

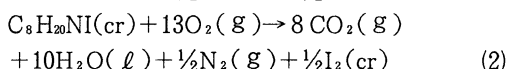
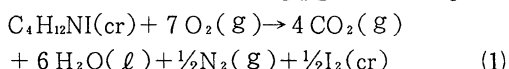
テトラアルキルアンモニウムイオンの水和エンタルピー

テトラアルキルアンモニウム塩はイオン性結晶で、水などの極性溶媒によく溶けることが知られています。しかし、テトラアルキルアンモニウムイオンの表面は疎水性基で覆われているので、その水和の構造や水和エネルギーの大きさに興味もたれます。近年、イオンの水和構造や溶液での動的挙動について、MD法などの計算機実験が盛んに行なわれるようになってきましたが、その基礎となるイオン・水分子間の相互作用エネルギーについては、まだ不確定なところが多いというのが実情であると思われます。

私たちはヨウ化テトラメチルアンモニウム塩 (TMAI) とヨウ化テトラエチルアンモニウム塩 (TEAI) の燃焼熱を測定することにより、これら塩の標準生成エンタルピーを決定しました。また、これをもとにテトラメチルアンモニウムイオン (TMA⁺) とテトラエチルアンモニウムイオン (TEA⁺) の水和エンタルピーの評価を行ないました。

(1) 結晶および水和イオンの標準生成エンタルピー

燃焼熱測定実験は、当研究室で開発された水を熱媒体とする定温壁型のカロリメータを用いて行ないました。試料の塩はそれだけでは完全燃焼させることができませんので、安息香酸を助燃剤として使用しました。TMAIおよびTEAIのモル燃焼エネルギー $\Delta_c U^\circ$ は次の理想燃焼反応に対して、それぞれ $-3079.0 \pm 2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-5694.9 \pm 3.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ と決定されました。



実際、ヨウ素は単離し、ほとんど固体で存在します。

これをもとにTMAIとTEAIの結晶の標準生成エンタルピー $\Delta_{\text{in}} H^\circ$ の文献値を用い、(3)に従って水和イオンの標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ(\text{aq})$ および塩化物塩、臭化物塩の $\Delta_f H^\circ(\text{cr})$ を決定しました。結果を表1に示します。

$$\Delta_f H^\circ(\text{A}^+, \text{aq}) + \Delta_f H^\circ(\text{X}^-, \text{aq}) = \Delta_f H(\text{AX}, \text{cr}) + \Delta_{\text{in}} H^\circ(\text{AX}, \text{cr}) \quad (3)$$

Table. 1 Standard Enthalpies of Formation.

Compound	State	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
TMAC l	cr	-276.4 ± 2.8
TMAB r	cr	-251.0 ± 2.8
TMAI	cr	-203.9 ± 2.7
TMA ⁺	aq	-105.2 ± 2.8
TEAC l	cr	-369.4 ± 3.4
TEAB r	cr	-342.7 ± 3.3
TEAI	cr	-300.2 ± 3.2
TEA ⁺	aq	-215.1 ± 3.3

(2) 水和エンタルピー

イオン A^+ の水和エンタルピー $\Delta_h H^\circ(A^+)$ は次式で求められます。

$$\Delta_h H^\circ(A^+) = \Delta_f H^\circ(A^+, \text{aq}) - \Delta_f H^\circ(A^+, \text{g}) + \Delta_h H^\circ(\text{H}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{g}) \quad (4)$$

$\Delta_f H^\circ(\text{g})$ は気相イオンの標準生成エンタルピーで後の2項は、 $\Delta_f H^\circ(A^+, \text{aq})$ が $\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq})$ をゼロとして定義されていることによるものです。 $\Delta_h H^\circ(\text{H}^+)$ は最近の気相水和クラスターのデータに基づいた文献値を用いました。

またテトラアルキルアンモニウムイオンの $\Delta_f H^\circ(\text{g})$ は知られていませんが、プロトン化した気相のアルキルアミンの標準生成エンタルピーをアルキル基の数に対してプロットし、その外挿値から決めました。

このようにして得られた水和エンタルピーは、 TMA^+ で -251 kJ mol^{-1} 、 TEA^+ で -239 kJ mol^{-1} と求められました。これらの値は、結晶の溶解のエンタルピー、クーロンエネルギーなどから求められたこれまでの推定値よりも大きな安定化を示しており、特に TEA^+ では 60 kJ mol^{-1} 以上ちがっていることがわかりました。このこ

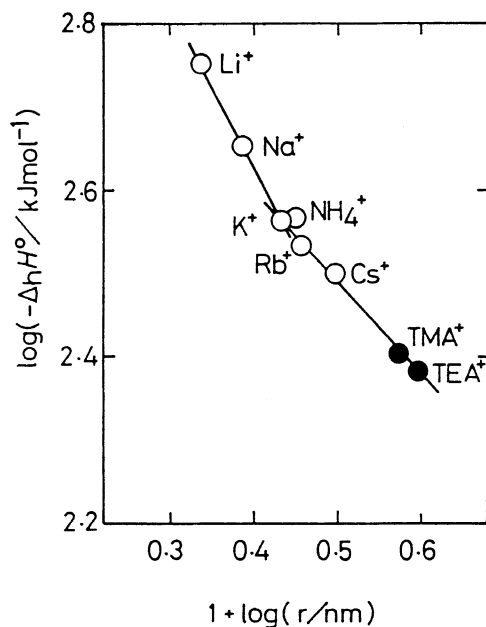


Fig. 1 Hydration radius dependence of hydration enthalpies.

とは主に、これまでの推定において結晶内の非イオン性結合のみつもりが小さすぎたことによっています。

図1はアルカリイオンと TMA^+ 、 TEA^+ の水和エンタルピーの水和半径依存性を示しています。これらは K^+ で交叉する2本の直線に乗っていることがわかります。

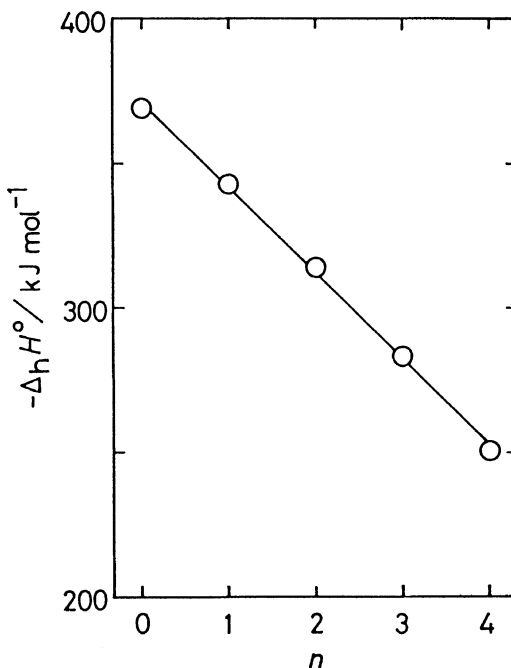


Fig. 2 Hydration enthalpies of methylammonium ions as a function of the number of methyl-groups.

図2はアンモニウムイオンのメチル置換による水和エンタルピーの変化を示しています。図からわかるように、よい直線関係があります。このことは水和エンタルピーの加成性を表わしており、置換基1個ごとの水和エンタルピーを評価すると水素 -92 kJ mol^{-1} 、メチル基 -63 kJ mol^{-1} 、エチル基 -60 kJ mol^{-1} となります。

参考文献

長野八久, 崎山 稔, 藤原匡之, 近藤泰彦, 第23回熱測定討論会(広島), 2110B(1987); 第10回溶液化学シンポジウム(福岡), 2R14(1987); *J. Phys. Chem.* 投稿中.