(昭和50年10月6日受理)

芳香族第四級アンモニウム塩の水和について —密度およびNMR測定による検討—

岐阜大学工学部 矢留智津子・高瀬福巳

THE HYDRATION OF AROMATIC QUATERNARY AMMONIUM SALTS DEDUCED FROM THE MEASUREMENTS OF DENSITY AND NMR

By Chizuko Yatome and Yoshimi Takase

(Faculty of Engineering, Gifu University,
Kagamigahara City, Gifu Prefecture, Japan)

The densities of aqueous solutions of aromatic quaternary ammonium salts have been measured at 6°, 15°, 25°, 35° and 45°C. The infinite dilution molal expansibility $\bar{E}_+^0$ has been calculated from the partial molal volume $\bar{V}_+^0$ at various temperatures. The $\partial \bar{E}_+^0 / \partial t$ values are found to be positive for all of the salts. The $\partial^2 \bar{E}_+^0 / \partial t^2$ values are found to be zero for all of the salts except TMPA⁺ with the negative one. This negative value suggests that the TMPA⁺ is a structure breaker.

The experimental Sv values for all of the salts do not agree with that predicted by the Debye-Hückel theory. This deviation of Sv is interpreted by the influence of the salts on the water structure on the basis of the correlation with the water proton chemical shifts of the salt solutions.

(Received October 6, 1975)

1. 緒 言

第四級アンモニウム塩の水和現象は、水溶液中の第四級アンモニウム塩の部分モル容積を議論することによって、明らかにできる。すでに、テトラアルキルアンモニウム塩の部分モル容積の研究については、多くの報告がある¹⁾。しかし、芳香族第四級アンモニウム塩の研究は少ない。そこで、前報では、芳香族第四級アンモニウム塩のみかけのモル容積のDebye-Hückel値(S_0)からの負の偏差より、芳香族アンモニウム塩が、水の構造規則性を増すことを推定した。本実験は、6°Cから45°Cの温度範囲で密度を測定し、みかけおよび部分モル容積を計算した。そして、それらの値と、テトラアルキルアンモニウム塩の値とを比較した。また、NMRの測定結果との相関性についても検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

芳香族第四級アンモニウム塩は、つぎの6種を用いた。

1. $C_6H_5N(CH_3)_3Cl$
2. $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3Cl$
3. $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl$
4. $(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2Cl$
5. $C_6H_5N(CH_3)_3Br$

6. $C_6H_5(CH_2)_3N(CH_2)_2N(CH_3)_2C_6H_5Br_2$

(これらの試料は、以下、それぞれ1. TMPACl, 2. TMBeACl, 3. TEBeACl, 4. DMDBeACl, 5. TMPABr, 6. TMDPEABr₂と略す)1~5の試料は、いずれも有機溶媒で2回以上再結晶した。6は、常法により合成した(元素分析値 B_r ; 実測値37.28%, 計算値37.15%)。

また、テトラアルキルアンモニウム塩は、つぎの2種を用いた。1. $(CH_3)_4NCl$, 2. $(C_2H_5)_4NCl$

2.2 実験方法

溶液の密度は、容量約8~13ml オストワルド比重計を用い、空気の浮力を補正して決定した。水は、イオン交換蒸留水を脱酸素して使用した。重量測定精度は ± 0.05 mg以下で、密度の測定誤差は、 $\pm 7 \times 10^{-6}$ g/mlであった。また、恒温槽の温度精度は、 $\pm 0.005^\circ C$ であった。密度から、みかけのモル容積をつぎの式で計算した。

$$\phi_2 = 1/m(1000/d + mM_2/d - 1000/d_0) \quad (1)$$

m : 溶質の重量モル濃度

M_2 : 溶質の分子量

d : 測定温度における水溶液の比重

d_0 : 測定温度における純水の比重

Redlich-Bigeleisen式²⁾で計算した $\delta\phi$ は、 $c=0.04$ mole/l で約 $\pm 0.1 \sim 0.2$ ml/moleであった。

溶液の水プロトンの化学シフトは、日立NMRスペクトロメーターR-22 (90 MHz)で測定した。内部基準は、tert-ブチルアルコールのメチルプロトンを用いた。なお、化学シフトの測定誤差は、 $\pm 0.5 \sim 1$ Hz以内であった。高磁場シフトを負で示した。

3. 結果および考察

3.1 部分モル容積

芳香族第四級アンモニウム塩の6, 15, 25, 35, 45°Cの部分モル容積 $\bar{V}^0$ ($\bar{V}^0 \approx \phi^0$ で、 ϕ^0 は、希薄溶液で直線関係が成立する範囲の外挿から求めた値である)を計算し、 $\bar{V}^0 - \bar{V}^0_{(ion)}$ の差から $\bar{V}^0_{+}$ を求めた。25°Cの $\bar{V}^0_{+}$ をアンモニウムカチオンの分子量に対してプロットした結果を図1に示す。芳香族第四級アンモニウムカチオンの部分モル容積は、Milleroら¹⁾の求めた、テトラアルキルアンモニウムカチオンと同様に、カチオンの分子量との間に相関性が認められた。

無限希釈でのイオンの部分モル容積は、つぎの項に分けられている³⁾。

$$\bar{V}^0_{(ion)} = \bar{V}^0_{(int)} + \bar{V}^0_{(elect)} + \bar{V}^0_{(struct)} \quad (2)$$

$\bar{V}^0_{(int)}$: イオンの個有体積とVoid volumeの和

$\bar{V}^0_{(elect)}$: 電縮による体積の減少の項

$\bar{V}^0_{(struct)}$: 水の構造変化による体積変化の項

ここで $\bar{V}^0_{(int)}$ の項の $\bar{V}^0_{(ion)}$ に対する寄与は、他の項の寄与に比較して、非常に大きいことが指摘されている³⁾。したがって、図1の結果も $\bar{V}^0_{(int)}$ の寄与が大きいことが推

Fig. 1 Partial molal volume $\bar{V}^0_{+}$ vs. molecular weight of aromatic quaternary ammonium cation at 25°C.

1. $C_6H_5N(CH_3)_3^+$ 2. $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3^+$
3. $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3^+$ 4. $(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2^+$
6. $C_6H_5(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2C_6H_5^+$

定される。 $\bar{V}^0_{(elect)}$ と $\bar{V}^0_{(struct)}$ の項の $\bar{V}^0_{(ion)}$ に対する寄与を、明らかにするために、つぎのような無限希釈における、イオンの部分モル熱膨張率が定義されている³⁾。

$$\bar{E}^0_{(ion)} = \bar{E}^0_{(int)} + \bar{E}^0_{(elect)} + \bar{E}^0_{(struct)} \quad (3)$$

$\bar{E}^0_{(int)}$: Void volumeによる熱膨張率

(イオンの個有体積は温度に依存しない)

$\bar{E}^0_{(elect)}$: 電縮による熱膨張率

$\bar{E}^0_{(struct)}$: 水の構造変化による熱膨張率

芳香族第四級アンモニウム塩は、 $\bar{V}^0_{(elect)} \sim 0$ また $\bar{E}^0_{(elect)} \sim 0$ であると仮定すると、 $\bar{V}^0_{(ion)}$ または $\bar{E}^0_{(ion)}$ は、Void volumeと水の構造変化の寄与による項のみによって考察することができる。図2に、芳香族第四級アンモニウムカチオンの、 $\bar{V}^0_{+}$ に対して、 $\bar{E}^0_{+}$ をプロットした結果を示す。Milleroら¹⁾は、テトラアルキルアンモニウム塩について、同様のプロットをした。その結果、実験したすべての塩は、30°Cで $\bar{E}^0$ と $\bar{V}^0$ は、直線関係が成立する。しかし、テトラブチルアンモニウム塩は、直線からの偏差を有する。その偏差は、 $\bar{E}^0_{(struct)}$ および $\bar{V}^0_{(struct)}$ の項の寄与によるものであることを報告している。芳香族アンモニウム塩の結果は、図2に示すように、 $\bar{E}^0_{+}$ は、テトラアルキルアンモニウムカチオンの値に比較して、やや大きな値であるが、それぞれのプロットは、一直線上にのった。この結果は、本実験に使用した芳香族アンモニウム塩の範囲内では、 $\bar{E}^0_{+(int)}$ が $\bar{V}^0_{+}$ に比例することを示していると思われる。つぎに、温度(t)に対して、 $\bar{E}^0_{+}$ をプロットした結果を図3に示す。この結果は、 $\partial \bar{E}^0_{+} / \partial t$ の値は、すべて正であることを示す。また、TMPA⁴⁾の $\partial \bar{E}^0_{+} / \partial t$ の値は、温度上昇に伴って減少し、その他のカチオンの $\partial \bar{E}^0_{+} / \partial t$ の値は、6~45°Cの温度範囲内では、ほぼ一定である。これらの結果から $\bar{E}^0$ の値に対する $\bar{E}^0_{(struct)}$ の項を無視することはできないものと思われる。Gopal, Siddiquiら⁵⁾は、 R_4N^+ の温度(t)に対して、 $\bar{V}^0_t - \bar{V}^0_{25}$ をプロットした結果、 R_4N^+ イオンが大きくなれば、 $d\bar{V}^0_{+} /$

Fig. 2 Molal expansibility $\bar{E}^0_{+}$ vs. partial molal volume $\bar{V}^0_{+}$ of aromatic quaternary ammonium cations at 25°C.

1. $C_6H_5N(CH_3)_3^+$ 2. $C_6H_5CH_2N(CH_3)_3^+$
3. $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3^+$ 4. $(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2^+$
6. $C_6H_5(CH_3)_2N(CH_2)_2N(CH_3)_2C_6H_5^+$

Fig. 3 Molal expansibility, $\bar{E}^0$, of quaternary ammonium cations plotted against t .

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 2. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ 4. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2^+$
6. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5^+$

dt は増大する。また、同じ R_4N イオンの $d\bar{V}^0/dt$ は、温度の上昇にともなって、増大し、その増大は、 R_4N^+ が大きくなるのに比例して大となることを認めた。しかし、 Me_4N^+ イオンについては、このような挙動は認められなかった。これらの挙動を structure-promotion 効果で説明している。すなわち、カチオンが structure breaker である場合には、 $\bar{E}^0$ の値は、温度上昇と共に、部分モル熱膨張率は小さくなり、structure maker である場合には大となる。したがって、図3の結果は、これらの芳香族アンモニウムカチオンは、すべて、structure maker であることを示すものと思われる。この結果は、水溶液中の無限希釈におけるイオンの水に対する寄与を考察したものである。つぎに、希薄溶液中のアンモニウム塩の水に対する寄与を、みかけのモル容積の濃度依存性と、水プロトンの化学シフトの関係から考察する。

3.2 みかけのモル容積の濃度依存性とアンモニウム塩水溶液の水プロトンの化学シフトとの相関性

みかけのモル容積の濃度依存性は、まず希薄溶液で、みかけのモル容積が、濃度と直線関係が成立する範囲内で、(4)式によって、 S_v を計算し、その値の Theoretical limiting slope からの偏差にもとづいて検討することができる。

$$\phi = \phi_0 + S_v \sqrt{c} \quad (4)$$

S_v : Debye-Hückel の Theoretical limiting slope で、25℃で1-1電解質に対しては、1.868、2-1電解質に対しては、9.706の値が与えられている⁷⁾。そしてその偏差から、イオン-溶媒相互作用およびイオン-イオン相互作用が考察できる。テトラアルキルアンモニウム塩の S_v の偏差については、これまでの多くの研

Fig. 4 Water line shifts due to added quaternary ammonium salts plotted against salt molality at 34°C.

- $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
- ◐— $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
- ▲— $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
- ◑— $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$

Table 1 Limiting slopes (S_v) of quaternary ammonium salts.

Salt	S_v	
	35 °C	6 °C
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	0.7	0.6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	-3.4	-3.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	0.4	0.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$	-3.0	-3.0
$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$	7.8	7.6

究から、主に、つぎの原因によるものと解釈されている。すなわち、 S_v が負の偏差を有する原因は、ion-pairing⁸⁻¹⁰⁾、hydrophobic bonding¹¹⁾、ice-berg effect¹²⁻¹⁶⁾、micelle formation⁹⁾、salting-in effects¹⁷⁻²⁰⁾、cation-cation interaction^{15, 16, 21-24)}などである。この原因は、いずれも疎水性水和に起因する挙動であり、希薄溶液中では、水の水素結合を増大する寄与があると考えられている。一方、アンモニウム塩水溶液の水プロトンの化学シフトからは、主として、イオン-溶媒相互作用が考察できる。すなわち、水プロトンが、アンモニウム塩添加によって、高磁場ヘシフトすれば、アンモニウム塩は、水構造破壊作用を有する。また、低磁場ヘシフトすれば、水構造形成作用を有することが検討できる。このように、 S_v と水プロトンの化学シフトから、イオン-溶媒相互作用の知見を得ることができるため、両者の間に相関性があることが予想される。

そこで、芳香族アンモニウム塩について、 S_v と水プロトンの化学シフトの相関性を検討した。図4に、芳香族アンモニウム塩の水溶液中の水プロトンの化学シフトの結果を示し、表1に S_v の値を示す。35℃の S_v と化学シフトを比較すると、 S_v が正の値であるアンモニウム塩は、高磁場シフトしており、また、 S_v が負である(水の水素結合の増大、および、疎水性水和を形成している)。ア

Fig. 5 Water line shifts due to added quaternary ammonium salts plotted against salt molality at 5°C.

- $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
- ▲— $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2$

ンモニウム塩は、高磁場シフトの減少または低磁場シフトしており、NMRの結果と、みかけのモル容積の結果は、ほぼ対応していることが認められる。しかし、5°Cの結果を図5と表1で比較すると、 S_p とNMRの結果において、明確な相関性が認められない。すなわち、Theoretical limiting slopeの値は、温度の低下とともに大きくなり、1-1電解質では、0°Cで2.8の値が報告されている⁷⁾。したがって、表1の S_p の値は、35°Cと5°Cでは、ほぼ同じ値を示しているが、Theoretical limiting slopeからの偏差は、5°Cの方が大きいことになる。そこで、 S_p とNMRの化学シフトを35°Cと同様に考察すれば、図5のTMBeAClとTMPAClは、より低磁場シフトすることが予想される。しかし、図5の結果は、すべて高磁場シフトして、みかけ上、系の水の水素結合が減少したことを示している。

つぎに、 R_4NX について、同じように検討した。まず Me_4NCl と Et_4NCl の水プロトンの化学シフトと S_p を図6および表2に示す。この結果は、 S_p が正である Me_4NCl の方が、より高磁場へシフトしており、芳香族アンモニウム塩の35°Cの結果と同じで、 S_p とNMRの結果の相関性が認められる。一方、 R_4NBr については、LoSurdoら²⁶⁾とWenら¹⁰⁾のNMRと S_p の結果の相関性を検討した。すなわち、 R_4NBr 水溶液中の水プロトンの化学シフトは、 $\text{Me}_4\text{NBr} < \text{Et}_4\text{NBr} < (n\text{-Pr})_4\text{NBr} < (n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ の順に高磁場シフトが増大する。また、 S_p の値も、この順序で負の大きな値を示す(Me_4NBr ; 0.6, Et_4NBr ; -3.3, $(n\text{-Pr})_4\text{NBr}$; -6.0, $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$; -8.4)。この挙動は、図4と表1および図6と表2の結果と逆の相関性があり、 S_p の負の値は、水の水素結合の減少にもとづくことになる。

ここで、 S_p と水プロトンの化学シフトを比較するとともに、両者の濃度範囲が相違していることに、留意しな

Fig. 6 Water line shifts due to added tetraalkyl ammonium chloride plotted against salt molality at 34°C.

- Me_4NCl
- Et_4NCl

Table 2 Limiting slopes (S_p) of tetraalkyl ammonium chloride at 35°C.

Salt	S_p
Me_4NCl	0.7
Et_4NCl	-7.0

ければならない。しかし、 S_p を計算するとき、(4)式が成立する濃度は、ほぼ0.5~0.7 mole/lまでと考えられる¹⁰⁾。また、水プロトンの化学シフトの、この濃度範囲内での結果から、高磁場シフトか低磁場シフトかは、ほぼ推定できる。したがって、濃度範囲の相違は、相関性を検討するときに、著しく影響することは考えられない。

以上の結果から、 S_p とNMRの相関性は、予想に反して、すべての塩に対して、必ずしも、認められなかった。この事実は、たとえば、M-Rousselot²⁶⁾らによ¹⁾て報告された、 R_4NX 水溶液の水の化学シフトの温度変化に異常性が認められることなどから、斉藤²⁷⁾が指摘しているように、NMRの結果は、水の構造の規則性に対して、すべての知見を与えるものではないことを示唆しているように思われる。

4. 総 括

芳香族第四級アンモニウム塩水溶液のみかけのモル容積および部分モル熱膨張率と水プロトンの化学シフトの測定から、つぎの知見が得られた。

1. TMPA^+ , TMBeA^+ , TEBeA^+ , DMDBeA^+ , TMDPEA^+ の部分モル熱膨張率($\bar{V}_+^0$)の温度依存性を調べた結果、すべて、 $\partial \bar{V}_+^0 / \partial t$ の値が正であった。また、 TMBeA^+ , TEBeA^+ , DMDBeA^+ , TMDPEA^+ の $\partial^2 \bar{V}_+^0 / \partial t^2$ の値は零であり、 TMPA^+ の $\partial^2 \bar{V}_+^0 / \partial t^2$ の値は負となった。したがって、これらの芳香族アンモニウムカチオンは、すべて、structure makerであることが知られた。

2. S_v と水プロトンの化学シフトの相関性を検討した。その結果、35°C で第四級アンモニウム塩の塩化物は相関性が認められた。しかし、臭化物は認められなかった。

おわりに、本研究について種々のご指導をいただきました、大阪府立大工学部黒木宣彦教授ならびに片山明助教授に感謝申し上げます。また、NMR 測定に、ご協力していただきました、高橋亜子氏にお礼申し上げます。

付記：本研究は昭和 50 年 6 月第 17 回染色化学討論会（東京）で発表した。

文 献

- 1) W-Y. Wen, S. Saito, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2639 (1964)
- 2) O. Redlich, J. Bigeleisen, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 758 (1942)
- 3) B. E. Conway, R. E. Venall, J. E. Desnoyers, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **230**, 157 (1965); L. Hepler, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1426 (1957); P. Mukerjee, *ibid.*, **65**, 740 (1961); E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 914 (1965)
- 4) F. J. Millero, *J. Phys. Chem.*, **72**, 4589 (1968)
- 5) F. J. Millero, W. D-Hansen, *ibid.*, **72**, 1758 (1968)
- 6) R. Gopal, M. A. Siddiqi, *ibid.*, **72**, 1814 (1968)
- 7) F. J. Millero, *Chem. Review*, **71**, 147 (1971)
- 8) L. G. Hepler, J. M. Stokes, R. H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 20 (1965)
- 9) H. E. Wirth, *J. Phys. Chem.*, **71**, 2922 (1967)
- 10) B. J. Levien, *Aust. J. Chem.*, **18**, 1161 (1965)
- 11) F. Franks, H. T. Smith, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3581 (1964)
- 12) H. S. Frank, W-Y. Wen, *Discuss Faraday Soc.*, **24**, 133 (1957)
- 13) H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507 (1945)
- 14) S. Schiavo, B. Scrosati, A. Tommasini, *Ric. Sci.*, **37**, 211 (1967)
- 15) W-Y. Wen, S. Saito, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2639 (1964)
- 16) W-Y. Wen, S. Saito, *ibid.*, **69**, 3569 (1965)
- 17) B. E. Conway, R. E. Verrall, J. E. Desnoyers, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2738 (1966)
- 18) J. E. Desnoyers, M. Arel, *Can. J. Chem.*, **45**, 359 (1967)
- 19) B. E. Conway, R. E. Verrall, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1473 (1966)
- 20) J. E. Desnoyers, M. Arel, G. Perron, C. Jolicoeur, *ibid.*, **73**, 3346 (1969)
- 21) F. Franks, H. T. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2586 (1967)
- 22) W-Y. Wen, K. Nara, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3907 (1967)
- 23) W-Y. Wen, K. Nara, R. H. Wood, *ibid.*, **72**, 3048 (1968)
- 24) W-Y. Wen, K. Nara, *ibid.*, **72**, 1137 (1968)
- 25) A. LoSurdo, H. E. Wirth, *J. Phys. Chem.*, **76**, 130 (1972)
- 26) M-M. M-Rousselot, A. Trobriand, M. Lucas, *ibid.*, **76**, 1455 (1972)
- 27) 齊藤修二, 表面, **4**, 584 (1966)