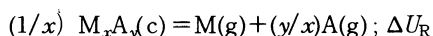


Homolytic な格子エネルギー — 脂肪族カルボン酸塩に見るその規則性 —

ここでいう homolytic な格子エネルギー (ΔU_R) とは、イオン結晶 $M_x A_y(c)$ の $(1/x)$ モルが 298.15K で等温的に金属原子気体 $M(g)$ とラジカル気体 $A(g)$ に分解する過程の内部エネルギー変化を云います。



ΔU_R は上式の各化学種の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ を用いて次式で算出できます。

$$\begin{aligned} \Delta U_R = & \Delta_f H^\circ(M, g) + (y/x) \Delta_f H^\circ(A, g) \\ & - (1/x) \Delta_f H^\circ(M_x A_y, c) \\ & - [(x+y)/x] RT \cdots \cdots (1) \end{aligned}$$

ここで扱うイオン結晶はギ酸 ($HCOOH$)、酢酸 (CH_3COOH)、蓚酸 ($HOOC-COOH$) およびグリコール酸 ($HOCH_2COOH$) の金属塩で、主として、代表的な熱力学データ集の一つである NBS Technical Note 270-3~8 からデータを集めて解析しました。カルボキシルラジカルの

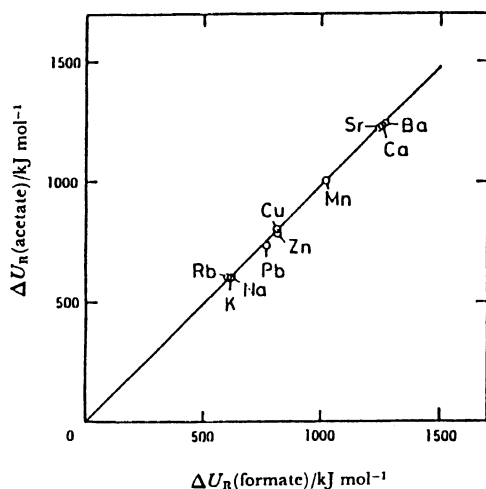


Fig. 1 $\Delta U_R(\text{acetate})$ vs. $\Delta U_R(\text{formate})$ plot. For the definition of ΔU_R , see the text. The straight line is expressed with the equation: $\Delta U_R(\text{acetate}) = 0.9818 \Delta U_R(\text{formate})$.

うち、ホルミル (HCO_2) とアセチル (CH_3CO_2) については気体の標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(A, g)$ がわかっていますので、式 (1) で ΔU_R を計算し、ギ酸塩の ΔU_R に対して酢酸塩の ΔU_R をプロットしたのが図 1 です。両者は原点を通り勾配がほぼ 1 のきれいな直線関係を示します。

蓚酸塩とグリコール酸塩については、ラジカルの $\Delta_f H^\circ(g)$ の値がわかっていないので ΔU_R は算出できません。しかし、式 (1) で $(y/x) \Delta_f H^\circ(A, g)$ を左辺に移項して得られる $[\Delta U_R - (y/x) \Delta_f H^\circ(A, g)]$ は算出可能で、これをギ酸塩の ΔU_R に対してプロットした図が図 2 (蓚酸塩) と図 3 (グリコール酸塩) です。図 2、図 3 とも、2 価金属塩のプロットは勾配がほぼ 1

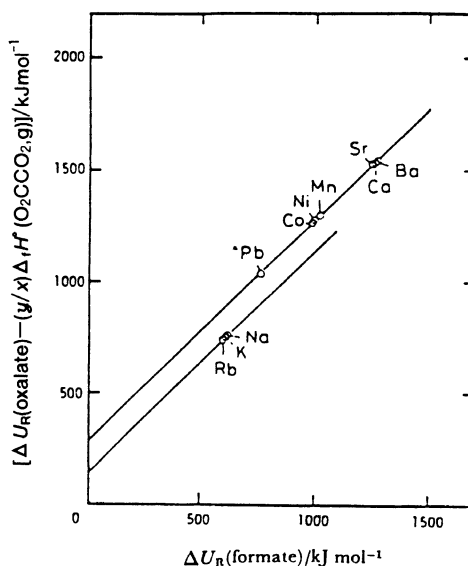


Fig. 2 $[\Delta U_R(\text{oxalate}) - (y/x) \Delta_f H^\circ(O_2CCO_2, g)]$ vs. $\Delta U_R(\text{formate})$ plot. (y/x) is equal to $\frac{1}{2}$ and 1 for mono- and divalent metals, respectively. The straight lines are expressed with the equation: $[\Delta U_R(\text{oxalate}) - (y/x) \Delta_f H^\circ(O_2CCO_2, g)] = 0.9965 \Delta U_R(\text{formate}) + 282(y/x)$.

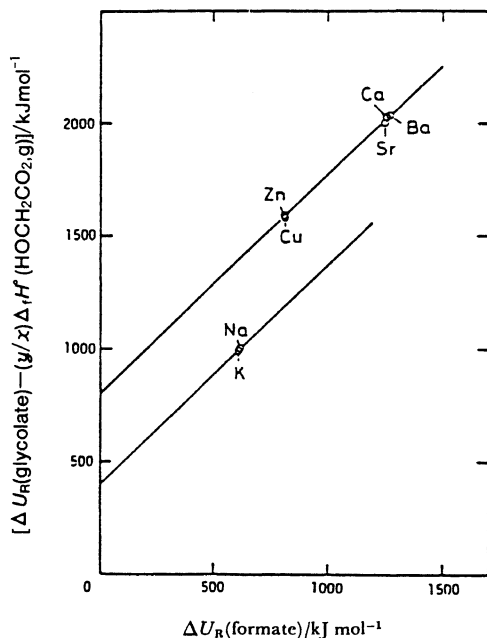


Fig. 3 $[\Delta U_R(\text{glycolate}) - (y/x)\Delta_f H^\circ(\text{HOCH}_2\text{CO}_2, \text{g})]$ vs. $\Delta U_R(\text{formate})$ plot. (y/x) is equal to 1 and 2 for mono- and divalent metals, respectively. The straight lines are expressed with the equation: $[\Delta U_R(\text{glycolate}) - (y/x)\Delta_f H^\circ(\text{HOCH}_2\text{CO}_2, \text{g})] = 0.9728 \Delta U_R(\text{formate}) + 399(y/x)$.

の直線関係を示し、1価金属塩のプロットは2価金属塩の直線に平行で、切片が $\frac{1}{2}$ の大きさの直線上にあります。

蓚酸塩では (y/x) の値は1価金属塩で $\frac{1}{2}$ 、2価金属塩で1ですから、2価金属塩の直線の切片の値を蓚酸バイラジカル $(\cdot\text{O}_2\text{CCO}_2\cdot)$ の $-\Delta_f H^\circ(\text{g})$ に等しいとすると、蓚酸塩とギ酸塩の ΔU_R の間にも、原点を通り勾配ほぼ1の直線関係が成り立つことになります。こうして推定した $\Delta_f H^\circ(\cdot\text{O}_2\text{CCO}_2\cdot, \text{g})$ の値、 -279 kJmol^{-1} の妥当性をチェックする為に、この値を用いて蓚酸の2本のO-H結合の平均結合解離エネルギー $\bar{D}(\text{O-H})$ を求めて見ます。 $\bar{D}(\text{O-H})$ は反応： $(\frac{1}{2})\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}(\text{g}) = (\frac{1}{2})\text{O}_2\text{CCO}_2(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$ の内部エネルギー変化に等しく、各化学種の

$\Delta_f H^\circ(\text{g})$ を用いてこれを算出すると、 $\bar{D}(\text{O-H}) = 443 \text{ kJmol}^{-1}$ となります。一方、ギ酸と酢酸についても、反応： $\text{RCOOH}(\text{g}) = \text{RCOO}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$)、の内部エネルギー変化としてO-H結合解離エネルギー $D(\text{O-H})$ を求めると、 $D(\text{O-H})$ は 443 kJmol^{-1} (ギ酸)、 440 kJmol^{-1} (酢酸)となり、蓚酸の $\bar{D}(\text{O-H})$ とよく一致します。こうして、蓚酸塩とギ酸塩の ΔU_R の間に、原点を通り勾配がほぼ1の直線関係の成立が推定されます。

グリコール酸塩の場合には、ギ酸塩との間で ΔU_R に関して原点を通り、勾配がほぼ1の直線関係が成り立つとすると、グリコール酸のカルボキシル基のO-H結合解離エネルギーが 400 kJmol^{-1} となり、他のカルボン酸のそれとは 40 kJmol^{-1} もの差を示すことになります。

ここで各カルボン酸塩の結晶構造を調べて見ますと、ギ酸塩、酢酸塩、蓚酸塩では、すべてカルボキシルのO原子が最大限に金属に配位する構造をとっています。グリコール酸塩はCu(II)塩しかデータがありませんが、カルボキシルのO原子だけでなく、水酸基のO原子も金属原子に配位し、更に、水酸基のH原子は隣接アニオンのカルボキシルのO原子との間に、原子間距離から判断してかなり強い水素結合をしています。式(1)の過程にはこれらの相互作用の解消の寄与も含まれており、特に (y/x) に比例する大きさをもつ ΔU_R への寄与としては、①分子間水素結合の開裂、②水酸基のO原子の金属原子への配位の解消に伴うアニオンのOH部分の電子構造、分子構造の再編成が含まれます。上記の 40 kJmol^{-1} の差はこれらの寄与の和として定量的に説明可能な大きさであり、グリコール酸塩の ΔU_R は原点を通る直線関係を示さないと推測されます。

参考論文

M. Sakiyama and S. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 1174 (1984).