Fig. 2 Nernst response of a sodium ion-sensitive glass electrode in acetylacetone

$E/mV$ : emf of the cell  $Ag/0.01 \text{ mol dm}^{-3} AgClO_4//0.1 \text{ mol dm}^{-3} Et_4N\text{-picrate}/c \text{ mol dm}^{-3} NaClO_4$  with and without  $Bu_4NClO_4/Na^+$  ion-sensitive glass electrode. (○) without  $Bu_4NClO_4$ ; (●) with  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} Bu_4NClO_4$ ; Slope =  $59 \text{ mV}/\log (c/\text{mol dm}^{-3})$

な電位の移行は, ナトリウムイオンと過塩素酸イオンの間のイオン会合によってナトリウムイオンの活量が低下することによるものと考えられる。しかし, Hacac に比べて塩基性が非常に強く, イオン会合反応を無視でき

る DMSO 中でも, 約 10 倍量の支持電解質の存在によって電極電位は約 4 mV ほど負側に移行した. 従って, 上に述べた Hacac 中の電位移行は, イオン会合の効果のみによって引き起こされたのではなく, 支持電解質の添加による液間電位の変化をも含むものであると推定できる. 以上の結果から, Hacac のような弱塩基性溶媒中においても, ナトリウムイオンと過塩素酸イオンの間のイオン会合が電極電位に与える影響は比較的小さく, 支持電解質を含まない系についての以下の考察ではこの効果を無視してよいものと考えた.

### 3・2 ナトリウムイオン-溶媒間錯生成反応

ナトリウムイオンを含む Hacac 溶液に他溶媒 S を加えると, 次のような化学平衡に達する.



$$\beta_n = [\text{Na}^+(\text{S})_n] / ([\text{Na}^+][\text{S}]^n) \quad (2)$$

ここで,  $\text{Na}^+$  は Hacac のみが溶媒和し S が配位していないナトリウムイオン (溶媒和している Hacac は省略),  $n$  はナトリウムイオンに対する S 分子の配位数,  $\beta_n$  は  $n$  次錯生成定数である. ナトリウムイオンに対する物質均衡の関係から,

$$Y \equiv ([\text{Na}^+]_{\text{Hacac}} / [\text{Na}^+]_{\text{Hacac+S}} - 1) / [\text{S}] \\ = \beta_1 + \beta_2[\text{S}] + \dots + \beta_n[\text{S}]^{n-1} \quad (3)$$

添字 Hacac と Hacac+S は溶媒系を示す. 式(3)に含まれる S が配位していないナトリウムイオンの濃度比は, 式(4)に示すセルの起電力  $E_{\text{Hacac}}$ ,  $E_{\text{Hacac+S}}$  とネルンスト式から, 式(5)のように表すことができる.

$$\text{Ag} \left| \begin{array}{c} 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \\ \text{AgClO}_4 \\ (\text{Hacac}) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \\ \text{Bu}_4\text{NClO}_4 \\ (\text{Hacac}) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} 0.001 \text{ mol dm}^{-3} \\ \text{NaClO}_4 \\ (\text{Hacac+S}) \end{array} \right| \\ \left| \begin{array}{c} \text{Na}^+ \text{ ion-sensitive} \\ \text{glass electrode} \end{array} \right| \quad (4)$$

$$(RT/F) \ln(Y[\text{S}] + 1) \\ = (RT/F) \ln([\text{Na}^+]_{\text{Hacac}} / [\text{Na}^+]_{\text{Hacac+S}}) \\ = E_{\text{Hacac}} - E_{\text{Hacac+S}} \quad (5)$$

以上の関係から, 文献<sup>16)</sup>の方法に従って式(3)に示す  $(n-1)$  次多項式を解き,  $\beta_n$  及びその標準偏差を求めた. 以上の取り扱いでは, 以下の点が仮定されている.

(1) Hacac に少量の S を添加したとき, 式(4)のセル中, 塩橋と試料溶液の間の液間電位差の変動は無視し得る. この仮定に関連して言えば, 異種溶媒間に生じる液間電位差には異種溶媒-溶媒間相互作用に基づく成分の寄与があるが, この寄与は相互作用の弱い非プロトン

性溶媒間では一般に小さく (20 mV 以下), 純溶媒-混合溶媒間でのこの寄与は混合溶媒の体積分率と共にほぼ直線的に変化することが明らかにされている<sup>17)18)</sup>. 従って, Hacac に対して体積分率で 0.03~0.05 程度までの他溶媒 S を添加したとき, 一般に式(4)のセルの液間電位差の変動は, S の濃度が最大になったときでもせいぜい 1 mV 程度であろうと予想される.

(2) 又, そのとき, 式(4)に示したセルの標準起電力は変化しない. (1), (2)より, S の添加に伴う式(4)のセルの起電力低下は,  $\text{Na}^+(\text{S})_n$  の生成によって S が配位していないナトリウムイオンの活量が小さくなることに対応していると考えられる.

(3) Hacac 中及び Hacac+S 中でイオンの活量係数は等しい (Hacac+S 中の  $\text{Na}^+$  と  $\text{Na}^+(\text{S})_n$ , Hacac 中の  $\text{Na}^+$  と Hacac+S 中の  $\text{Na}^+$  など).

(4) Hacac に加えられた S は単量体として存在し, その活量は濃度に等しい.

(5) Hacac の活量は, S の添加によって変化せず, 1 である.

(6) 無関係イオンに配位する S の量は無視できる.

さて, 式(4)のセルの起電力は, 他溶媒 S を添加しないとき,  $-302.6 \pm 2.1$  mV であった. Hacac 中に添加した AN, AC, 水, MeOH, EtOH, DMF, DMA 及び DMSO の最大濃度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) はそれぞれ, 1.72, 0.84, 1.78, 0.79, 0.60, 0.49, 0.35, 0.45 程度で

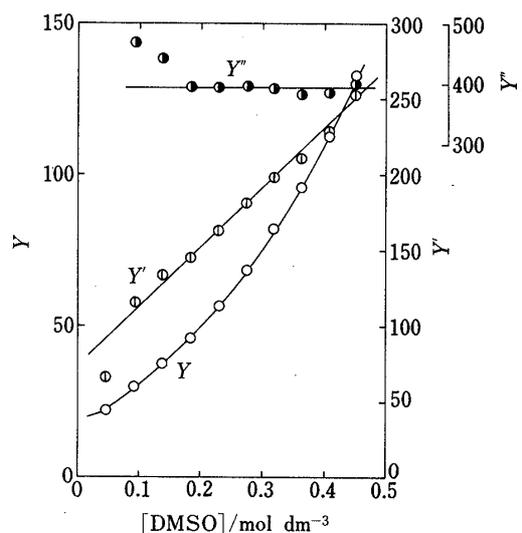


Fig. 3  $Y$ ,  $Y'$  and  $Y''$  vs.  $[\text{DMSO}]$  plots for the complexing of sodium ion in acetylacetone with dimethyl sulfoxide

$Y$  is given in Eq. (3) in the text;  $Y' = (Y - \beta_1) / [\text{DMSO}]$  and  $Y'' = (Y' - \beta_2) / [\text{DMSO}]$

あり、そのとき生じた電位変化は、Hacac 中を基準にして、 $-17, -22, -100, -26, -18, -72, -74, -105$  mV 程度であった。Hacac 中のナトリウムイオン-DMSO 間錯生成反応を式(3)に基づき解析した結果を、Fig. 3 に図示した。又、得られた  $\beta_n$  の値を Table 1 にまとめて示した。

Table 1 より、ナトリウムイオンは AN 及び MeOH と 1:1 錯体を、AC, 水及び EtOH と 1:2 錯体を、更に DMF, DMA 及び DMSO と 1:3 錯体をつくるのが分かる。ナトリウムイオンの錯生成の程度は、溶媒の塩基性と共に、AN, AC, MeOH, EtOH < 水 < DMF <

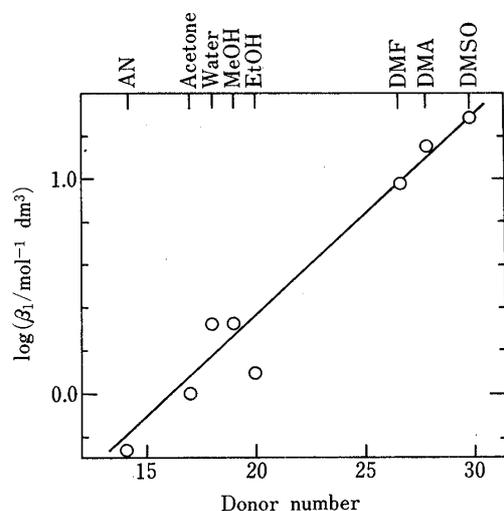


Fig. 4 Correlation between 1-1 complex formation constants ( $\beta_1/\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ ) of the sodium ion in acetylacetone with other solvents (S) and the donor number<sup>19)</sup> of S (AN: acetonitrile)

DMA < DMSO の順に強くなっている {Fig. 4 の  $\log \beta_1$ -DN (Gutmann<sup>19)</sup> のドナー数)プロットも参照のこと}。Table 1 には、錯生成反応に対するナトリウムイオンと過塩素酸イオンのイオン会合の効果を見るため、一部の系について  $\text{NaClO}_4$  に対して 10 倍量の支持電解質  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  を含む溶液中の  $\beta_n$  値も併せて記した。一般に、支持電解質を含む場合の  $\beta_n$  はわずかに減少する傾向が見られる。10 倍量の支持電解質の存在によっ

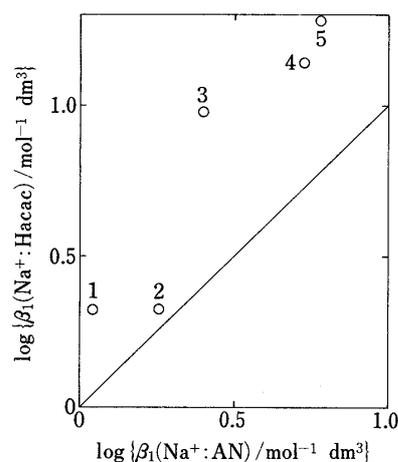


Fig. 5  $\log \beta_1(\text{Na}^+ : \text{Hacac})$  vs.  $\log \beta_1(\text{Na}^+ : \text{AN})$  plots

1: methanol; 2: water; 3: DMF; 4: DMA; 5: DMSO (—):  $\log \beta_1(\text{Na}^+ : \text{Hacac}) = \log \beta_1(\text{Na}^+ : \text{AN})$ .  $\beta_1$ : 1-1 complex formation constants (in  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$ ) of the sodium ion in Hacac with other solvents obtained in this work and those in AN reported in the literature<sup>20)</sup>.

Table 1 Overall complex formation constants ( $\beta_n/\text{mol}^{-n} \text{dm}^{3n}$ ) of the sodium ion in acetylacetone with other donor solvents at 298 K<sup>†</sup>

Complexing solvent	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
Acetonitrile	$0.5 \pm 0.03$ ( $0.4 \pm 0.02$ )		
Acetone	$1.1 \pm 0.01$ ( $1.5 \pm 0.09$ )	$0.7 \pm 0.03$	
Water	$2.1 \pm 0.1$	$14.2 \pm 0.1$	
Methanol	$2.1 \pm 0.08$		
Ethanol	$1.3 \pm 0.01$	$0.7 \pm 0.01$	
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	$9.5 \pm 0.2$ ( $8.9 \pm 0.2$ )	$20.4 \pm 1.5$ $17.2 \pm 1.3$	$48.4 \pm 2.7$ $32.9 \pm 2.5$
<i>N,N</i> -Dimethylacetamide	$13.9 \pm 0.5$ ( $13.1 \pm 0.3$ )	$49.1 \pm 5.4$ $61.3 \pm 3.8$	$156 \pm 14$ $137 \pm 10$
Dimethyl sulfoxide	$19.2 \pm 1.3$	$72.8 \pm 12.2$	$392 \pm 24$

<sup>†</sup> Values in parentheses were obtained in the solution of  $0.001 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaClO}_4$  with  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{Bu}_4\text{NClO}_4$  [see Eq. (4) in the text].

て, ナトリウムイオンに対する過塩素酸イオンの会合反応が, 添加した溶媒による錯生成反応と競合するようになったことを示している. 本研究に関連して, 伊豆津ら<sup>20)</sup>は既に, AN 中におけるナトリウムイオンを含む一価陽イオン-他溶媒間錯生成反応を, 一価陽イオン選択性ガラス電極を用いて詳細に研究している. Fig. 5 に, Hacac 中及び AN 中におけるナトリウムイオンの  $\beta_1$  値を比較した. Hacac 中の  $\beta_1$  値は AN 中の  $\beta_1$  値よりもかなり大きく, ここで基準溶媒として用いた Hacac の塩基性は, AN よりも弱いことを示している.

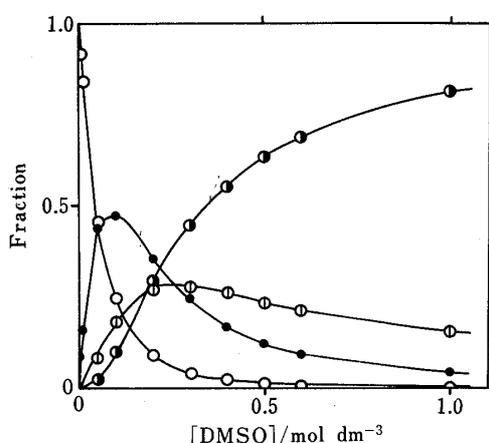


Fig. 6 Distribution of species of the sodium ion in mixtures of acetylacetone with a small amount of dimethyl sulfoxide

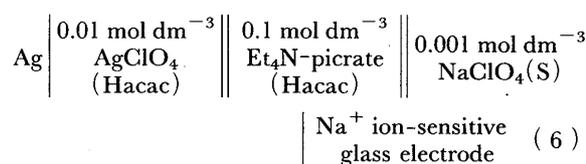
Ionic species  $\text{Na}^+(\text{DMSO})_n$ :  $\circ$ ,  $n=0$ ;  $\bullet$ ,  $n=1$ ;  $\odot$ ,  $n=2$ ;  $\ominus$ ,  $n=3$

ナトリウムイオンの錯生成定数が分かると, 混合溶媒中におけるイオンの存在種の分布を知ることができる.

Fig. 6 は, 一例として Hacac+DMSO 中におけるナトリウムイオン種の存在率を示したものである. Hacac に DMSO を少量加えると, ナトリウムイオンに対する DMSO の選択的溶媒和が速やかに起こることが分かる.

### 3.3 ナトリウムイオンの溶媒間移行ギブズ自由エネルギー

Hacac から他の溶媒 S (S は AN, AC, 水, MeOH, EtOH, DMF, DMA 及び DMSO) へのナトリウムイオンの移行エネルギーを求め, Table 2 に示した. これらの値は, 液間電位差を無視する仮定<sup>21)</sup>に基づき, セル(6)の起電力を測定して求めたものである.



ここでも, Table 2 に併記したように, 支持電解質として  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  を含む場合と含まない場合の検討を行ったが, ナトリウムイオンと過塩素酸イオンのイオン会合が移行エネルギーに与える影響はほとんど見られなかった.

さて, Table 2 の移行エネルギーから, ナトリウムイオンに対する溶媒和は,  $\text{Hacac} < \text{AN}$ ,  $\text{EtOH} < \text{AC}$ ,

Table 2 Potentiometric determination of standard molar Gibbs free energies of transfer ( $\Delta G_{tr}^\circ$ ) of the sodium ion from acetylacetone to other solvents (S) on the negligible liquid junction assumption

Solvent	$E/\text{mV}$	$\Delta E/\text{mV}$	$\Delta E(\text{corr.})/\text{mV}$	$\Delta G_{tr}^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta E^*/\text{mV}$	$\Delta E^*/\text{mV}$	$\Delta E^*(\text{corr.})/\text{mV}$	$\Delta G_{tr}^{\circ*}/\text{kJ mol}^{-1}$
Hacac	-293.8	0	0	0	-301.6	0	0	0
AN†	-277.9	15.9	14.5	1.4	-283.7	17.9	15.8	1.5
Acetone	-371.1	-77.3	-75.1	-7.3	-379.3	-77.7	-72.4	-7.0
Water	—	—	—	—	-508.3	-206.7	-213.0	-20.6
MeOH	-384.5	-90.7	-92.3	-8.9	-393.8	-92.2	-95.2	-9.2
EtOH	-336.1	-42.3	-41.0	-4.0	-342.2	-40.6	-38.6	-3.7
DMF	-597.9	-304.1	-305.4	-29.5	-601.0	-299.4	-302.8	-29.2
DMA	-637.8	-344.0	-345.8	-33.4	-639.6	-338.0	-342.2	-33.0
DMSO	-651.1	-357.3	-358.9	-34.6	-654.9	-353.3	-358.3	-34.6

$E$ : emf of the cell  $\text{Ag}/0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{AgClO}_4(\text{Hacac})//0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Et}_4\text{N-picrate}(\text{Hacac})//0.001 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaClO}_4(\text{S})/\text{Na}^+$  ion-sensitive glass electrode at 298 K.  $\Delta E: E(\text{S}) - E(\text{Hacac})$ .  $\Delta E(\text{corr.})$ : corrected for the activity of sodium ion by using the Debye-Hückel equation (ion-size parameter  $a=5 \times 10^{-10} \text{ m}$ ).  $\Delta G_{tr}^\circ: F\Delta E(\text{corr.})$ . \*: with  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{Bu}_4\text{NClO}_4$  in the sample solution of cell (with  $0.075 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$  and  $0.083 \text{ mol dm}^{-3} \text{NH}_3$  for  $\text{S}=\text{water}$ ). † The  $\Delta G_{tr}^\circ(\text{Na}^+:\text{Hacac} \rightarrow \text{AN})$  value obtained here seems to be over estimated; it was evaluated to be  $-3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  by polarography<sup>11)</sup>.

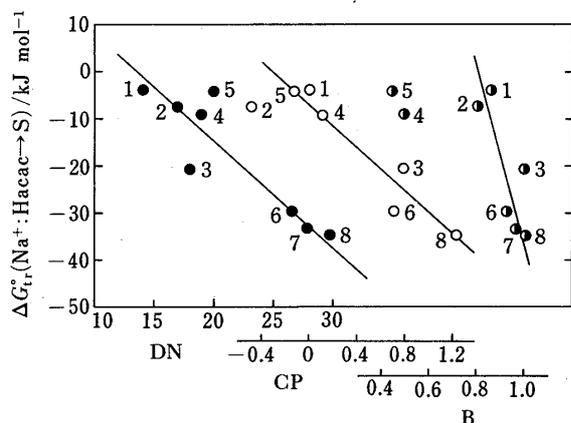


Fig. 7 Correlation between Gibbs free energies of transfer ( $\Delta G_{tr}^{\circ}$ ) of the sodium ion from acetylacetone to other solvents (S) and solvent basicity

Solvents S: 1, AN; 2, acetone; 3, water; 4, methanol; 5, ethanol; 6, DMF; 7, DMA; 8, DMSO. Solvent basicity: ●, donor number<sup>19)</sup> (DN); ○, coordination power<sup>22)</sup> (CP); ●, cation-solvating tendency<sup>23)</sup> (B)

MeOH < 水 < DMF < DMA, DMSO の順に強くなること分かる。この順序は、先に示したように、溶媒の塩基性と共錯生成反応が強くなる順序と基本的に一致している。関連して、Fig. 7 に、移行エネルギーと溶媒の塩基性尺度の相関を示した。取り上げた尺度は、Gutmann の DN 値、宗像ら<sup>22)</sup> の CP 値 (coordination power), 及び Swain ら<sup>23)</sup> の B 値 (cation-solvating tendency) である。DN 値との相関<sup>24)</sup>などによく知られた事実であるが、溶媒の塩基性が増すと共に、移行エネルギーはほぼ直線的に減少している。DN 値との相関直線から Hacac の DN 値を推定すると、およそ 13 であった。Fig. 8 は、ここで求めた Hacac を基準とする移行エネルギーを、水を基準とする文献値<sup>1)25)</sup>などと比較したものである。異なる仮定に基づいて求めた移行エネルギー値は比較的良好に一致しており、ナトリウムイオン選択性ガラス電極は、同一溶媒中のみならず、溶媒間移行に伴うナトリウムイオンの活量変化に対してもよく応答している<sup>20)</sup>ことが分かる。

### 3.4 ナトリウムイオンの錯生成反応と溶媒間移行

ナトリウムイオンの錯生成と溶媒間移行は、いずれも、溶媒の塩基性と密接に関連していることをみてきたが、Fig. 9 に示したように、移行エネルギーと錯生成定数の対数値の間には良好な直線関係が見いだされる。錯生成反応の自由エネルギー変化を溶媒間移行の自由エ

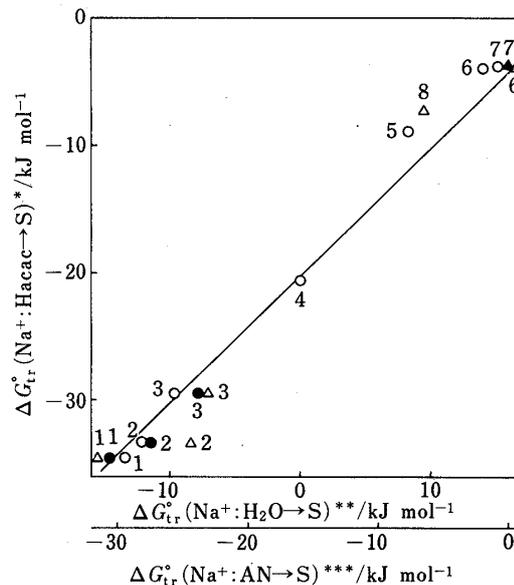


Fig. 8 Comparison of Gibbs free energies of transfer ( $\Delta G_{tr}^{\circ}$ ) of the sodium ion obtained in this work with those reported in the literature

\*: this work (by potentiometry using a Na<sup>+</sup> ion-sensitive glass electrode on the negligible liquid junction assumption). \*\*: (○) references 1 and 25 (based on the tetraphenylarsonium tetraphenylborate assumption). \*\*\*: (△) this work (by dc polarography on the negligible liquid junction assumption); (●) this work (by dc polarography on the ferrocene/ferrocinium assumption). Solvents S: 1, DMSO; 2, DMA; 3, DMF; 4, water; 5, methanol; 6, ethanol; 7, AN; 8, acetone. Slope=1

ルギー変化に定量的に関係づけたモデルとして、イオンの溶媒和に関する Cox ら<sup>26)</sup> の配位モデルは興味深い。このモデルでは、イオンの溶媒和エネルギーの溶媒による相違、すなわちイオンの移行エネルギーは、第一溶媒和圈内におけるイオン-溶媒分子間相互作用のエネルギー差、すなわちイオン-溶媒間錯生成反応のエネルギー差のみに由来するものとみなされ、イオンと第一溶媒和圏外にある溶媒分子との相互作用や溶媒の構造的な影響は無視してよいものとする。そのとき、移行エネルギーは次式で与えられる。

$$\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{Na}^+ : \text{Hacac} \rightarrow \text{S}) = -RT \ln \beta_n' \quad (7)$$

ただし、 $\beta_n'$  は、溶媒 S の濃度を体積分率で表したときの錯生成定数である。この値は、Hacac の体積分率を 1 とし、Hacac と S の混合が理想的であると仮定すれば、先に求めた  $\beta_n$  ( $\text{mol}^{-n} \text{dm}^{3n}$ ) と S の密度  $\rho$  ( $\text{g cm}^{-3}$ ) 及びモル質量  $M$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) から計算することが

Table 3 Observed and calculated values of Gibbs free energies of transfer ( $\Delta G_{tr}^{\circ}$ ) of the sodium ion from acetylacetone to other solvents (S) at 298 K

Solvent	$n$	$\beta_n / \text{mol}^{-n} \text{dm}^{3n}$	$\beta_n'$	$\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{calc.}) / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{obs.}) / \text{kJ mol}^{-1}$
AN	1	0.5	$1.0 \times 10$	-5.7	-3.8*
Acetone	2	0.7	$1.2 \times 10^2$	-11.9	-7.3
Water	2	$1.4 \times 10$	$4.3 \times 10^4$	-26.5	-20.6
MeOH	1	2.1	$5.1 \times 10$	-9.7	-8.9
EtOH	2	0.7	$1.9 \times 10^2$	-13.0	-4.0
DMF	3	$4.8 \times 10$	$1.1 \times 10^5$	-28.6	-29.5
DMA	3	$1.6 \times 10^2$	$1.9 \times 10^5$	-30.2	-33.4
DMSO	3	$3.9 \times 10^2$	$1.1 \times 10^6$	-34.4	-34.6

$n$ : maximum coordination number.  $\beta_n$  and  $\beta_n'$ : overall complex formation constants of  $\text{Na}^+$  ion in Hacac with S. The concentration of S is expressed in  $\text{mol dm}^{-3}$  for  $\beta_n$  and in volume fraction for  $\beta_n'$ .  $\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{calc.})$ : calculated values on the coordination model;  $\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{calc.}) = -RT \ln \beta_n'$ .  $\Delta G_{tr}^{\circ}(\text{obs.})$ : observed values by potentiometry. \*: observed value by polarography.

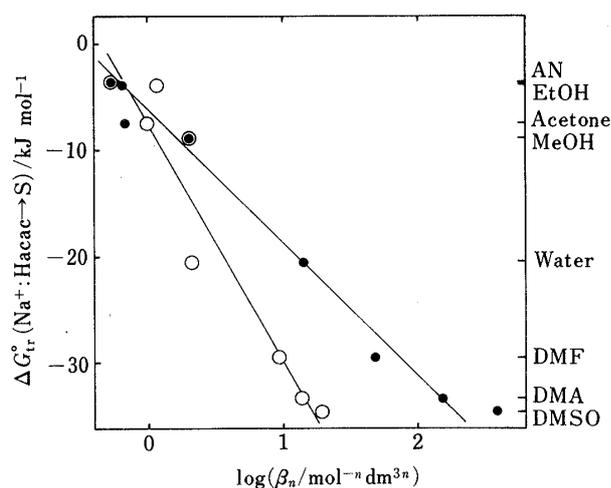


Fig. 9 Correlation between Gibbs free energies of transfer ( $\Delta G_{tr}^{\circ}$ ) of the sodium ion from acetylacetone (Hacac) to other solvents (S) and complex formation constants ( $\beta_n$ ) of the sodium ion in Hacac with S

$\beta_n$ : ○  $n = 1$ ; ●  $n =$  maximum coordination number ( $n = 1$  for AN and MeOH,  $n = 2$  for acetone, water and EtOH, and  $n = 3$  for DMF, DMA and DMSO).

できる。

$$\beta_n' = \beta_n \{1000\rho(S)/M(S)\}^n \quad (8)$$

Table 3 に, ナトリウムイオンの移行エネルギーを配位モデルに基づいて計算し, 実測値と比較したが, 全体として両者はよく一致している。配位モデルで仮定されているとおり, 第一溶媒と圈内におけるナトリウムイオンと溶媒分子との相互作用の違いが, 移行エネルギーの

決定に支配的な役割を演じていると言えるであろう。ただし, EtOH 中では計算値と実測値に大きなずれがみられ, 又 AN 及び AC 中のずれも比較的大きくなっている。その理由として, これらの系では錯生成定数がかなり小さく, その正確な見積もりが困難であること, 又これらの溶媒中でガラス電極が必ずしもネルンスト式に従った応答をしないため, 移行エネルギーの実測値にも誤差が含まれることなどの要因が考えられる。

## 文 献

- 1) Y. Marcus: "Ion Solvation", Ch. 6 (1985), (J. Wiley & Sons, Chichester).
- 2) Y. Marcus: "Ion Solvation", Ch. 7 (1985), (J. Wiley & Sons, Chichester).
- 3) 藤永太一郎, 岡崎 敏, 坂本一光, 増田 薫, 李 興洛: 分析化学, **29**, T24 (1980).
- 4) I. Sakamoto, K. Masuda, S. Okazaki, T. Fujinaga: *Electrochim. Acta*, **26**, 197 (1981).
- 5) I. Sakamoto, K. Masuda, S. Okazaki, T. Fujinaga: *Bunseki Kagaku*, **31**, E49 (1982).
- 6) 坂本一光, 岡崎 敏: 電気化学, **51**, 117 (1983).
- 7) I. Sakamoto, S. Okazaki: *Denki Kagaku*, **55**, 940 (1987).
- 8) I. Sakamoto, K. Sogabe, S. Imawaka, K. Sato, S. Hashimoto, M. Munechika, S. Okazaki: *Denki Kagaku*, **57**, 920 (1989).
- 9) I. Sakamoto, K. Sogabe, S. Hashimoto, I. Moriwaki, S. Okazaki: *Denki Kagaku*, **57**, 434 (1989).
- 10) I. Sakamoto, S. Okazaki, K. Sogabe, K. Sato, S. Hashimoto, M. Munechika: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, in press.
- 11) I. Sakamoto, S. Okazaki: *Denki Kagaku*, **55**, 942 (1987).
- 12) I. Sakamoto, I. Moriwaki, M. Munechika, S. Okazaki: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **246**, 207 (1988).

- 13) I. Sakamoto, N. Yamane, K. Sogabe, S. Okazaki : *Denki Kagaku*, **57**, 253 (1989).
- 14) T. Fujinaga, I. Sakamoto : *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **67**, 201 (1976); **73**, 235 (1976); **85**, 185 (1977).
- 15) I. Sakamoto, A. Ito, S. Okazaki : *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **262**, 105 (1989).
- 16) H. B. Herman : "Electrochemistry: Calculations, Simulation, and Instrumentation", Edited by J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., H. C. MacDonald, Jr., Ch. 3 (1972), (Marcell Dekker, New York).
- 17) 伊豆津公佑 : イオン電極研究, 第4号, 6 (1988).
- 18) K. Izutsu, T. Nakamura, T. Kitano, C. Hiasawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 783 (1978); K. Izutsu, T. Nakamura, I. Takeuchi, N. Karasawa : *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **144**, 391 (1983); K. Izutsu, T. Nakamura, N. Gozawa : *ibid.*, **178**, 165 (1984); K. Izutsu, T. Nakamura, N. Gozawa : *ibid.*, **178**, 171 (1984); K. Izutsu, N. Gozawa : *ibid.*, **171**, 373 (1984).
- 19) V. Gutmann, E. Wyehera : *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 257 (1966); V. Gutmann : "Coordination Chemistry in Non-aqueous Solutions", p. 19 (1968), (Springer-Verlag, Wien).
- 20) K. Izutsu, T. Nakamura, K. Iwata : *Anal. Chim. Acta*, **117**, 329 (1980); K. Izutsu, T. Nomura, T. Nakamura, H. Kazama, S. Nakajima : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1657 (1974).
- 21) R. Alexander, A. J. Parker, J. H. Sharp, W. E. Waghorne : *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 1148 (1972).
- 22) M. Munakata, S. Kitagawa, M. Miyajima : *Inorg. Chem.*, **24**, 1638 (1985).
- 23) C. G. Swain, M. S. Swain, A. L. Powell, S. Alunni : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 502 (1983).
- 24) V. Gutmann : "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", p. 107 (1978), (Plenum Press, New York).
- 25) B. G. Cox, G. R. Hedwig, A. J. Parker, D. W. Watts : *Aust. J. Chem.*, **27**, 477 (1974).
- 26) B. G. Cox, A. J. Parker, W. E. Waghorne : *J. Phys. Chem.*, **78**, 1731 (1974).

☆

#### Sodium ion-solvent complexing and ion transfer between solvents

(Ion-solvent interactions in acetylacetone VIII). Ikko SAKAMOTO\* and Satoshi OKAZAKI\*\* (\*Department of Chemistry, Faculty of Education, Shimane University, 1060, Nishikawatsucho, Matsue-shi, Shimane 690; \*\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyoto University, Kitashirakawa-oiwakecho, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606)

The complex formation constants of sodium ion in acetylacetone (2,4-pentanedione, Hacac) with other solvents have been determined at 298 K by potentiometry using a sodium ion-sensitive glass electrode. The complexing solvents used were acetonitrile (AN), acetone (AC), water, methanol (MeOH), ethanol (EtOH), *N,N*-dimethylformamide (DMF), *N,N*-dimethylacetamide (DMA) and dimethyl sulfoxide (DMSO). The Gibbs free energies of transfer of sodium ion from Hacac to these solvents have also been determined assuming the liquid junction potential as negligible. The stability of sodium ion increases, in general, with solvent basicity in the following order : Hacac < AN, EtOH < AC, MeOH < water < DMF < DMA, DMSO. As for complex forming, only one solvent molecule of AN and MeOH solvated the sodium ion in Hacac. Mono- and di-solvated sodium ions were formed for AC, water and EtOH. Tri-solvated species were also detected for DMF, DMA and DMSO. In general, the degree of complexing of the sodium ion increases with solvent basicity. The quantitative correlation between the sodium ion-solvent complexing and the ion transfer is discussed on the basis of the coordination model of ionic solvation.

(Received January 8, 1990)

#### Keyword phrases

complexing of sodium ion in acetylacetone with other solvents; Gibbs free energies of transfer of sodium ion from acetylacetone; ion-solvent interactions in acetylacetone.