アルコール中におけるテトラエチルアンモニウムイオンの コンフォメーション平衡に関する研究[†]

吉村 幸浩* 後藤 剛史**
重見 眞千子** 竹 清 貴 浩**

Conformational Equilibrium of the Tetraethylammonium Ion in Alcohols

by

Yukihiro YOSHIMURA*, Takefumi GOTO**, Machiko SHIGEMI** and Takahiro TAKEKIYO**

Conformational equilibrium of tetraethylammonium ion (Et_4N^+) in alcohols (methanol, ethanol, *n*-propanol) has been investigated by Raman spectroscopy as functions of concentration, pressure and temperature. The difference in the partial molar volume ($\Delta V_{\text{tg.tg} \rightarrow \text{tt.tt}}$) between the *trans-gauche.trans-gauche* (tg.tg) and *trans-trans.trans-trans* (tt.tt) conformers of Et_4N^+ ion has been calculated from the pressure dependence of the relative Raman intensity ratio between the conformers. $\Delta V_{\text{tg.tg} \rightarrow \text{tt.tt}}$ is found to be negative throughout the studied concentration region. The value of $\Delta V_{\text{tg.tg} \rightarrow \text{tt.tt}}$ is the smallest in the methanol solution. The difference in the partial molar enthalpy ($\Delta H_{\text{tg.tg} \rightarrow \text{tt.tt}}$) is also estimated from the temperature dependence of the relative Raman intensity. From these results, we discuss the close relationship between the conformational change and the solvation structure.

Key words : Conformation, Tetraethylammonium ion, Alcohol solutions, Raman spectroscopy

1 緒 言

ハロゲン化テトラアルキルアンモニウムは、水への良溶解性と、アルキル基の長さを容易に変えることができる特性から、疎水性水和を考察する上でのモデル物質として多くの研究が行われてきた。^{1), 2)} 疎水性水和の物理的特徴として、溶解に伴い正の自由エネルギー ΔG 変化を生じること、大きな負の溶解エントロピー ΔS 変化および大きな正の溶解熱容量 ΔC_p 変化を生じることが知られている。^{3), 4)} この疎水性水和の起源に関する議論は現在でも継続的に行われており、^{4)~6)} iceberg の形成によるエントロピー効果説³⁾ や溶媒排除効果説 (cavity 理論)^{7)~9)} が提案されているが、決定的な解決に至っていないのが現状である。

一方、テトラエチルアンモニウムイオン (Et_4N^+) は、Fig. 1 に示すように、溶液中で Et_4N^+ -Et を軸として、*trans-trans.trans-trans* (tt.tt) と *trans-gauche.trans-gauche* (tg.tg) とのコンフォメーション平衡が共存することが知られている。^{10), 11)} 我々は先の研究において、テトラエチルアンモニウム塩水溶液中における Et_4N^+ イオンのコンフォメーション平衡が、疎水性水和と密接な関連があることを見出した。^{12)~14)}

本研究では、疎水性水和を生じないアルコール中での Et_4N^+ イオンの tt.tt-tg.tg 平衡を、様々な濃度、圧力、温度条件下においてラマン分光法により調べた。テトラアルキルアンモニウム塩の水溶液とアルコール溶液のラマンスペクトルを比較・考察することは、疎水性水和に関する重要な情報を提供してくれるはずである。Kanno ら

Fig. 1 Model structures of the tg.tg (Nordic cross) and tt.tt (Greek cross) conformers of Et_4N^+ ion.

は、¹⁵⁾ テトラアルキルアンモニウム塩のアルコール溶液 (メタノール、エタノールおよび *n*-プロパノール) における、ラマン OD (OH) 伸縮振動に関する研究で、アルキル鎖の長さによるカチオンのサイズの違いは、ラマン OD 伸縮振動の波形に大きな影響を与えない、つまりラマン OD 伸縮振動に反映されるカチオンの効果は小さいと言及している。

本研究の結果から、水溶液中とは異なり、アルコール溶液中においては tt.tt 体と tg.tg 体の存在比が、ほぼ均等になることが分かった。その他、コンフォメーション平衡に及ぼす圧力・温度変化の測定から、コンフォメーション (tg.tg-tt.tt) 間の部分モル体積差並びに部分モルエンタルピー差を見積り、溶媒和構造がコンフォメーション平衡に及ぼす影響を考察した。

2 実 験

塩化テトラエチルアンモニウム (Et_4NCl) およびアルコール (ROH ; R = Me, Et and *n*-Pr) は和光純薬製のものを使

[†] 原稿受理 平成 20 年 9 月 22 日 Received Sep. 22, 2008 ©2009 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 防衛大学校応用化学科 〒239-8686 横須賀市走水, Dept. of Appl. Chem., Nat. Defense Acad., Hashirimizu, Yokosuka, 239-8686

** 防衛大学校応用化学科 〒239-8686 横須賀市走水, Dept. of Appl. Chem., Nat. Defense Acad., Hashirimizu, Yokosuka, 239-8686

用した。試料濃度は、圧力や温度を可変させた実験を行うため、また溶液中の溶質と溶媒の存在比が容易に分かる利点があるために、 R (= 溶媒の物質質量/溶質の物質質量) で示した。ラマンスペクトル測定には、JASCO 製の NR-1800 型顕微レーザーラマン分光光度計を用いた。レーザー光として Ar^+ レーザー (514.5 nm) を用い、出力は 350 mW、露光時間は 30 秒で行った。得られたラマンスペクトルの波形解析は、波形解析プログラム GRAMS-386 に用意されている Gaussian-Lorentzian 混合関数を用いた。圧力発生装置として(株)協和製作所製のダイヤモンドアンビルセル (DAC: SR-DAC-KYO3-3d 型) を用い、圧力検定はルビーチップを用いて行った。^{16), 17)}

3 結果および考察

結果の一例として、Fig. 2 にメタノール中における塩化テトラエチルアンモニウムの C_4N 対称伸縮振動のラマンスペクトル変化を示した。ここで、高振動数側の 680 cm^{-1} 付近のピークは tt,tt 体に、低振動数側の 665 cm^{-1} 付近のピークは tg,tg 体に帰属される。¹⁰⁾濃度が変化してもピーク振動数の位置は、ほぼ変化がなかった。得られたスペクトルを波形分離し、intensity fraction すなわち積分面積強度の割合として、下記の式によりそれぞれ表した。

$$f_{tt,tt} = \frac{I_{tt,tt}}{I_{tg,tg} + I_{tt,tt}} \quad f_{tg,tg} = \frac{I_{tg,tg}}{I_{tg,tg} + I_{tt,tt}} \quad (1)$$

ここで、 $f_{tt,tt}$ および $f_{tg,tg}$ は、それぞれ tt,tt 体および tg,tg 体の intensity fraction を、 $I_{tt,tt}$ および $I_{tg,tg}$ は、それぞれ tg,tg 体および tt,tt 体のラマン散乱断面積を示す。

先の研究で^{12), 13)}我々は tt,tt 体の Intensity fraction と R の関係より、 tt,tt 体の増加と疎水性水和との関連、すなわち Et_4N^+ イオンによる疎水性水和は tg,tg 体よりも tt,tt 体を好むことを明らかにした。一方、Fig. 3 に示すように、アルコール溶液の結果からは、どの溶液中においても、 $f_{tt,tt}$ と $f_{tg,tg}$ の値が 0.5 付近になるということが分かった。つまり、疎水性水和を生じないアルコール溶液中で

Fig. 2 Typical Raman spectra of the C_4N symmetric stretching mode of Et_4NCl in methanol as a function of concentration at 0.1 MPa and 298 K.

Fig. 3 Concentration dependences of the intensity fraction of the tt,tt and tg,tg conformers of Et_4N^+ ion in alcohol Et_4NCl solutions.

●: $f_{tt,tt}(\text{MeOH})$, ■: $f_{tt,tt}(\text{EtOH})$, ▲: $f_{tt,tt}(n\text{-PrOH})$
○: $f_{tg,tg}(\text{MeOH})$, □: $f_{tg,tg}(\text{EtOH})$, △: $f_{tg,tg}(n\text{-PrOH})$

は、 $f_{tt,tt}$ と $f_{tg,tg}$ の割合はほぼ 1 : 1 であり、 tt,tt 体が必ずしも優勢にはならない。この傾向は、メタノール、エタノールおよび n -プロパノールで共通であり、アルコールのような疎水性水和を起こさない溶液中では、 tt,tt 体が優勢でなくなることができる。逆に言うと、このことは、 Et_4N^+ の疎水性水和が tt,tt 体を好むことを間接的に支持するものである。

ただし、ほとんどの溶液において、高塩濃度領域では tt,tt 体の割合が若干減少 (tg,tg 体の割合が若干増加) しており、濃厚領域においては、 tg,tg 体の方ができやすくなることが分かった。この傾向は水溶液の場合と同様である。

疎水性水和作用の発現に、水の基本構造の存在の有無は重要でないという報告¹⁸⁾によれば、疎水性水和は低塩濃度領域 (希薄領域) のみならず、高塩濃度領域 (濃厚領域) においても重要な役割を果たしていると言えるが、この濃厚溶液中で tg,tg 体が有利になる現象は、水溶液とアルコール溶液で共通であることから、単に濃厚溶液中では、溶媒和するにあたり、充分な数の溶媒分子がないため、疎水基と疎水基の重なり合い (疎水性相互作用) が起こりやすくなっていることが起因していると考えられる。アルコール溶液中では、アルコールの疎水基と Et_4N^+ イオンの疎水基が相互作用していることも考えられ、疎水性相互作用が生じると tg,tg 体が増加してくるものと思われる。すなわち、 Et_4N^+ イオン周囲の環境変化が、コンフォメーション平衡の変化として明瞭に現れていると言える。

アルコールの OH 伸縮振動スペクトルからも、アルコール溶液の構造についての重要な情報が得られると考えられる。電解質のアルコール溶液の OH 伸縮振動には、 $2800 \sim 3100\text{ cm}^{-1}$ に広がる CH 伸縮振動スペクトルの裾が重なるため、CH 伸縮振動スペクトルとの重なりがないアルコールの H を D で置換した重水素化アルコール (ROD) 溶液の研究がこれまでに行われている。^{15), 19), 20)} 重水素化メタノール (MeOD) および重水素化エタノール

(EtOD) に、塩化テトラアルキルアンモニウム {塩化テトラメチルアンモニウム (Me_4NCl), 塩化テトラエチルアンモニウム (Et_4NCl), 塩化テトラプロピルアンモニウム ($n\text{-Pr}_4\text{NCl}$)} を溶解した溶液 ($R=10$) の室温における OD 伸縮振動スペクトルの結果から, Me_4NCl , Et_4NCl , $n\text{-Pr}_4\text{NCl}$ 溶液では, 純粋な ROD よりも高振動数側にピークが移ることが示された. このことは, 塩の溶解に伴い水素結合が弱まっていることを示している. 興味深いことは, 本研究の intensity fraction の結果と同様に, 3 種類の溶液のスペクトルには, ほとんど差が見られなかったことである. さらに, MeOD 溶液と (重) 水溶液の比較¹⁵⁾からは, スペクトルの形状に大きな違いはないが, 重水溶液の方が MeOD 溶液と比較して低振動数側にスペクトルが現れることが示された. つまり重水溶液中では, MeOD 溶液中より強い水素結合が存在していることになる. これは, 単純な溶媒和以外の何らかの効果, すなわち水溶液中でのみ生じる疎水性水和の特徴が現れていると言えるのかも知れない.

テトラアルキルアンモニウム塩のアルコール溶液では, ラマン OD 伸縮振動に反映されるカチオンの効果 (アルキル鎖の長さ) は小さいという報告¹⁵⁾と, C_4N 対称伸縮振動の intensity fraction の濃度依存性に対するアルコールのアルキル鎖の長さによる影響が小さい事実は, 少なからず関連性があると思われ, 溶媒和構造とコンフォメーション平衡は密接な関連をもっていると言える.

Fig. 4 に Et_4NCl メタノール溶液の C_4N symmetric stretching mode のラマンスペクトルの圧力依存性を示す.

結果から, 加圧に伴い tt,tt 体の積分面積強度比は増加し, tg,tg 体のそれは減少することが分かった. この傾向は, 全測定濃度領域で同様であった. 各コンフォマーのピーク振動数は, 加圧とともに高振動数側に大きくシフ

Fig. 4 Typical Raman spectra of the C_4N symmetric stretching mode of the methanol Et_4NCl solution as a function of pressure at 298 K ($R=10$).

トすることが分かった. 次に, 各コンフォメーション間の積分面積強度比の圧力依存性より, コンフォメーション間の部分モル体積差 ($\Delta V^{tg,tg \rightarrow tt,tt}$) を, 式 (2) に従い見積った.

$$\Delta V^{tg,tg \rightarrow tt,tt} = -8.314T \left\{ \frac{\partial \ln(I_{tt,tt}/I_{tg,tg})}{\partial p} \right\}_T \quad (2)$$

Fig. 5 に $\Delta V^{tg,tg \rightarrow tt,tt}$ と R の関係を示す. 誤差範囲は, 式 (2) による関数フィットから生じる誤差を示している. 全測定濃度領域において, $\Delta V^{tg,tg \rightarrow tt,tt}$ の値は, 基本的に負の値をとることが分かった. つまり, コンフォメーション変化の tt,tt 体に起因する体積は, tg,tg 体のそれよりも小さいと言える. ただし, エタノールやプロパノールのように, アルキル鎖が長くなると濃度変化に対する $\Delta V^{tt,tt \rightarrow tg,tg}$ の変化量は, メタノールに比べるとかなり小さくなることが分かる. メタノールは H_2O の中の一つの水素原子がメチル基で置き換えられた, いわば「水のアルキル置換体」と見なすことができるが, アルキル鎖が長くなるにつれて水との類似性が失われ, むしろ炭化水素の性質に似てくることを良く反映しているものと思われる.

次にコンフォメーション平衡に及ぼす温度効果の結果について示す. 結果の一例として, Fig. 6 にメタノール溶液中における C_4N 対称伸縮振動のラマンスペクトルの温度依存性を示す. 全ての溶液で, 測定した領域においては温度低下に伴い tt,tt 体の積分面積強度は増加し, tg,tg 体の積分面積強度が減少することが分かった.

圧力変化の場合と同様に, 各コンフォメーション間の積分面積強度比の温度依存性から, コンフォメーション間の部分モルエンタルピー差は, 式 (3) に従い見積ることができる.

$$\Delta H^{tg,tg \rightarrow tt,tt} = -8.314 \left\{ \frac{\partial \ln(I_{tt,tt}/I_{tg,tg})}{\partial (1/T)} \right\}_p \quad (3)$$

すなわち, 各コンフォメーション間のピーク面積強度比の温度依存性を, van't Hoff プロット [$\ln(I_{tt,tt}/I_{tg,tg})$ vs. $1/T$] にして, その傾きから $\Delta H^{tg,tg \rightarrow tt,tt}$ が求められる. 各溶液における $\Delta H^{tg,tg \rightarrow tt,tt}$ の濃度依存性を Fig. 7 に示す.

Fig. 5 Concentration dependences of the $\Delta V^{tg,tg \rightarrow tt,tt}$ of alcohol Et_4NCl solutions at 298 K.

●:MeOH, ■:EtOH, ▲:n-PrOH

Fig. 6 Typical Raman spectra of the C_4N symmetric stretching mode of the methanol Et_4NCl solution as a function of temperature at 0.1 MPa ($R = 10$).

Fig. 7 Concentration dependences of the $\Delta H^{ig.tg \rightarrow tt.tt}$ of the alcohol Et_4NCl solutions at 0.1 MPa.

●:MeOH, ■:EtOH, ▲:n-PrOH

Fig. 5と同様に誤差範囲は、van't Hoff プロットによる関数フィットから生じる誤差を示している。得られた結果から、 $\Delta H^{ig.tg \rightarrow tt.tt}$ の値は測定濃度領域では全て負の値をとることが分かった。これは、 $tg.tg$ 体から $tt.tt$ 体へとコンフォメーション平衡が移行する方が熱的に安定であることを示している。また、濃度が希薄になるにつれて $\Delta H^{ig.tg \rightarrow tt.tt}$ の値が増加する、つまり $tt.tt$ 体と $tg.tg$ 体のエンタルピー差が減少する傾向は、各溶液で共通である。さらには、測定範囲内では、各アルコール間で $\Delta H^{ig.tg \rightarrow tt.tg}$ の値の差がほとんどないことが見て取れる。

$\Delta V^{ig.tg \rightarrow tt.tt}$ と $\Delta H^{ig.tg \rightarrow tt.tt}$ の値について、水溶液の場合に得られた結果^{13), 14)}と比較すると、両値ともアルコール溶液の方が(絶対)値が小さくなる傾向があることが分かった。少なくともコンフォメーション変化から見ると、溶媒和構造の違い、すなわち疎水性水和を生じないアルコール溶液では水溶液との明確な差が結果に現れたと言える。ただし、アニオンが溶媒構造に与える影響も

少なからずあることから、疎水性水和の解明には、さらなる系統的な研究が必要であろう。

4 結 言

本研究の成果から得られた内容は、以下のようにまとめられる。

(1) アルコールのような疎水性水和を起こさない溶液中では、 $tt.tt$ 体が優勢ではなくなることから、 Et_4N^+ イオンの疎水性水和が、 $tt.tt$ 体を好むことを間接的に支持した。

(2) メタノール、エタノールおよび*n*-プロパノール溶液では、アルコールのアルキル鎖の長さによるサイズの違いがコンフォメーション平衡に及ぼす影響は小さい。

(3) アルコール溶液においても、濃厚領域で $tg.tg$ 体の割合が、若干増加することが分かった。このことは、溶媒分子が不足すると、 $tg.tg$ 体ができやすくなることを示している。

(4) $\Delta V^{ig.tg \rightarrow tt.tt}$ の結果から、 $tt.tt$ 体周りの溶媒和の効果による体積差は、 $tg.tg$ 体周りのそれよりも小さいことが示された。この結果と呼応して、部分モルエンタルピー差 $\Delta H^{ig.tg \rightarrow tt.tt}$ の値からも、 $tt.tt$ 体の方が熱的に安定であることが分かった。

以上のような結果から、水溶液の結果と合わせて考えると、テトラエチルアンモニウムイオンのコンフォメーション平衡と溶媒和構造には、密接な関連があると結論できる。

参 考 文 献

- 1) W-Y. Wen, "Structural aspects of aqueous tetraalkylammonium salt solutions", *Journal of Solution Chemistry*, Vol.2, No.2-3, pp.253-276 (1973).
- 2) S. Jain and J. C. Ahluwalia, "Differential scanning calorimetric studies on the effect of ammonium and tetraalkylammonium halides on the stability of lysozyme", *Journal of Biophysics*, Vol.59, pp.171-177 (1996).
- 3) H. S. Frank and M. W. Evans, "Free volume and entropy in condensed systems III. Entropy in binary liquid mixtures ; Partial molal entropy in dilute solutions ; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes", *Journal of Chemical Physics*, Vol.13, No.11, pp.507-532 (1945).
- 4) F. Frank, "Water : A comprehensive treatise", Vol.2, Chap.3, (1973) Plenum Press.
- 5) K. A. Dill, "Dominant forces in protein folding", *Biochemistry*, Vol.29, No.31, pp.7133-7155 (1990).
- 6) L. R. Pratt and A. Pohorille, "Hydrophobic effects and modeling of biophysical aqueous solution interfaces", *Chemical Review*, Vol.102, pp.2671-2692 (2002).
- 7) R. A. Pierotti, "A scaled particle theory of aqueous and non-aqueous solutions", *Chemical Review*, Vol.76, pp.717-726 (1976).
- 8) K. Soda, "Hydrophobic hydration of nonpolar solutes. I. Comparison of the solvation structure between water and hard-sphere solvents", *Journal of Physical Society Japan*, Vol.58, pp.4643-4649 (1989).

- 9) K. Soda, "Hydrophobic hydration of nonpolar solutes. II. Analysis of the role of repulsive interactions between solute and water in determining hydration structure", *Journal of Physical Society Japan*, Vol.59, pp.1093-1103 (1990).
- 10) C. Naudin, F. Bonhomme, J. Bruneel, D. J. Grondin, J. C. Lassegues and L. Sevant, "Rotational isomerism of the tetraethylammonium cation in solution and in the solid state", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.31, pp.979-985 (2001).
- 11) V. B. Luzhkov, F. Osterberg, P. Acharya, J. Chattopadhyaya and J. Åqvist, "Computational and NMR study of quaternary ammonium ion conformations in solution", *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol.4, pp.4640-4647 (2002).
- 12) T. Takekiyo and Y. Yoshimura, "Drastic change in the conformational equilibrium of tetraethylammonium bromide in the glassy aqueous solution", *Chemical Physics Letters*, Vol.420, pp.8-11 (2006).
- 13) T. Takekiyo and Y. Yoshimura, "Raman spectroscopic study on the hydration structures of tetraalkylammonium cation in water", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol.110, pp.10829-10833 (2006).
- 14) T. Goto, T. Takekiyo and Y. Yoshimura, "Raman study on the hydration structure of Tetraethylammonium chloride in water", *Journal of Physics : Conference series*, Vol.121, 042005 (1-5) (2008).
- 15) H. Kanno and F. Hidaka, "Raman OD stretching spectral differences between aqueous and alcoholic tetraalkylammonium chloride solutions", *Chemical Physics Letters*, Vol.379, pp.216-222 (2003).
- 16) G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, "Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar", *Journal of Applied Physics*, Vol.46, pp.2774-2780 (1975).
- 17) H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner and D. J. Steinberg, "Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar", *Journal of Applied Physics*, Vol.49, pp.3276-3283 (1978).
- 18) H. Kanno, Y. Yoshimura and A. Ohnishi, "Hydrophobic hydration in concentrated aqueous solution", *Cryobiology and Cryotechnology*, Vol.41, pp.104-106 (1995).
- 19) I. M. Strauss and M. C. R. Symons, "Solvation spectra. Part 54. A low temperature infrared spectroscopic study of the solvation", *Journal of Chemical Society, Faraday Transaction I*, Vol.73, pp.1796-1806 (1977).
- 20) H. Kanno and S. Yamaguchi, "Pre-resonance Raman effect on the OD stretching Raman spectra of methanolic LiX solutions (X = Cl, Br and I)", *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol.24, pp.403-406 (1993).