

テトラアルキルアンモニウムイオンの絶対水和エンタルピー

疎水性水和は溶液の化学にとって最も基本的な概念の一つです。種々の有機化合物の溶解、両親媒性物質のミセル・ゲル形成、溶液反応における溶媒効果などを説明するためのキーワードになっています。ところが、これだけ多方面に活躍している概念であるのに、未だにその内容は全く定性的なものに留まっています。その理由の一つに、疎水性水和をすると考えられる物質の溶解度が小さいため、水和エネルギーの測定値がほとんどないことがあります。テトラアルキルアンモニウム塩はイオン性であるために、アルキル鎖が長くても十分に大きい溶解度を持っています。我々はテトラメチル-, テトラエチル-, テトラ-*n*-ブチルアンモニウムのヨウ化物塩の燃焼熱測定を行い、これらの結晶の標準生成エンタルピーを決定しました。また、これら化合物の溶解エンタルピーの値を使って、水和陽イオンの標準生成エンタルピーを決めました。さらに最近の気相イオンの熱力学データから、テトラアルキルアンモニウムイオンの気相での標準生成エンタルピーを推定しました。それらの値を表1に示します。

水和イオンの標準生成エンタルピーは H^+ イオンのそれをゼロと置いた規約値ですので、1価陽イオンの絶対水和エンタルピーは

$$\Delta_{hyd}H^\circ(M^+) = \Delta_f H^\circ(M^+, aq) - \Delta_f H^\circ(M^+, g) + \Delta_{hyd}H^\circ(H^+) + \Delta_f H^\circ(H^+, g).$$

と表わされます。ここで、 $\Delta_{hyd}H^\circ(H^+)$ は H^+ イオンの絶対水和エンタルピーで、今回 -1136 kJ/mol を採用しました。なお H^+ イオンの絶対水和エンタルピーについては三つの文献の最後のものを参照してください。このようにして、我々はテトラメチル-, テトラエチル-, テトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオンの絶対水和エンタルピーをそれぞれ -251 ± 17 kJ/mol, -239 ± 17 kJ/mol, -260 ± 20 kJ/mol と決定しました。これらは従来の推定値が絶対値で 60 kJ/mol 以上も小さかったことを示しています。

テトラアルキルアンモニウムイオンの分子模型を作ってみると、アルキル鎖が長くなるに連れて、イオンの形は従来水和エネルギーや分子運動を説明するために使われてきた球状よりも、平板状と見るほうがふさわしいことが分かります。そこで、これらのイオンの形状を考慮した Born のモデルによって、静電的水和エンタルピーの計算をすると、静電的水和エンタルピーはイオンが大きくなるに連れて単調に小さくなるのではなく、テトラメチルアンモニウムイオン以外はほぼ同じ値を持つことが見いだされました。

Table 1 Standard enthalpies of formation of tetra-alkylammonium ions and their crystalline halides at 298.15 K.

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$		
	$M^+ = \text{TMA}^+$	$M^+ = \text{TEA}^+$	$M^+ = \text{TBA}^+$
$M^+ (aq)$	-105.2 ± 2.8	-215.1 ± 3.3	-426.7 ± 3.0
MI (cr)	-203.9 ± 2.7	-300.2 ± 3.2	-498.6 ± 2.7
MBr (cr)	-251.0 ± 2.8	-342.7 ± 3.3	-540.3 ± 3.2
MCl (cr)	-276.4 ± 2.8	-369.4 ± 3.4	-564.8 ± 3.1
$M^+ (g)^a)$	546 ± 16	424 ± 16	234 ± 20

TMA⁺; (CH₃)₄N⁺, TEA⁺; (C₂H₅)₄N⁺, TBA⁺; (*n*-C₄H₉)₄N⁺

a) Thermal electron convention

一方、非静電的（疎水性）水和の大きさを見積る最も簡単な方法は、アルカンの水和エンタルピーが炭素数に比例すると仮定し、低分子アルカンの実測値を直線外挿した値を疎水性水和の成分として採用することです。これによると、テトラメチル-, テトラエチル-, テトラ-*n*-ブチルアンモニウムイオンの疎水性水和のエンタルピーはそれぞれ -29kJ/mol – 41kJ/mol , -65kJ/mol となります。これらの値と上に述べた平板状イオンの静電的エンタルピーの値を足し合わせると、我々が新たに決めた絶対水和エンタルピーをたいへん良く説明することが分かりました。疎水性水和の大きさがアルキル鎖長に比例するということは、それがファンデアワールス力のような短距離相互作用に支配されていて、分子の部分ごとの水和の和として考えられることを意味しています。

今回、我々はテトラアルキルアンモニウムイオンの絶対水和エンタルピーを決定し、それらが従来期待されていたよりも、かなり大きいことを見いだしました。これらは今後、疎水性水和の分子論的研究にとって基本的データになるものと期待されます。

参考文献

Y. Nagano, M. Sakiyama, T. Fujiwara, Y. Kondo, *J. Phys. Chem.* **92**, 5823 (1988).

Y. Nagano, H. Mizuno, M. Sakiyama, T. Fujiwara, Y. Kondo, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 印刷中.

崎山 稔, 長野八久, 熱測定, **17**, 182(1990); **18**(1), 印刷中.