水-DMF 混合溶媒中の電解質の沈降電位測定によるアルカリ金属イオン、ハロゲン化物イオンおよびテトラフェニルイオンの挙動

平川 廣満*, Alfredo MAESTRE^a

Behavior of Alkali-metal, Halide and Tetraphenyl Ions by Sedimentation Potential Measurement of Electrolytes in Water-Dimethylformamide Mixtures

Hiromitsu HIRAKAWA* and Alfredo MAESTRE^a

鹿児島大学工学部 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-40)

Kagoshima University, Faculty of Engineering (1-21-40 Kagoshimashi 890-0065, Japan)

^aUniversidad de Sevilla, Facultad de Quimica (41012 Sevilla, Spain)

Received August 11, 1998; Accepted October 21, 1998

The sedimentation potential(SP) of 10 kinds of electrolytes in Water-Dimethylformamide mixtures are measured as a function of DMF composition. By combining SP obtained and law of additivity on ionic partial molar volume, limiting partial molar volumes of the electrolytes are divided into cationic and anionic parts at each DMF composition. As the result, ionic partial molar volume of Na^+ and K^+ ions except Na^+ ion obtained from NaPh_4B shows an increase tendency with concentration of DMF in between 15 % ~ 45 %. In this case, the change of ionic partial molar volume of K^+ ion is bigger than those of Na^+ ion. On the contrary, ionic partial molar volume of Cl^- and Br^- ions except Cl^- ion obtained from Ph_4PCl shows a decrease tendency with concentration of DMF in the same region. Ionic partial molar volume of Br^- ion having alkyl group shows a big change among them. Ionic partial molar volume of Ph_4P^+ and Ph_4B^- ions shows opposite change. From above fact, we discuss on the basis of ion-water, ion-DMF and ion-ion interactions.

Key Words : Sedimentation Potential, Ionic Partial Molar Volume, Hydrophobic Interaction, Hydration

1 緒 言

生体の細胞の大部分は水で占められ、それに続くのはタンパク質である。タンパク質は生理活性物質の酵素などと共に、生体を維持するうえできわめて重要な役割を担っている。タンパク質は非常に多くのアミノ酸分子が縮合して出来た高分子化合物であり、その基本単位はアミノ酸とアミノ酸を結ぶアミド結合である。近年、タンパク質の生命現象を分子レベルで明らかにするため、このアミド結合に着目し、アミド基を持つ有機溶媒と水との混合溶液についての特性研究が盛んに行われている¹⁻⁶⁾。最近、水とDimethylformamide (DMF) との混合溶媒中における10種類の電解質の部分モル容積を測定し、DMFと部分モル容積の変化からDMFと電解質との相互作用を明らかにする試みがなされている⁷⁾。それによれば、電解質の部分モル容積はDMFの濃度に依存し、特に疎水基を持つ電解質の部分モル容積は、DMFの濃度が小さい領域で最大値、最小値を示し、疎水基とDMF分子との相互作用を暗示させる結果が示されている。しかし、電解質を構成する陽、陰イオンとDMFおよび水との相互作

用を議論するには至っていない。

本報告ではPaneda⁷⁾らが電解質の部分モル容積を測定するのに用いた10種類の電解質の沈降電位を測定し、沈降電位を用いて、電解質の部分モル容積を陽、陰イオン単独の部分モル容積に分割した。得られた陽、陰イオンの部分モル容積のDMFに対する変化からDMF分子および水分子と各イオンとの相互作用について議論、検討を加えている。

2 試薬と実験方法

2.1 試薬及び混合溶液

6種類のハロゲン化物、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 NaBr 、 KBr 及び KI と、2種類のアルキルアンモニウム塩、 Me_4NBr と Bu_4NBr は、それぞれ和光純薬(株)の特級試薬を使用した。また、2種類のテトラフェニル塩、 NaPh_4B と Ph_4PCl は、(株)同仁化研の試験研究用を用いた。これらを溶かす混合溶媒の調製は次の通りである。地下水を純水装置(岩城ガラス、STLL-2)とイオン交換樹脂(オルガノ、MA-O型)を用いて精製し、得られた5 MΩ/cm以上の精製水と市販の

Dimethylformamide (DMF) (和光純薬株の特級) をそのまま混合して、全体に占める DMF の重量パーセントが 7.5 %, 15 %, 30 % および 45 % の 4 種類の水-DMF 混合溶液を用意した。これらの混合溶液に、上記の 10 種類の電解質をそれぞれ溶かし、電解質の濃度が 0.1 mol/kg (以降 M と記す) あるいは 0.05 M の母溶液を調製した。

2.2 沈降電位測定

水-DMF 混合溶液中の電解質の沈降電位は著者等が開発した沈降電位測定装置を用いて測定を行った⁸⁾。電解質溶液を測定容器に注入し、これを動電型加振器により、振動周波数 500 Hz、加速度 5.0 G で振動させ、溶液中に生ずる微小な沈降電位はロックインアンプ (NF 回路株, 5600A) と FFT (小野測器株, CF-4220) を用いて測定した⁸⁾。この場合、発生する沈降電位が振動させる周波数の信号と同位相のときを正の電位、位相が 180° ずれるときを負の電位とした。沈降電位は、溶液の濃度をそれぞれ母液の濃度から 0.001 M に近い濃度まで希釈したときの収束値を沈降電位とした。この測定装置の測定精度は $\pm 0.01 \mu\text{V}$ である。なお、沈降電位の測定は室温 25 °C で行った。

2.3 輸率および部分モル容積の測定

水-DMF 混合溶液中に電解質を溶かしたときの陽、陰イオンの各 DMF の濃度に対する輸率は、著者の一人 (Maestre) により、電導度計 (Beckman model RC-18A) を使用し、当量伝導度 Λ (Scm^2/mol) を求め、導出した⁹⁾。同様に、各混合溶液中での電解質の部分モル容積は、濃度計 (A. Paar model DMA60 / 602) を用いて各 DMF の濃度における密度 ρ を求め、これを電解質の部分モル容積を表す理論式に代入して求めた⁹⁾。このとき得られた混合溶液の各 DMF の濃度における密度 ρ は 0.985 ~ 1.004 (g/cm^3) の範囲内であった。得られた各 DMF の濃度における輸率と電解質の部分モル容積は Table 1 に沈降電位の値と一緒に示している。

3 イオンの部分モル容積

水-DMF 混合溶液中でのイオンの挙動を解明する一つの手法として単独イオンの部分モル容積を明らかにする研究が行われている⁹⁻¹¹⁾。陽、陰イオンの部分モル容積に関する沈降電位の理論式は次のように表される⁹⁻¹¹⁾。

$$SP = ad / 10^7 F [t_+(m_+ - V_+^\infty \rho) - t_-(m_- - V_-^\infty \rho)] (V) \quad (1)$$

ここで、 SP は電解質の沈降電位と呼ばれる物理量であり、 t_+ , t_- は陽、陰イオンの輸率、 m_+ , m_- は陽、陰イオンの分子量、 V_+^∞ (cm^3/mol), V_-^∞ (cm^3/mol) は無限希釈領域での陽、陰イオンの部分モル容積を示す。 ρ (g/cm^3) は、水-DMF 混合溶液の密度である。また、右項の $ad / 10^7 F$ は沈降係数と呼ばれ、 a は電解質溶液に作用する加速度 ($5 \text{ G} = 5 \times 980 \text{ cm}/\text{s}^2$)、 d は測定容器の白金電極間距離 (2.95 cm)、 F はファラデーの電気化学当量 (96,500 C) で、これがイオンの電気を表す。上記の値を $ad / 10^7 F$ に代入して求めると、 $ad / 10^7 F = 1.473 \times 10^{-8}$ (V) となる。

さらに、加成性の法則により、電解質の部分モル容積 (V_2^∞) は、陽、陰イオンの部分モル容積の和として表されるので、次式が成り立つ⁹⁻¹¹⁾。

$$V_2^\infty = V_+^\infty + V_-^\infty \quad (\text{cm}^3/\text{mol}) \quad (2)$$

(1)式より、陽、陰イオンの部分モル容積を導出するには、水-DMF 混合溶液中での電解質の沈降電位 SP および密度 ρ 、陽、陰イオンの輸率 t_+ , t_- 、分子量 m_+ , m_- が明らかでなければならない。その中で、輸率、 ρ (g/cm^3) の値は 2.3 節で既に求められている。同様に、(2)式の左項に示される電解質の部分モル容積 V_2^∞ についても既に求めた。これらの実測値を両式に代入すれば、(1), (2)式は陽、陰イオンの部分モル容積に関する差と和の式で表される。しかし、この両式の連立方程式を解いて陽、陰イオンの部分モル容積を求めるには、どうしても(1)式で示される電解質の沈降電位 SP の実測値が必要となる。このため、本研究では、水-DMF 混合溶液中に占める DMF の濃度を 7.5 % ~ 45 % まで変化させたときの電解質の沈降電位を測定した。

4 沈降電位の測定および考察

測定する電解質はハロゲン化物 6 種類、テトラフェニル塩 2 種類およびテトラアルキルアンモニウム塩 2 種類、計 10 種類である。水-DMF 混合溶液中に占める DMF の濃度を 7.5 % から 45 % まで変化させたとき、10 種類の電解質の濃度を無限希釈に近い溶液まで希釈したときの沈降電位の収束値を測定した。その結果、電解質の沈降電位は、正の電位を発生するグループと負の電位を発生する二つのグループに分かれた。このため、正の電位を発生するグループを Fig. 1 に、負の電位を発生するグループを Fig. 2 に示す。この場合、沈降電位の測定精度は $\pm 0.01 \mu\text{V}$ である。これは、3 章で述べた電解質の部分モル容積をイオン分割する場合、イオンのモル容積の精度は $\pm 0.58 \text{ cm}^3/\text{mol}$ に相当する¹⁰⁾。Fig. 1 に示すように、正の電位を発生する電解質は 10 種類中、3 種類であった。一般に、沈降電位は陽イオンの見かけ上の分子量が、陰イオンの見かけ上の分子量より大きいと正の電位、逆の場合は負の電位を発生する¹¹⁾。NaCl の場合はこの原理に当てはまらない¹¹⁾が、発生電位が非常に小さいこと、雑音の影響等により今回は正の電位を示した。疎水基を持つ NaPh₄B についても、同様に沈降電位の発生原理に合致しない。これ

Fig. 1 Sedimentation potential of electrolytes with DMF composition.

Fig. 2 Sedimentation potential of electrolytes with DMF composition.

は、陰イオンの部分モル容積が非常に大きいこと、陰イオンの輸率が陽イオンの輸率よりかなり小さいこと及び Ph_4B^- が疎水基であること等の理由により正の電位を発生したと考えられる¹¹⁾。また、 NaPh_4B の沈降電位は、 NaCl と KCl の沈降電位に比べ変化は大きい。しかも、沈降電位が DMF の増加とともに減少傾向を示す。これは、上記で述べた疎水基の特徴に加えて、DMF の濃度の増加とともに、 Ph_4B^- イオンは DMF 分子と強い相互作用を示し、陰イオンの見かけ上の分子量が小さくなったと考えられる。一方、Fig. 2 に示すように、7 種類の電解質が負の電位を示した。この中で 4 種類のハロゲン化物は、先に述べた沈降電位の発生原理に合致している。しかし、疎水基を持つテトラフェニル塩とテトラアルキルアンモニウム塩の沈降電位は負の電位が観測された。これら 3 種類の塩は、上記の NaPh_4B の沈降電位について説明したことと同じ理由によると考えられる¹¹⁾。また、Fig. 2 に示すように、KI の沈降電位は他の電解質に比べてやや大きな変化をしているようである。

5 イオンの部分モル容積および考察

4 章で得られた電解質の各 DMF の濃度に対する沈降電位を(1)式に代入し、3 章で述べた要領に従い陽、陰イオンの部分モル容積を求めた。その結果を Table 1 に示す。Table 1 に示した単独イオンの部分モル容積の中から、比較的数据の数が揃っており、議論できると考えられる 5 種類のイオン、 Cl^- イオン、 Br^- イオン、 Na^+ イオン、 K^+ イオンおよびテトラフェニルイオンの部分モル容積を選び、それぞれの単独イオンの挙動について下記に検討する。

5.1 フェニル基をもつイオンの部分モル容積

DMF の濃度に対する Ph_4B^- と Ph_4P^+ イオンの部分モル容積の変化を Fig. 3 に示す。Fig. 3 に示すように、 Na^+ イオンと Cl^- イオンを対イオンとするイオンの部分モル容積はほぼ正反対の変化を示している。即ち、 Ph_4P^+ イオンの部分モル容積は DMF の濃度が 15 % を境に、それ以降は緩やかな減少傾向を示す。しかし、 Ph_4B^- イオンの部分モル容積に大きな変化は見られない。これに対し、 Ph_4B^- イオンの場合は 15 % を境に、それ以降は増加傾向を示す。以上のこ

とから、 Ph_4P^+ イオンは DMF 分子より水分子と相互作用をしていると考えられる。これに対して、 Ph_4B^- イオンは水の濃度が高い領域では Ph_4P^+ イオンと同様、水分子と水和しているが、DMF の濃度が 15 % を境に DMF 分子と相互作用を示し、それ以降はその相互作用は強めていくのではないかと推測される。

5.2 ナトリウムイオン (Na^+) の部分モル容積

DMF の濃度に対する Na^+ イオンの部分モル容積の変化を Fig. 4 に示す。Fig. 4 に示すように、ハロゲン化物イオンを対イオンとする Na^+ イオンの部分モル容積は DMF の濃度と共に緩やかな増加傾向を示す。このことより、 Na^+ イオンは DMF 分子より水分子との相互作用がかなり強いのではないかと考えられる。これに対して、疎水基を持つ Ph_4B^- イオンを対イオンとする Na^+ イオンの部分モル容積は DMF の濃度が 7.5 % ~ 15 % の範囲で急激な変化を示し、それ以降は緩やか増加傾向に転ずる。水の濃度が高い領域では Na^+ イオンは水分子と強く正の水和している。DMF の濃度が高くなるに従い、対イオンの Ph_4B^- イオンは徐々に DMF 分子との疎水性相互作用を強めていくので、これが Na^+ イオンと水分子との正の水和に影響を及ぼしてしていると考えられる。

5.3 カリウムイオン (K^+) の部分モル容積

DMF の濃度に対する K^+ イオンの部分モル容積の変化を Fig. 5 に示す。Fig. 5 に示すように、ハロゲン化物イオンを対イオンとする K^+ イオンの部分モル容積は、DMF の濃度が 7.5 % から 15 % の範囲で急激に減少し、それ以降は増加傾向を示している。このことより、水の濃度が高い領域では K^+ イオンは水分子と水和していると考えられる。DMF の濃度が 15 % を境に DMF イオンは徐々に水分子に置き換わり、DMF 分子との相互作用を強めていくのではないかと推測される。また、 K^+ イオンの部分モル容積はハロゲン化物イオンの見かけ上の分子量が小さい程、小さくなっている。これは、ハロゲン化物イオンの見かけ上の分子量が小さい程、 K^+ イオンに与えるクーロン力の影響が大きいと考えられる。

5.4 塩化物イオン (Cl^-) の部分モル容積

DMF の濃度に対する Cl^- イオンの部分モル容積の変化を Fig. 6 に示す。Fig. 6 に示すように、アルカリ金属イオンを対イオンとする Cl^- イオンの部分モル容積は、DMF の濃度が 15 % を境に、DMF の濃度と共に緩やかな減少傾向を示す。しかし、 Cl^- イオンの部分モル容積に大きな差は見られない。このことから、 Cl^- イオンは DMF 分子より水分子と水和していると考えられる。これに対し、 Ph_4P^+ イオンを対イオンとする Cl^- イオンの部分モル容積は急激に減少し、DMF の濃度が 15 % を境に、それ以降はあまり変化は示さない。この Cl^- イオンについても上記と同様、水分子と相互作用を行うと考えられる。また、5.1 で説明したように、DMF の濃度が 15 % を境に Ph_4P^+ イオンは DMF 分子と疎水相互作用を行うので、これが、 Cl^- イオンに影響を及ぼしたと考えられる。

5.5 臭化物イオン (Br^-) の部分モル容積

DMF の濃度に対する Br^- イオンの部分モル容積を Fig. 7 に示す。Fig. 7 に示すように、アルカリ金属イオンを対イ

Table 1 Sedimentation potential(SP) of electrolytes in DMF compositions and calculated the partial molar volumes of cations and anions together with transference number and the partial molar volume of electrolytes.

(1) Halides

Concentration of DMF=7.5 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
LiCl	-0.11	0.332	17.4	-2.29	19.69
NaCl	0.03	0.423	15.6	-3.90	19.50
KCl	0.11	0.510	27.9	8.77	19.13
NaBr	-0.33	0.421	24.3	-0.11	24.41
KBr	-0.15	0.508	34.9	7.74	27.16
KI	-0.43	0.505	45.1	8.44	36.66

Concentration of DMF=15 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
LiCl	-0.075	0.338	16.6	-5.04	21.64
NaCl	0.05	0.436	17.4	-3.55	20.95
KCl	0.14	0.521	26.6	6.35	20.25
NaBr	-0.36	0.433	23.8	2.58	21.22
KBr	-0.16	0.518	33.2	6.81	26.39
KI	-0.49	0.532	46.4	7.42	38.98

Concentration of DMF=30 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
LiCl	-0.09	0.365	16.9	-3.14	20.04
NaCl	0.04	0.451	16.7	-2.64	19.34
KCl	0.135	0.524	27.3	7.44	19.86
NaBr	-0.34	0.449	24.2	2.72	21.48
KBr	-0.19	0.521	33.8	8.72	25.06
KI	-0.41	0.534	47.2	9.59	37.61

Concentration of DMF=45 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
LiCl	-0.12	0.367	14.9	-1.04	17.94
NaCl	0.04	0.467	16.9	-1.84	18.76
KCl	0.135	0.529	28.1	8.06	20.04
NaBr	-0.31	0.467	24.6	2.31	22.29
KBr	-0.13	0.529	34.7	7.54	27.16
KI	-0.46	0.541	48.1	8.85	39.25

(2) Tetraalkylammonium bromides

Concentration of DMF=7.5 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
Me ₄ NBr	-0.50	0.396	112.5	85.67	26.83
Bu ₄ NBr	-0.73	0.222	296.3	272.14	24.66

オンとする Br⁻ イオンの部分モル容積は, DMF の濃度が 15 % 点を境に, それ以降は緩やかな減少傾向を示す。しかし, 大きな変化はみられない。このため, Br⁻ イオンは Cl⁻ イオンと同様に, DMF 分子よりむしろ水分子と水和していると考えられる。これに対し, アルキル基をもつ Me₄N⁺ イオン, Bu₄N⁺ イオンを対イオンとする Br⁻ イオンの部分モル容積

Concentration of DMF=15 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
Me ₄ NBr	-0.46	0.400	111.3	81.73	29.57
Bu ₄ NBr	-0.70	0.226	294.7	268.58	26.12

Concentration of DMF=30 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
Me ₄ NBr	-0.52	0.415	110.9	84.21	26.69
Bu ₄ NBr	-0.71	0.239	292.4	267.87	24.53

Concentration of DMF=45 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
Me ₄ NBr	-0.49	0.433	108.7	82.04	26.66
Bu ₄ NBr	-0.69	0.264	294.9	269.09	25.81

(3) Tetraphenyl salts

Concentration of DMF=7.5 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
NaPh ₄ B	0.09	0.757	274.5	-0.09	274.59
Ph ₄ PCl	-0.11	0.212	310.1	296.30	13.80

Concentration of DMF=15 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
NaPh ₄ B	0.10	0.778	278.5	1.60	276.90
Ph ₄ PCl	-0.13	0.236	309.5	300.09	9.41

Concentration of DMF=30 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
NaPh ₄ B	0.072	0.757	288.1	4.44	283.66
Ph ₄ PCl	-0.12	0.247	307.3	297.21	10.09

Concentration of DMF=45 %					
	SP (μV)	t^+	V_2^∞ (cm^3/mol)	V_+^∞ (cm^3/mol)	V_-^∞ (cm^3/mol)
NaPh ₄ B	0.068	0.745	296.9	6.28	290.62
Ph ₄ PCl	-0.09	0.260	305.9	295.04	10.86

は DMF の濃度が 15 % を境に, それ以降はかなり大きな減少傾向を示す。その減少幅は, Bu₄N⁺ イオンを対イオンにもつ方が Me₄N⁺ イオンの場合より大きい。これより, アルキル基を対イオンとする Br⁻ イオンは上記と同様, 水分子と水和していると考えられる。また, Me₄N⁺ イオンは水分子に対して構造形成を促進するが, 包接化合物を作らないのに対

Fig. 3 Ionic partial molar volume of Tetraphenyl ion with DMF composition.

Fig. 6 Ionic partial molar volume of Cl^- ion with DMF composition.

Fig. 4 Ionic partial molar volume of Na^+ ion with DMF composition.

Fig. 7 Ionic partial molar volume of Br^- ion with DMF composition.

Fig. 5 Ionic partial molar volume of K^+ ion with DMF composition.

して, Bu_4N^+ イオンは偽包接構造を作ることが知られている¹²⁾. この違いが Br^- イオンの大きさに反映したと考えられる.

6 結論

水-DMF 混合溶媒中での 10 種類の電解質の沈降電位を測定し, この値を用いて電解質の部分モル容積を構成イオンの部分モル容積に分割した. その結果, 得られた単独イオンの部分モル容積は, DMF の濃度が 15 % 点に変化点を持つことを明らかにした. この点が単なる最大値, 最小値を表すのか, あるいは DMF の濃度に対するイオンの部分モル容積の変化が指数関数あるいは二次関数の直線近似点を示しているのか言及しなかった. 本論で明らかになったことをまとめると次のようになる.

1. イオンの部分モル容積
 - (1) Cl^- イオン, Br^- イオンの部分モル容積は, DMF の濃度が 15 % を境に減少傾向を示し, その変化は小さい. しかし, 対イオンに疎水基を持つハロゲン化物イオンの部分モル容積は大きな変化を示す.
 - (2) Na^+ イオン, K^+ イオンの部分モル容積は, DMF の濃

度が15%を境に増加傾向を示す。この場合、 K^+ イオンの方が Na^+ イオンより大きな変化を示す。また、対イオンに疎水基もつ Na^+ イオンの部分モル容積は大きな変化を示す。

- (3) Ph_4P^+ と Ph_4B^- イオンの部分モル容積はDMFの濃度の増加と共に、正反対の変化を示し、 Ph_4P^+ イオンの部分モル容積は Ph_4B^- イオンの部分モル容積より変化は小さい。

2. イオンと水分子およびDMF分子との相互作用

- (1) Cl^- イオンおよび Br^- イオンは、DMF分子よりむしろ水分子と水和している。
- (2) Na^+ イオンは水分子と強く水和するが、 K^+ イオンは、むしろDMF分子と相互作用を示す。
- (3) Ph_4B^- イオンはDMF分子と強い疎水相互作用を行うが、 Ph_4P^+ は水分子と相互作用を行う。

今後の課題として、NMRを用いて化学シフトを計測し、アルカリ金属イオン、ハロゲン化物イオン及びテトラフェニルイオンと水分子、DMF分子との相互作用をさらに詳しく検討してみたい。また、DMFの濃度の15%が何を意味しているかを明らかにしたい。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、ご教授頂いた本学工学部応用化学工学科の前田滋教授と大木助教授に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) G. Somsen, *Pure Appl. Chem.*, **63**, 1687 (1991).
- 2) G. R. Hedwig, T. H. Lilley, and H. Linsdell, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2975 (1991).
- 3) J. Bougard and R. Jadot, *J. Chem. Thermodyn.*, **7**, 1185 (1975).
- 4) F. Kawaizumi, M. Ohno, and Y. Miyahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2229 (1977).
- 5) C. De Visser, G. Perron, and J. E. Desnoyers, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 74 (1977).
- 6) R. Reynaud, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **266**, 489 (1968).
- 7) E. G. Paneda, C. Yanes, J. J. Calcente, and A. Maestre, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **90**, 575 (1994).
- 8) 平川廣満, 信学論, **J78-CII**, 437 (1995).
- 9) H. Hirakawa and A. Maestre, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **65**, 236 (1997).
- 10) F. Kawaizumi, H. Hirakawa, E. Kubota, and H. Nomura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2607 (1991).
- 11) H. Hirakawa, *J. Phys. Chem.*, **91**, No. 12, 3452 (1987).
- 12) 藤代亮一, 和田悟朗, 玉虫伶太, 溶液の性質II, 東京化学同人, p. 208 (1979).