報 文

一般報文

(昭和48年12月11日受理)

水溶液中での有機イオン間相互作用 —化学シフトによる検討—

大阪府立大学工学部 南 後 守・堀江 幹 寿
片 山 明・黒木 宣彦

INTERACTIONS BETWEEN ORGANIC IONS IN AQUEOUS SOLUTIONS CHEMICAL SHIFT STUDIES

By Mamoru Nango, Mikitoshi Horie, Akira Katayama and Nobuhiko Kuroki

(Department of Applied Chemistry, College of Engineering,
University of Osaka Prefecture, Sakai City, Osaka, Japan)

The interactions of organic cations, such as alkylamine hydrochlorides, $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) and tetraalkylammonium bromides, $\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) with an organic anion, 2,7-naphthalenedisulfonic acid (NDS) in aqueous solutions have been studied by using nmr spectroscopy. For comparison, the interactions of aliphatic alcohols (ROH , $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$) with NDS were studied.

The chemical shifts of aliphatic protons of such compounds in the presence of NDS were displaced to higher field (relative to external TMS). The large upfield shifts can be explained by the proximity of the aliphatic moieties to the anisotropic aromatic in aqueous solutions. In this paper were listed the shifts, $\Delta\delta$, observed for alcohols, alkylamine hydrochlorides and tetraalkylammonium bromides (1 mol/l) when the medium was changed from pure water to NDS aqueous solutions (1 and 1.5 mol/l).

The results obtained are as follows:

- (1) Alcohols. The shifts, $\Delta\delta$, increased with increasing the length of the alkyl chains. Methyl and methylene proton signals were shifted to about the same extent.
- (2) Alkylamine hydrochlorides. The shifts increased with increasing the length of the alkyl chains. The methyl proton signals were shifted more than the methylene protons.
- (3) Tetraalkylammonium bromides. The shifts decreased with increasing the length of the alkyl chains. The methylene proton signals were shifted more than the methyl protons.

From the above results the spatial mode of the interaction between the organic ions in aqueous solutions was discussed.

(Received December 11, 1973)

1. 緒 言

著者らは前報¹⁾において、 β -ナフタレンスルホン酸とN-アルキルホルムアミドおよびN-アルキル尿素類との水溶液中における相互作用について化学シフトにより検討を行なった。その結果、N-アルキルホルムアミド

およびN-アルキル尿素類のアルキル基は β -ナフタレンスルホン酸のナタレン環上に近接して存在しているものと推定した。

ここでは、前報¹⁾の結果をさらに発展させるため、水溶液中における有機アニオンと有機カチオンとの相互作用を化学シフトを用いて検討した。

染色およびその関連現象において、有機アニオンと有機カチオンとの相互作用は重要な役割を演じている。しかし、その作用機構は必ずしも明らかでなく、今後解決されなければならない多くの問題を含んでいる。その一つとして、有機イオン間相互作用における両種イオンの疎水性部分間相互作用がある。

本報では、水溶液中における有機イオン間相互作用における両種イオンの疎水性部分が互にどのような空間的配置をとって結合しているかを明らかにするためにに行った。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

有機アニオンとしては下記の、2,7-ナフタレノジスルホン酸(NDS)を用いた。

NDSは市販品のナトリウム塩を水で再結晶して精製後、イオン交換樹脂を用いて酸型に変えた。水酸化ナトリウム水溶液で滴定して求めた純度は97.5%であった。有機カチオンとしては下記のアルキルアミン塩酸塩およびテトラアルキルアンモニウム臭化物(TAABr)を用いた。

アルキルアミン塩酸塩としてはメチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミンおよび*n*-ブチルアミン、TAABrとしてはテトラエチル、テトラ*n*-プロピルおよびテトラ*n*-ブチルの市販品特級をそのまま用いた。

エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノールおよびジオキサンは市販品を蒸留したものを用い、水はイオン交換水を蒸留したものを使用した。

2.2 化学シフトの測定

脂肪属アルコール、アルキルアミン塩酸塩およびTAABrとNDSとの相互作用を純水中および水-ジオキサン混合溶媒(3 mol/l)中で調べた。

測定方法は、アルコールおよび有機カチオンの1 mol/l 溶液を調製し、このときのアルコールおよび有機カチオンのアルキルプロトンの化学シフト δ_0 (ppm)、NDS(1および1.5 mol/l)が共存する場合のそれを δ (ppm)とし、 $\Delta\delta = \delta_0 - \delta$ の値を求めた。

化学シフトはTMSを外部基準として日立パーキンエルマー-NMR スペクトロメーターR20(60 MHz)を用い34°Cで観測した。

なお、体積磁化率の影響は、シゲミ式二重管MS001を用い、*n*-ブタノール(1 mol/l)-NDS(1.5 mol/l)系について検討した。その結果、外部基準を用いた場合のメチルプロトンの化学シフトは二重管を用いた場合の

Table 1. Chemical shifts of methyl(a) and methylene(b) protons of aliphatic alcohols, alkylamine hydrochlorides and tetraalkylammonium bromides (1 mol/l) in aqueous 2,7-naphthalenedisulfonic acid (NDS) solutions.

	NDS (1 mol/l)		NDS (1.5 mol/l)	
	$\Delta\delta$ (ppm)		$\Delta\delta$ (ppm)	
	a	b	a	b
A. aliphatic alcohols				
CH ₃ CH ₂ OH	0.11	0.09		
a b				
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0.14	0.15		
a b				
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.19	0.17		
a b				
B. alkylamine hydrochlorides				
CH ₃ NH ₂ HCl	0.11	—	0.12	—
a				
CH ₃ CH ₂ NH ₂ HCl	0.14	0.08	0.21	0.09
a b				
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂ HCl	0.22	0.18	0.29	0.24
a b				
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ HCl	0.26	0.21	0.35	0.25
a b				
C. tetraalkylammonium bromides				
(CH ₃ CH ₂) ₄ NBr	0.35	0.46	0.46	0.58
a b				
(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₄ NBr	0.20	0.43	0.29	0.57
a b				
(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ NBr	0.19	0.43	0.24	0.51
a b				

Table 2. Chemical shifts of methyl protons of alkylamine hydrochlorides (1 mol/l) in aqueous dioxane solutions of NDS (1 mol/l).

alkylamine hydrochlorides	$\Delta\delta$ (ppm)
CH ₃ NH ₂ HCl	0.02
CH ₃ CH ₂ NH ₂ HCl	0.13
CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂ HCl	0.20
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ HCl	0.23

* conc. of aqueous dioxane solution; 3 mol/l

それに比べて0.02 ppm ていど低磁場側にシフトすることを認めた。

3. 結 果

NDS 1 mol/l および 1.5 mol/l における脂肪属アルコール(NDS 1 mol/l のみ)、アルキルアミン塩酸塩およびTAABrのメチル基およびメチレン基の $\Delta\delta$ 値を表1および2に示した。

4. 考 察

4.1 脂肪属アルコール

まず、NDSと静電的相互作用を行なう可能性のない脂肪属アルコールについて考察する。

表1-Aから明らかのように、脂肪属アルコールのメチルおよびメチレンプロトンの化学シフトはNDSの共

存によって高磁場側にシフトする。

このような事実は、脂肪属アルコールのメチルおよびメチレン基がNDSのナフタレン環の正の磁気しゃへい領域、すなわち環の上下に近接して存在する確率の大きいことを意味する。

本報の場合、得られた $\Delta\delta$ 値は前報¹⁾に比べて小さく、コタノールおよび*n*-プロパノールいずれも前報¹⁾の約1/2でいどにすぎない。これは、前報¹⁾では芳香族化合物として β -ナフタレソルホン酸を用いたのに対し、本報ではNDSを用いたため親水性が大きく、アルコール類と近接する確率が減少したためと考えられる。

つぎに、アルコールのアルキル鎖長と $\Delta\delta$ との関係について考える。

本報では、濃度表示としてmol/l単位を用いたため、水溶液中のアルコール分子と水分子との比はアルコールの分子量によって異なる。しかし、本報の場合、存在する水分子数の差は比較的小さく、それによる $\Delta\delta$ の変化は誤差範囲をでない*。したがって、表1-Aの結果は、アルキル鎖長の増加とともに $\Delta\delta$ が大となることを示すものと解される。すなわち、アルキル鎖長の増加は、脂肪属アルコールのNDSナフタレン環に近接する確率を高めるものと推定される。

また、脂肪属アルコールにおいては、メチル基の $\Delta\delta$ とメチレン基のそれとは一致しないが、それらの間に大きな差異は認められない。このことは、メチル基とメチレン基とが、ナフタレン環上でいずれもほぼ同じような磁氣的雰囲気中に存在することを意味する。したがって、脂肪族アルコールはNDSのナフタレン環上に近接し、比較的自由な状態にあるものと推定される。

4.2 アルキルアミン

つぎに、NDSと静電的相互作用を行なう可能性のあるアルキルアミン塩酸塩について考慮する。

表1-Bから明らかなように、アルキルアミンのメチルおよびメチレンプロトンの化学シフトはNDSの共存によって高磁場側にシフトし、しかもその大きさはNDS濃度の増加によって大となる。

また、水溶液中の水分子数は、アルキルアミン塩酸塩

の分子量によって異なるが、その差は比較的小さく、 $\Delta\delta$ に対する影響は無視し得るでいどである**。したがって、表1-Bは、アルキル鎖長の増加によって $\Delta\delta$ が大となることを示すものと解される。

また、表1-Aおよび1-Bの比較からすれば、アルキルアミンのメチルプロトンの $\Delta\delta$ は、対応する炭素数の脂肪属アルコールのそれに比べて大である。

両溶液中の水分子数には大差がないので(脚注*および**参照)、このような事実には、アルキルアミンのアルキル鎖は脂肪属アルコールのそれに比べてNDSのナフタレン環に近接して存在する確率の高いことを意味すると考えてよいであろう。したがって、アルキルアミン塩酸塩は、疎水性部分間相互作用と同時にNDSと静電的相互作用を行なっているものと推定される。

さらに、表1-Bによれば、アルキルアミンにおいては、メチルプロトンの $\Delta\delta$ とメチレンプロトンのそれとの間に差異が認められる。このような事実は、アルキルアミンのメチル基とメチレン基とはNDSナフタレン環上で異なる磁氣的雰囲気中に位置することを意味する。したがって、アルキルアミンは、静電的相互作用の結果NDSのナフタレン環上にあるでいど束縛された状態にあるものと推定される。

また、いずれのアルキルアミンにおいてもメチルプロトンの $\Delta\delta$ はメチレンプロトンのそれよりも常に大となっている。このことは、アルキル鎖末端のメチル基は、カチオンに隣接するメチレン基に比べてNDSナフタレン環上で反磁性しゃへい効果を強く受ける位置にあることを意味し、静電的相互作用のモデルと矛盾しない。

4.3 テトラアルキルアンモニウム臭化物

つぎに、TAABrについて考察する。TAA⁺はカチオンであるが、中心窒素原子上の正電荷は四つのアルキル鎖に囲まれており、NDSとの静電的作用はアルキルアミンに比べてかなり小さいと考えられる。

表1-Cによれば、TAABrにおいてもNDSの共存によってアルキル鎖のメチルおよびメチレンプロトンの化学シフトは高磁場側にシフトし、その値はNDS濃度の増加によって大となる。

しかし、TAABrにおいては、脂肪属アルコールおよびアルキルアミンの場合とは異なり、アルキル鎖長の増

* NDS (1mol/l) 共存下におけるエタノール (1mol/l) および *n*-ブタノール (1mol/l) 水溶液の比重を測定した結果、それぞれ 1.0935 および 1.0905 (32℃) であった。これらの値を用いてアルコール 1 分子当りの水分数を計算するとそれぞれ 42.2 および 40.5 となる。一方、 $\Delta\delta$ は希釈によって減少するが、NDS-*n*-ブタノール (1mol/l) 水溶液 100ml に純水 100 および 40ml を添加したときの $\Delta\delta$ の減少は 0.1 および 0.04 ppm でいどであり、4ml の添加では $\Delta\delta$ に変化は認められなかった。

** NDS (1mol/l) 共存下におけるエチルアミン塩酸塩 (1mol/l) および *n*-ブチルアミン塩酸塩水溶液の比重を測定した結果、それぞれ 1.1101 および 1.1041 (32℃) であった。これらの値を用いてアルキルアミン 1 分子当りの水分数を計算するとそれぞれ 41.9 および 39.3 となる。一方、NDS-*n*-ブチルアミン塩酸塩水溶液 (1mol/l) 100ml に 4ml の純水を添加しても $\Delta\delta$ に変化は認められない。

加につれてメチルおよびメチレンプロトンの $\Delta\delta$ はいずれも小となる傾向を有する。

また、メチルプロトンの $\Delta\delta$ はメチレンプロトンのそれに比べて常に小である。

いま、もし、 TAA^+ がナフタレン環上で窒素原子を中心として回転運動を行なっているとすれば、アルキル鎖のメチルおよびメチレン基は時間平均としてすべて中心窒素原子の位置での磁気的影響を受けることになる。このように考えれば、アルキル鎖長の増加とともに各メチルおよびメチレン基はナフタレン環上から遠ざかり、磁気的影響は小となるので、 $\Delta\delta$ が小となる事実を理解することができる。

また、アルキルアミンがその中心窒素原子をNDSのナフタレン環の中心付近に位置するような形で近接するとすれば、中心に近いメチレン基は強いしゃへいを受け、末端のメチル基は弱いしゃへいを受けることになり、前者に比べて後者の $\Delta\delta$ が小となる事実を理解することができる。

しかし、これらの推定を確かめるためには今後の研究が必要である。

4.4 ジオキサン添加の影響

アルキルアミンは、疎水性部分間相互作用と同時に、

NDSと静電的相互作用を行なっていると推定されることはさきに述べた。

このような静電的相互作用がどの程度の寄与をしているかを推定するため、水に比べて誘電率の小さい、ジオキサン-水溶液(3mol/l)中におけるアルキルアミンのメチルプロトンの化学シフトをNDSの無存在下(δ_0)および共存下(δ)で調べ、 $\Delta\delta = \delta_0 - \delta$ の値を求めた。

結果を表2に示した。表1-Bおよび2の比較からすれば、ジオキサン-水溶液中におけるアルキルアミンのメチルプロトンの $\Delta\delta$ は水溶液中のそれに比べて小となっている。

このような事実は、静電的相互作用の有利な雰囲気においても、アルキルアミンとNDSとの相互作用は必ずしも有利でないことを意味する。

したがって、静電的相互作用は支配的なものではなく、疎水性部分間相互作用を助けるような形で働いているものと推定される。

文 献

- 1) 高岸, 片山, 黒木, 織学誌, **25**, 411 (1969)

(昭和49年1月14日受理)

ポリアミドに対するハロゲン化水素酸の 吸着熱と水和の関係*

福井大学工学部 木村 光雄**・山口 達郎
谷口 哲雄・清水 融

THE RELATIONSHIP BETWEEN HEAT OF ADSORPTION OF HYDROHALOGENIC ACIDS ON POLYAMIDE AND HYDRATION OF ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION

By Mitsuo Kimura, Tatsuro Yamaguchi,
Tetsuo Taniguchi and Toru Shimizu

(Dept. of Fibres & Colour Chemistry, Faculty of Engineering,
Fukui University, Fukui, Japan)

* この報文を「流動法による吸着の測定に関する研究(第4報)」「Studies on the measurement of adsorption by flow method (part 4)」とする。

** 現在の所属, 京都工芸繊維大学工学部色染工芸教室, 京都市左京区松ヶ崎御所海道町