

## ノ ー ト

## ヘキサメチルホスホルアミド溶媒中における高級テトラアルキルアンモニウム塩類の支持電解質としての性質\*

桜 幸 子\*\*

(1978年6月9日受理)

## 1 緒 言

非水溶媒を用いる電気化学的研究分野においては、テトラアルキルアンモニウム塩がよく用いられている。これらの塩類のうち、炭素数が比較的少ないテトラエチル、テトラブチルなどのアンモニウム塩については多くの報文がある<sup>1)</sup>。最近、これらの支持電解質の合成において従来の反応溶媒であるアセトニトリルの代わりにニトロベンゼンを用いて、反応速度を高めた優れた実験ノートが出された<sup>2)</sup>。

著者は最近、非水溶媒中における電極反応の研究において、更に炭素数の多いテトラアルキルアンモニウム塩類を必要とした<sup>3)4)</sup>。ところが、非対称な高級テトラアルキルアンモニウム塩類は、溶媒抽出などの際の試薬として広く使用されているが<sup>5)</sup>、対称な高級テトラアルキルアンモニウム塩類については、わずかに Eastman Kodak Co. より臭化テトラヘプチルアンモニウム、臭化テトラヘキシルアンモニウム塩が市販されているにすぎない。合成法の文献については、臭化テトラペンチルアンモニウム(及びヨウ化物)、臭化テトラヘキシルアンモニウム、臭化テトラヘプチルアンモニウム(及びヨウ化物)、臭化テトラオクチルアンモニウム(及びヨウ化物)を、エチルメチルケトン中で、それに相当する第3アミンとハロゲン化アルキルとで合成したものがあるにすぎない<sup>6)</sup>。更に大きいアルキル基を持つ高級テトラアルキルアンモニウム塩の合成をここに報告する。又、これらの塩類を非水溶媒(特に非常に塩基性が大きい溶媒)中でポーラログラフ測定の際の支持電解質として用いるときの特性

\* ヘキサメチルホスホルアミド中における電気化学的研究(第8報)。前報は、S. Sakura: *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 325 (1977)

\*\* 浜松医科大学化学教室: 静岡県浜松市半田町

を中心にその物性を考察する。

## 2 実 験

## 2.1 試薬の合成

臭化テトラドデシルアンモニウム: トリドデシルアミン(東京化成 K. K., 1級)と臭化ドデシル(東京化成 K. K., 特級)の等モル混合液に同体積のニトロベンゼンを加えて、溶液温度を 130°C 前後に保ち、1週間加熱還流した。溶液の色は黄色から黄かっ色を経て黒色となった。粘性の高い液が得られた。この反応液に氷冷酢酸エチルを加えて、かくはんし冷却すると、(1~2)分後に黒い溶液と白い沈殿に別れたので、ガラスフィルターを用いて吸引ろ過した。フィルター上の沈殿を少量のアセトンで3回洗浄した後、真空加熱乾燥(50°C)して白色のりん片状結晶を得た。mp(66.0~71.0)°C, 元素分析結果: H: 12.66%(12.75%); C: 71.56%(72.90%); N: 1.74%(1.77%)\*\*\*, 吸湿性なし。

テトラドデシルアンモニウム過塩素酸塩: 熱メタノール中に臭化テトラドデシルアンモニウムを溶かし、当量以上の過塩素酸を加えると白色沈殿が生じた。更に水を加えて、ろ別し、熱エタノールに溶かし、水を加えて生じた沈殿を吸引ろ過した。熱エタノールに溶かしての再結晶の操作を3回繰り返した後、真空加熱乾燥(50°C)して白色のりん片状結晶を得た。mp(64.0~73.0)°C, 吸湿性なし。

臭化テトラデシルアンモニウム: トリデシルアミン(東京化成 K. K., 1級)と臭化デシル(東京化成 K. K., 1級)を用いて、臭化テトラドデシルアンモニウムの場合と同様にして合成した。反応終了後に氷冷酢酸エチルを加えて、かくはんしながら氷冷すると約2時間後に沈殿がではじめた。これを吸引ろ過し、氷冷酢酸エチル中での再結晶を繰り返し、真空加熱乾燥(50°C)して、白色のりん片状結晶を得た。mp(82.0~83.5)°C, 元素分析結果: H: 12.22%(12.45%); C: 73.04%(73.23%); N: 2.21%(2.14%)\*\*\*, 吸湿性なし。

テトラデシルアンモニウム過塩素酸塩: テトラドデシルアンモニウム過塩素酸塩のときと同じ操作で合成し、真空加熱乾燥(50°C)した。白色りん片状結晶。mp(119.5~122.0)°C, 吸湿性なし。

テトラヘプチルアンモニウム過塩素酸塩: 市販の臭化テトラヘプチルアンモニウム(Eastman Kodak Co.)を熱エタノールに溶かし、当量以上の過塩素酸を加える

\*\*\* 京都大学有機微量元素分析センターの有機微量元素分析結果。数値は結果を示し、括弧内の数値は、予想含有率を示す。

と白色沈殿を生じた。以下、テトラドデシルアンモニウム過塩素酸塩の場合と同様に合成し、風乾した。白色のりん片状結晶, mp (126.0~127.0) °C, 吸湿性なし。

テトラヘキシルアンモニウム過塩素酸塩：市販の臭化テトラヘキシルアンモニウム (Eastman Kodak Co.) を用いて、テトラヘプチルアンモニウム過塩素酸塩の場合と同様に合成して、風乾した。白色りん片状結晶, mp (104.5~106.5) °C, 吸湿性なし。

## 2.2 測定

ポーラログラフ測定：柳本三電極 P8-DP 型を用い、溶媒はヘキサメチルホスホルアミド (HMPA), 参照電極は Ag/0.1 M AgClO<sub>4</sub>(HMPA) を用いた。水銀柱の高さ 62 cm, 0.05 M Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>-HMPA 中の滴下水銀電極の特性：DME-A;  $m=1.760 \text{ mg s}^{-1}$ (開回路),  $t$ (水銀滴下時間)=1.450 s (-2.6 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>), DME-B;  $m=1.880 \text{ mg s}^{-1}$ (開回路),  $t=1.390 \text{ s}$  (-2.6 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)。電気伝導度測定：横河ヒューレットパッカード製万能ブリッジ BV-Z-13 B型及び柳本製電導度セルC形を用いた。

## 3 結果

Fig. 1 はテトラアルキルアンモニウム塩の各アルキル基の炭素数 ( $n$ ) と融点 (mp) の関係を示す。これらの塩の分子量と融点の関係も Fig. 1 と同様になる。ただし、上記以外の塩の融点は次のとおりである。NH<sub>4</sub>Br : 54.2 °C (加圧)<sup>7)</sup>, Me<sub>4</sub>NBr : 230 °C<sup>8)</sup>, Et<sub>4</sub>NBr : (286~287) °C<sup>2)</sup>, Bu<sub>4</sub>NBr : (118.7~119.3) °C<sup>2)</sup>, Hex<sub>4</sub>NBr : (95~99) °C, Hep<sub>4</sub>NBr : (87.0~88.0) °C, Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> : >300 °C<sup>2)</sup>, Pr<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> : (243.0~244.0) °C, Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> : (205.5~206.8) °C<sup>2)</sup>。Fig. 1 から、 $n$  が 4 又は 6 のあたりを境として、融点と炭素数の関係が明らかに変化していることが示されている。

同時にこれらの過塩素酸塩の電子顕微鏡写真をみると、 $n$  が 4 以上になると、柱状結晶からりん片状結晶に変わっている。

Table 1 に、非常に塩基性の強い非水溶媒 HMPA 中で、これらの塩を支持電解質として用いたときの使用可能電位領域を示す。 $n=6$  のとき、負電位への使用可能電位が最も広いが、 $n:1\sim7$  は、ほぼ同じ電位領域である。ところが、 $n=10, 12$  になると、極端に使用可能電位が狭くなる。

Fig. 2 に、これらの支持電解質溶液中におけるナトリウムイオンの還元波を示す (DME-B)。 $n=2$  の溶液中では、支持電解質陽イオンの最終放電まで、ナトリウム

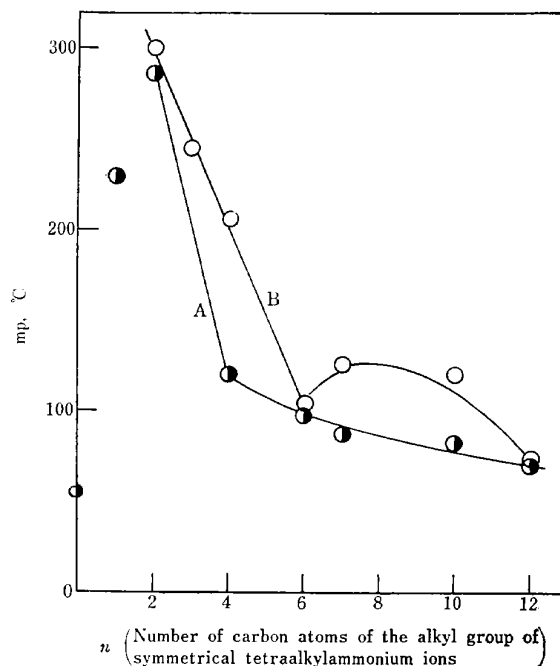


Fig. 1 The relationship between the melting point of the normal tetraalkylammonium salts and the number of carbon atoms in the alkyl group

A : Tetraalkylammonium bromide; B : Tetraalkylammonium perchlorate

Table 1 Potential range usable for polarographic measurement in HMPA

Supporting electrolyte	Potential range (V)	DME
Me <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0.2~-3.0	B
Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0.2~-3.1	B
Pr <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0.2~-3.1	B
Bu <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0.2~-3.1	B
Hex <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0.2~-3.2	B
Hep <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	-0.2~-3.1	A
Dec <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> †	-0.2~-1.8	A
Dod <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub> †	-0.2~-1.8	A

Working electrode : DME; Reference electrode : Ag/0.1 M AgClO<sub>4</sub> (HMPA); Measured at 25.0°C; Current sensitivity, 30 nA/mm on polarograms, was used for determination of the usable potential range. The concentration of supporting electrolyte : 0.05 M except†; † Solution saturated with the salt <0.05 M

イオンは還元されない。 $n=4$  で先行反応に強く支配される小さい還元波を示すが、 $n=6$  では、ほとんど拡散支配に近い還元波になる<sup>9)</sup>。 $n=10, 12$  の還元電位は、ナトリウムイオンの還元電位より正なので、支持電解質として用いることができない (Table 1)。

これらの電気毛管曲線を Fig. 3 及び 4 に示す。 $n$  が大きくなるにつれて、電気毛管曲線の曲線の傾きが緩やかになり、水銀面への吸着が減少している<sup>9)</sup>。ところ

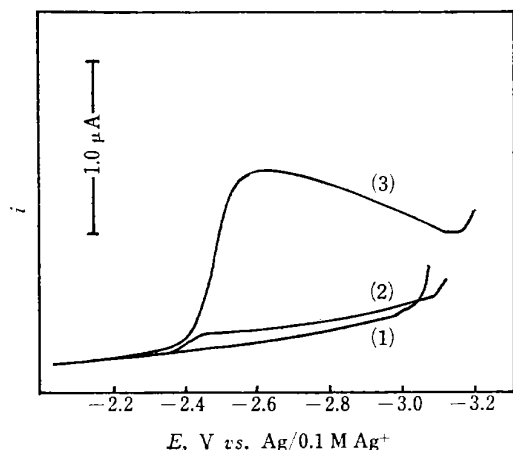


Fig. 2 Polarograms of 1 mM NaClO<sub>4</sub> in HMPA

Supporting electrolyte : (1) Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (2) Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (3) Hex<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>; Concentration : 0.05 M, with DME-B

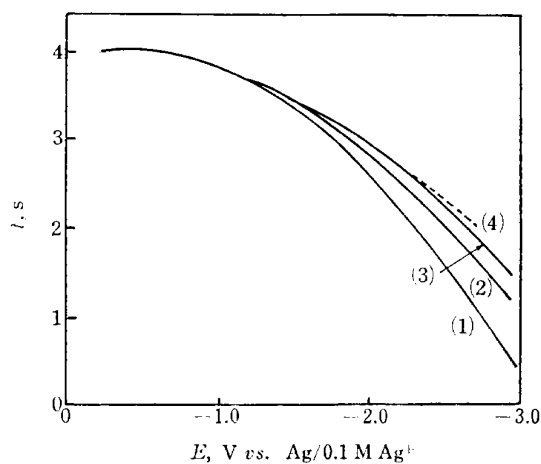


Fig. 3 Electrocapillary curves in HMPA

Supporting electrolyte : (1) Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (2) Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (3) Hex<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (4) LiClO<sub>4</sub>; Concentration : 0.05 M, with DME-B

が、 $n=10, 12$  になると、 $-1.3$  V より正電位に吸着がみられる<sup>3)</sup>。

Table 2 に、これらテトラアルキルアンモニウム塩を

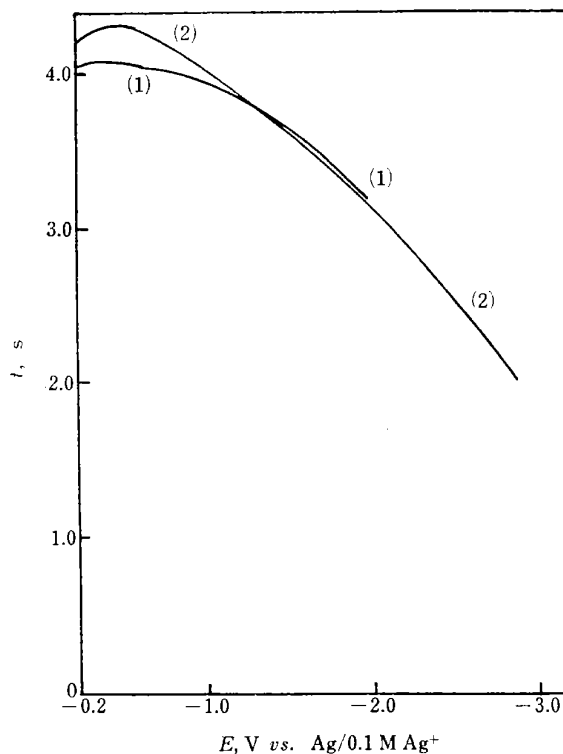


Fig. 4 Electrocapillary curves in HMPA

Supporting electrolyte : (1) Saturated Dec<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> and saturated Dod<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>, (2) 0.05 M LiClO<sub>4</sub>, with DME-A

HMPA 溶液中に溶かしたときの Stokes イオン半径( $r_s$ )と溶媒和有効イオン半径( $r_{\text{eff}}$ )を示す<sup>4)</sup>。これらの値は、テトラアルキルアンモニウム過塩素酸塩を HMPA 中に溶かし、電気伝導度を測定し、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> の  $\lambda_0^-$  が 15.5<sup>10)</sup> と仮定して各々の  $\lambda_0^+$  を求め、Stokes の式から  $r_s$  を求めた。更に HMPA 中における Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, Hex<sub>4</sub>N<sup>+</sup> の溶媒和が無視できるものと仮定して Robinson-Stokes の方法<sup>11)</sup> により有効イオン半径  $r_{\text{eff}}$  を求めた。NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 及び Me<sub>4</sub>N<sup>+</sup> の  $r_{\text{eff}}$  は Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> の  $r_{\text{eff}}$  よりも大きい。これは同じ 1 価の陽イオンであるがその結晶イオン半径が小さいので、塩基性の

Table 2 Molar conductivities of ammonium perchlorates and their cations, cation's crystal radii, Stokes's law radii, effective radii, and solvation numbers in HMPA at 25°C

Cation	$\lambda_0$ (perchlorate salt) (cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\lambda_0^+$ (cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	$r_c$ (Å)	$r_s$ (Å)	$r_{\text{eff}}$ (Å)	$n$
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	21.2 <sub>0</sub>	5.7 <sub>0</sub>	1.4 <sub>8</sub>	4.4 <sub>5</sub>	4.8 <sub>6</sub>	1.6
Me <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	23.3 <sub>7</sub>	7.8 <sub>7</sub>	3.4 <sub>7</sub>	3.2 <sub>2</sub>	4.3	0.5
Et <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	24.7 <sub>8</sub>	9.2 <sub>6</sub>	4.0 <sub>0</sub>	2.7 <sub>3</sub>	4.0 <sup>a)</sup>	
Pr <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	22.3 <sub>1</sub>	6.8 <sub>1</sub>	4.5 <sub>2</sub>	3.7 <sub>3</sub>	4.5 <sup>a)</sup>	
Bu <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	21.3 <sub>6</sub>	5.8 <sub>6</sub>	4.9 <sub>1</sub>	4.3 <sub>3</sub>	4.9 <sup>a)</sup>	
Hex <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	19.9 <sub>7</sub>	4.4 <sub>7</sub>	5.6 <sup>b)</sup>	5.6 <sub>8</sub>	5.6 <sup>a)</sup>	
Hep <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	20.8 <sub>0</sub>	5.3 <sub>0</sub>		4.7 <sub>9</sub>	5.0 <sub>7</sub>	
Dec <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	21.0 <sub>5</sub>	5.5 <sub>5</sub>		4.5 <sub>7</sub>	4.9 <sub>4</sub>	
Dod <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	22.9 <sub>2</sub>	7.4 <sub>2</sub>		3.4 <sub>2</sub>	4.3 <sub>4</sub>	

a)  $r_{\text{eff}}=r_c$  was assumed. b) Extrapolated from the values of Ref. 11).

強い HMPA 溶媒分子によって溶媒和を受けるためと考えられる。一方,  $\text{Et}_4\text{N}^+$  より大きい陽イオンはあまり溶媒和を受けないので, 結晶イオン半径の増加に応じて  $r_{\text{eff}}$  は大きくなる。しかし,  $\text{Hex}_4\text{N}^+$  よりも大きい陽イオンでは  $r_{\text{eff}}$  はむしろ減少する。

## 文 献

- 1) 伊勢典夫, 戸倉仁一郎, 藤永太一郎: “非水溶液反応”, p. 122 (1970), (化学同人).
- 2) S. Yamaguchi, Y. Yamakawa, T. Tsukamoto: *Rev. Polarography*, **17**, 145 (1971).
- 3) S. Sakura: *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 325 (1977).
- 4) 藤永太一郎, 桜 幸子: 日化, **1977**, 135.
- 5) ドータイト試薬, ゼフィラミン (同仁薬化学 K. K.), 学名: 塩化テトラデシルジメチルベンジルアンモニウム.
- 6) S. R. C. Hughes, D. H. Price: *J. Chem. Soc., A.*, 1093 (1967).
- 7) “化学便覧, 基礎編 I”, 日本化学会編, p. 86 (1966), (丸善).
- 8) “*Handbook of Chemistry and Physics*”, Edited by R. C. Weast, pC-114 (1968~1969), (The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio).
- 9) K. Izutsu, S. Sakura, T. Fujinaga: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 445 (1972).
- 10) F. F. Blicke, E. B. Hotelling: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5099 (1954).
- 11) R. A. Robinson, R. H. Stokes: “*Electrolyte Solutions*”, p. 125 (1965), (Butterworths, London).

☆

**Some properties of higher tetraalkylammonium salts as the supporting electrolytes in hexamethylphosphoric triamide solution.** Sachiko SAKURA (Department of Chemistry, Faculty of Medicine, Hamamatsu University School of Medicine, Handa-cho, Hamamatsu-shi, Shizuoka)

New higher homologue of tetraalkylammonium salts such as tetradodecylammonium ( $\text{Dod}_4\text{N}^+$ ), tetradecylammonium ( $\text{Dec}_4\text{N}^+$ ), tetrahexylammonium ( $\text{Hex}_4\text{N}^+$ ) and tetraheptylammonium ( $\text{Hep}_4\text{N}^+$ ) perchlorates were synthesized and their properties as the supporting electrolyte for polarographic measurements in hexamethylphosphoric triamide (HMPA) were compared with those of the lower ones. The difference of the melting point of these higher homologue by the increase of the carbon number in their alkyl groups was much smaller than that for the lower homologue. When these salts were used as the supporting electrolyte, the potential range where polarogram was obtained was the widest when  $\text{Hex}_4\text{N}^+$  ion was used and the smallest when  $\text{Dec}_4\text{N}^+$  or  $\text{Dod}_4\text{N}^+$  ions was used. In HMPA solution, the use of the large ion such as  $\text{Hex}_4\text{N}^+$  promotes the reduction of sodium ion more than that of the smaller ion such as  $\text{Et}_4\text{N}^+$ . Electrocapillary curves at negative potential showed that  $\text{Et}_4\text{N}^+$  ion was adsorbed on mercury more strongly than  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  or  $\text{Hex}_4\text{N}^+$  ion. On the other

hand these new large ions such as  $\text{Dod}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Dec}_4\text{N}^+$  were found to be adsorbed even at more positive potential ( $> -1.3$  V). From the conductivity measurement of these higher homologue salts in HMPA solution, the effective radii of  $\text{Dec}_4\text{N}^+$  and  $\text{Dod}_4\text{N}^+$  in the solution were found to be smaller than that of  $\text{Hex}_4\text{N}^+$ ; almost equal to that of  $\text{NH}_4^+$  or  $\text{Me}_4\text{N}^+$ .

(Received June 9, 1978)

## Keywords

Electrolytic conductivity  
Hexamethylphosphoric triamide  
Higher tetraalkylammonium salts  
Melting point  
Polarograph  
Supporting electrolyte

## 5-クロロ-7-ヨード-8-キノリノールによる 海水中のモリブデンの吸光光度定量

太田直一<sup>®</sup>, 藤田真理\*, 戸村健児\*\*

(1978年10月14日受理)

## 1 緒 言

天然水中のモリブデンの定量には, 吸光光度法<sup>1)</sup>, 原子吸光法<sup>1)~3)</sup>, 分光分析<sup>1)4)5)</sup>, 放射化分析<sup>6)7)</sup>, ESR法<sup>8)9)</sup>, 速度論的分析法<sup>10)</sup>などが用いられている。試料水中のモリブデン濃度が低い(海水では約 0.01 ppm)ので, ESR法以外では, 無機共沈剤との共沈<sup>1)</sup>, 有機試薬を用いる共晶沈殿<sup>1)6)</sup>や活性炭への吸着<sup>4)7)</sup>, イオン交換法<sup>1)2)</sup>などにより, あらかじめ分離・濃縮することが必要である。吸光光度法ではジチオール法とチオシアン酸塩法とが用いられてきたが, 著者らは今回, 5-クロロ-7-ヨード-8-キノリノール(以下, キノホルムと略記)による定量法<sup>11)</sup>を適用してみた。この場合, 呈色時に妨害となるので鉄を捕集剤とすることができないので, 有機試薬との共晶沈殿により分離し, 有機物を分解後呈色させることとし, 必要な分析条件の検討を行った。

\* 東京都立大学理学部化学教室: 東京都世田谷区深沢 2-1-1

\*\* 立教大学原子力研究所: 神奈川県横須賀市長坂 2-5-1