

相間移動触媒の溶解度パラメーターとその応用

(1979年10月15日受理)

福永公寿*・白井秀樹**・井手茂*・木村允*

相間移動触媒として用いられる第四級アンモニウム塩およびホスホニウム塩の溶解度パラメーター値をガスクロマトグラフィー法を用いて測定した。その結果, 100°Cにおいて $8\sim 19 \text{ cal}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$ の値が得られた。その中でも多くの液-液2相反応に対する相間移動触媒として非常に有効な第四級塩は12~15の溶解度パラメーター値を有していることがわかった。そこで溶解度パラメーター値からつぎの式の値を求めて第四級塩の相間移動触媒反応における親油性と親水性のバランスを評価することを提案した。

$$D(\delta) = (\delta - \delta_w)^2 / (\delta - \delta_o)^2$$

ここで, δ , δ_w , δ_o はそれぞれ相間移動触媒, 水, 非極性有機溶媒の溶解度パラメーターである。

この値を用いてベンゼンを溶媒とした液-液2相反応に対する第四級塩の触媒効果に関する既往の実験結果を比較検討したところ, $D(\delta)$ 値が10以下で2に近い相間移動触媒ほど親油性と親水性のバランスがとれていて触媒効果が大きく, それ以外の触媒は親油性または親水性が大きすぎるので触媒効果が小さいものと説明できた。以上のように相間移動触媒の溶解度パラメーター値は触媒の非極性有機溶媒に対する溶解性の推測に利用でき, 触媒の選択その他の目的への応用の可能性が示唆された。

1 緒言

相間移動触媒として用いられる化合物には第四級アンモニウム塩, 第四級ホスホニウム塩, 大環状ポリエーテル(クラウン)類および大環状エーテルアミン(クリプテート)類などがあるが, もっとも多用されているのは第四級アンモニウム塩である。ミセル形成能の大きい第四級アンモニウム塩は界面活性剤として用途が多いが, 相間移動触媒としては操作上ミセル形成能の小さな第四級塩の方が好まれている。

このような相間移動触媒の触媒構造と触媒作用との関連性は反応の種類によって触媒効果に差があり, まだ一般化されるにいたっていないのが現状であるが, 触媒作用が触媒の有機相-水相間の分配率¹⁾ やアニオン交換能²⁾ に関連していることなどが明らかにされている。

著者らは界面活性剤の無極性溶媒中への溶解性が活性剤と溶媒との溶解度パラメーターの値の差から推定でき³⁾, また通常の方法では測定困難な液体状や非結晶性の界面活性剤の溶解度パラメーター値がガスクロマトグラフィー法⁴⁾ によって簡便に決定で

きることから, 第四級アンモニウム塩を主とした相間移動触媒の溶解度パラメーターの値をガスクロマトグラフィー法により決定し, 触媒の選択に関する知見を得ようとした。

2 実験

2.1 測定原理

高宮ら⁵⁾ によると分配ガスクロマトグラフィーにおける溶質-溶媒(静止液)系においてはつぎの関係式(1)が成立する。

$$-\frac{\Delta H_s}{v_g} = 2\delta_1 \cdot \delta_g - \delta_1^2 \quad (1)$$

ここで, ΔH_s は溶解熱 ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$), v_g は溶質の分子容 ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$), δ_1 および δ_g はそれぞれ溶媒と溶質の溶解度パラメーター ($\text{cal}^{1/2}\cdot\text{cm}^{-3/2}$) である。

したがって同一静止液を用いたガスクロマトグラフィーにおいて種々の気体を溶解させれば δ_1 は定数とみてよく, δ_g だけが変化するので既知の v_g と δ_g を用いれば(1)式の直線の傾き a と切片 b とから δ_1 をそれらの平均値として求めることができる。すなわち $\delta_1 = (a/2 + \sqrt{b})/2$ である。

2.2 試料

本報では触媒を静止液として用いた。静止液としての第四級アンモニウム塩および第四級ホスホニウム塩は既報⁶⁾ にしたがって合成, 精製した。18-クラウン-6およびスパン20(ソルビタンモノラウリン酸エステル)は市販品を用いた。溶質として用いた炭

5) 高宮信夫, 小島淳一, 村井資長, 工化, 62, 1371(1959).

6) 福永公寿, 井手茂, 森道徳, 木村允, 日化, 1977, 1379.

* 山口大学工学部化学工学科, 755 宇部市常盤台

** 三建産業株式会社, 730 広島市東千田町

- 1) A. W. Herriott, D. Picker, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 1511; A. W. Herriott, D. Peckir, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2345(1975).
- 2) J. E. Gordon, R. E. Kutina, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3903(1977).
- 3) R. C. Little, C. R. Singletary, *J. Phys. Chem.*, 68, 3453(1964).
- 4) 今野紀二郎, 崎山宗昭, 鈴木正, 北原文雄, 日化, 1974, 2211.

化水素液体は 25 種類で市販一級品または特級品を蒸留精製して使用した。充てん剤は担体の Chromosorb P (60~80 メッシュ) に対し, おのおのの触媒を 20 wt% となるようにメタノール溶液から含浸させ, 24 時間放置したのちロータリーエバポレーターを用いて 40°C 以下でメタノールを減圧留去し, 窒素気流中で 60°C で 8 時間乾燥して調製した。

2.3 装置と操作条件

ガスクロマトグラフは TCD 付属の日立 063-0050 型を用い, ガスクロマトグラフィ用インテグレーター (木村電子 E 2 BP-1 型) を接続して保持時間を記録させた。カラムは内径 3mm, 長さ 2m のステンレススチール管で, カラム入口および出口の圧力は水銀圧力計で測定した。カラムにつめた充てん剤重量を測定し, ヘリウム気流中で 60°C で 8 時間空焼きを行なったのち測定を開始した。温定温度はおもに 50~135°C の範囲で行なった。キャリアガスにはヘリウムを用い流速は 30 cm³・min⁻¹ とした。ガス流量はカラム出口でセッケン膜流量計を用いて測定し, 水の蒸気圧を補正した。

2.4 溶解熱 ΔH_g の算出

種々の溶媒に対する ΔH_g は Littlewood ら⁷⁾ と Porter ら⁸⁾ の式(2)から実験的に求められる。

$$\log V_g = -\frac{\Delta H_g}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (2)$$

ここで, V_g は溶質の保持容量 (cm³・g⁻¹), R は気体定数 (cal・K⁻¹・mol⁻¹), T は温度 (カラム温度) (K) である。

V_g はあらかじめ保持時間 t_R (s) を測定し, 標準物質のベンゼンと完全に分離することを確認した 2~3 種類の炭化水素を混合して静止液カラムに分配させ, それぞれのベンゼンに対する比保持時間を求めたのち t_R を求めて(3)式を用いて算出した。

$$V_g = \frac{273}{T} \cdot \frac{1}{W} \cdot F \cdot j \cdot t_R \quad (3)$$

ここで, W は静止液重量 (g), F はキャリアガス流量 (cm³・s⁻¹), j は Martin と James による圧力補正係数⁹⁾ で次式(4)で表わされる。

$$j = \frac{3}{2} \cdot \frac{\{(p_i/p_o)^2 - 1\}}{\{(p_i/p_o)^3 - 1\}} \quad (4)$$

ここで, p_i , p_o はそれぞれカラム入口, 出口の圧力 (mmHg) である。

2.5 溶質の分子容 v_g の算出

v_g (cm³・mol⁻¹) は Kurtz-Sankin¹⁰⁾ の式(5)において $K_1=17.11$, $K_2=13.82$, $K_3=10.20$, $K_4=6.52$, $K_5=40.0$ として 100°C における値¹¹⁾を求めた。

$$v_g(t^\circ\text{C}) = K_1N_1 + K_2N_2 + K_3N_3 - K_4N_4 + K_5 \quad (5)$$

ここで, N_1 は鎖状炭素数, N_2 は環状炭素数, N_3 は環状連接炭素数, N_4 は二重結合炭素数である。

2.6 溶質の溶解度パラメーター δ_g の算出

溶解度パラメーター δ は(6)式のように定義される¹²⁾¹³⁾。

$$\delta = \left(\frac{\Delta E^v}{v} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta H - RT}{v} \right)^{1/2} \quad (6)$$

ここで, ΔE^v は内部エネルギー, v は分子容, ΔH は蒸発熱である。Haggenmacher の式(7)および(8)¹⁴⁾と Antoine 式¹⁵⁾の形で表わした蒸気圧の式(9)を使えば(6)式は(10)式のように誘導される¹⁶⁾。

$$p(v_g - v_l) = \frac{RT}{M} \cdot \sqrt{1 - \frac{T_c^3 p}{T^3 p_c}} \quad (7)$$

$$\Delta H = \frac{dp}{dt} \cdot \frac{RT^2}{Mp} \cdot \sqrt{1 - \frac{T_c^3 p}{T^3 p_c}} \quad (8)$$

$$\log p = -\frac{B}{t+C} + A \quad (9)$$

$$\delta_g = \left[\frac{RT\rho}{M} \cdot \sqrt{1 - \frac{T_c^3 p}{T^3 p_c}} \cdot \frac{2.303 BT^2}{(T+C-273.16)^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (10)$$

ここで, v_g および v_l はそれぞれ気相と液相の比容積 (cm³・mol⁻¹), M は分子量, p は蒸気圧 (mmHg), p_c は臨界圧力 (mmHg), T_c は臨界温度 (K), ΔH は蒸発熱 (cal・mol⁻¹), t は温度 (°C), A と B および C は Antoine 定数, ρ は密度 (g・cm⁻³) である。

(10)式を用いて 100°C における δ_g が求められるが¹¹⁾, 100°C が Antoine 定数の有効な温度範囲外にあるときは, それが有効なある温度における蒸発熱を用いて m を決定した(11)式に基づいて有効な Antoine 定数を求めた。

$$\Delta H = \Delta H^0 \cdot \exp(-mt) \quad (11)$$

ここで, ΔH^0 は標準の温度における蒸発熱 (cal・mol⁻¹) で, m は定数である。

また, p_c と T_c の値が未知で(10)式を適用できない溶質については Clausius-Clapeyron の式を用いて蒸発熱を求め, 定義式(6)を用いて δ_g を求めた。

3 結果および考察

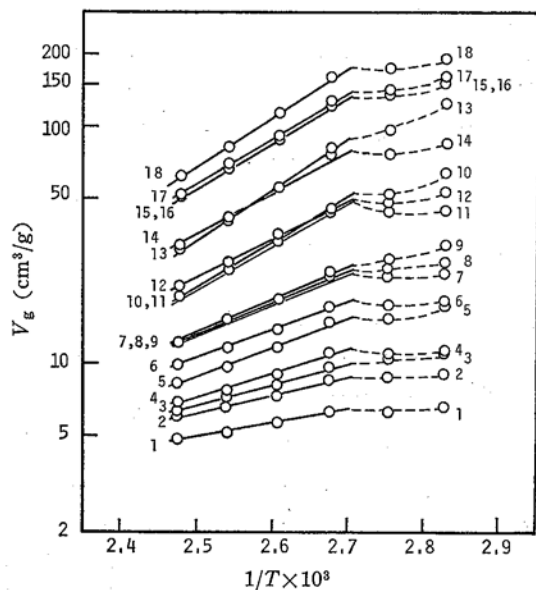
表 1 に溶質として用いた炭化水素類の δ_g の値を示す。図 1 には代表例としてテトラブチルホスホニウム=プロミドに対する炭化水素類の V_g の対数と $1/T$ との関係を示した。図中の低温部の破線部分はまだ触媒が溶融していない温度範囲である。図 1 と同じような関係は他のすべての触媒についてもみられた。これらの直線から(2)式を用いてそれぞれの触媒に対する各炭化水素の ΔH_g 値を求めた。

- 7) A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. T. Price, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1480.
- 8) P. E. Porter, C. H. Deal, F. H. Stross, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 2999(1956).
- 9) A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, 35, 1358 (1941).
- 10) S. S. Kurtz, A. Sankin, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 2186(1954).
- 11) 相間移動触媒反応は一般に加熱下に操作されることが多いので, 本実験では 100°C を測定温度とした。

- 12) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "Regular Solutions", Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J. (1962).
- 13) J. H. Hildebrand, R. L. Scott, "Solubility of Nonelectrolytes", 3rd ed, Dover Publications, Inc., New York, N. Y. (1964).
- 14) J. E. Haggenmacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1633(1946); *Ind. Eng. Chem.*, 40, 436(1948).
- 15) C. Antoine, *Compt. Rend.*, 1888, 107, 681, 778.
- 16) K. L. Hoy, *J. Paint Tech.*, 42, 76(1970).

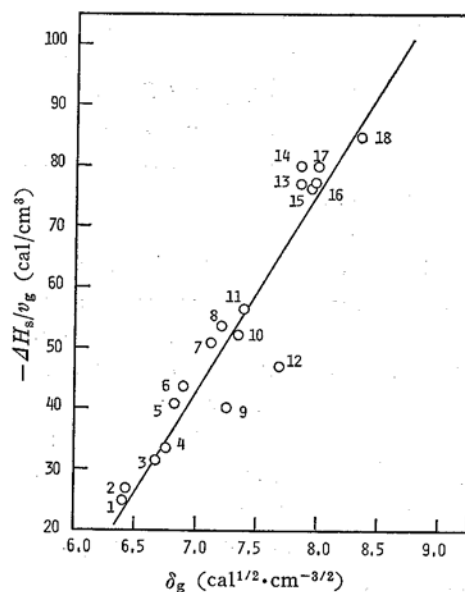
Table 1 Solubility parameters for hydrocarbons at 100°C

Hydrocarbon	δ_g
Isopentane	6.39
Hexane	6.67
Octane	6.84
Nonane	6.91
Decane	6.98
Methylcyclohexane	7.12
Cyclopentane	7.28
Cyclohexene	7.38
Ethylbenzene	7.86
Mesitylene	7.89
1, 2, 4-Trimethylbenzene	7.94
Benzene	8.35
Naphthalene	9.02
2, 3-Dimethylbutane	6.43
Heptane	6.76
Hexadecane	6.88
Tetradecane	6.96
Dodecane	7.05
Ethylcyclohexane	7.19
Cyclohexane	7.34
<i>t</i> -Butylbenzene	7.67
<i>p</i> -Xylene	7.89
<i>m</i> -Xylene	7.92
Toluene	7.97
Tetralin	8.50

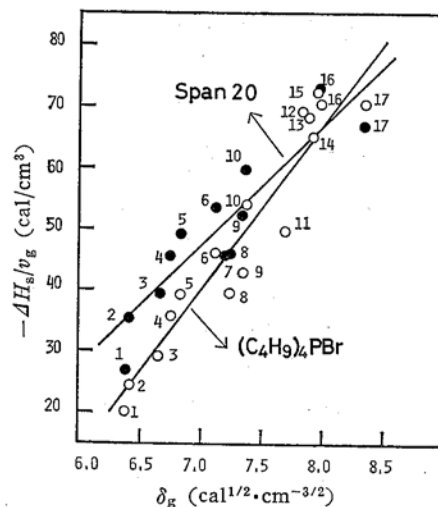
Fig. 1 Plots of V_g vs. $1/T$ for tetrabutylphosphonium bromide

1: Isopentane, 2: 2,3-Dimethylbutane, 3: Hexane, 4: Cyclopentane, 5: Heptane, 6: Cyclohexane, 7: Methylcyclohexane, 8: Cyclohexene, 9: Octane, 10: Ethylcyclohexane, 11: Nonane, 12: Benzene, 13: Decane, 14: Toluene, 15: *p*-Xylene, 16: *m*-Xylene, 17: Ethylbenzene, 18: *o*-Xylene

つぎに、 $-\Delta H_s/v_g$ に対して δ_g の値を点綴すると図 2~4 に示すように良好な直線関係がみられた。この直線を最小二乗法により求め、(1)式にしたがってその切片および勾配の平均値をと

Fig. 2 Plots of $-\Delta H_s/v_g$ vs. δ_g for tetrabutylammonium bromide

1: Isopentane, 2: 2,3-Dimethylbutane, 3: Hexane, 4: Heptane, 5: Octane, 6: Nonane, 7: Methylcyclohexane, 8: Ethylcyclohexane, 9: Cyclopentane, 10: Cyclohexane, 11: Cyclohexene, 12: Decane, 13: Ethylbenzene, 14: *p*-Xylene, 15: *m*-Xylene, 16: Toluene, 17: *o*-Xylene, 18: Benzene

Fig. 3 Plots of $-\Delta H_s/v_g$ vs. δ_g for span 20 and tetrabutylphosphonium bromide

1: Isopentane, 2: 2,3-Dimethylbutane, 3: Hexane, 4: Heptane, 5: Octane, 6: Methylcyclohexane, 7: Ethylcyclohexane, 8: Cyclopentane, 9: Cyclohexane, 10: Cyclohexene, 11: Decane, 12: Ethylbenzene, 13: *p*-Xylene, 14: *m*-Xylene, 15: *o*-Xylene, 16: Toluene, 17: Benzene

り溶解度パラメーターの値とした。得られた値 δ_1 を表 2 にまとめて示す。スパン 20 は相間移動触媒ではないが得られた値の妥当性を調べる意味で測定した。この値は今野らの値⁴⁾に近いので

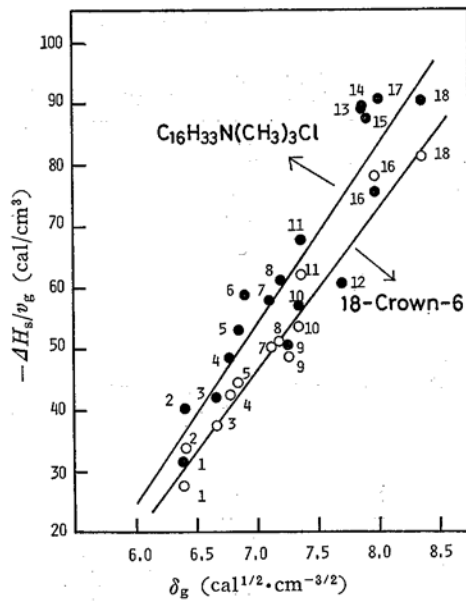


Fig. 4 Plots of $-\Delta H_b/v_g$ vs. δ_g for hexadecyltrimethylammonium chloride and 18-crown-6

1: Isopentane, 2: 2,3-Dimethylbutane, 3: Hexane, 4: Heptane, 5: Octane, 6: Nonane, 7: Methylcyclohexane, 8: Ethylcyclohexane, 9: Cyclopentane, 10: Cyclohexane, 11: Cyclohexene, 12: Decane, 13: Ethylbenzene, 14: *p*-Xylene, 15: *m*-Xylene, 16: Toluene, 17: *o*-Xylene, 18: Benzene

Table 2 The values of solubility parameter (δ_1)^{a)} and $D(\delta)$ ^{b)} of phase-transfer catalysts

Catalyst	Melting point (°C)	δ_1	$D(\delta)$
$C_4H_9P(C_6H_5)_3Br$	249~251	19.4	0.14
$(C_4H_9)_4NBr$	87~89	14.8	1.8
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$	paste	14.2	2.6
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	paste	13.7	3.3
$C_{18}H_{37}N(CH_3)_3Cl$	84~100	12.9	5.5
$(C_4H_9)_4PBr$	99~101	12.9	5.6
18-Crown-6	39~40	12.7	6.3
$(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2Cl$	100~117	12.7	6.6
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl$	102~103	11.0	22
$(C_8H_{17})_4NBr$	70~72	10.7	31
$C_{16}H_{33}P(C_4H_9)_3Br$	55~57	10.6	33
$C_{18}H_{37}N(C_8H_{17})_3Br$	paste	10.4	41
Span 20	liquid	9.8	87
$C_6H_5CH_2P(C_4H_9)_3Cl$	160<	8.8	1370

a) At 100°C. b) For benzene-water system.

本測定装置で得られた値は妥当なものと思われる。

構造的にはアルキル鎖が長くなり、かつその数が増えるほど、また同一炭素数のアンモニウム塩とホスホニウム塩ではホスホニウム塩の方が溶解度パラメーターが小さく、親油性が大きいことがわかる。

相間移動触媒反応は有機相内で起こるので、一般に、触媒の有機相濃度(有機相分配率)に反応速度は比例し、また第四級塩の対イオンの種類(ハロゲン)による反応速度への影響はほとんどないといわれている¹¹⁾。したがって触媒の有機相への分配率は

アルキル鎖部分の親油性の大きいもの、すなわち触媒の溶解度パラメーターが非極性有機溶媒のそれに近いものほど大きいので触媒効果も大きいと考えられるが、実際にはテトラオクチルアンモニウム=プロミドなどは親油性が大きく有機相分配率は非常に大きいにもかかわらず反応速度はそれほど大きくはない⁶⁾。逆にテトラプロピルアンモニウム=ハライドやテトラエチルアンモニウム=ハライドは炭素数が少なく親水性は大きい親油性が非常に小さいので、触媒が有機相にほとんど分配されず、触媒効果はほとんどない^{1),6),18)~21)}。

これらのことから有機相への触媒の分配には触媒の親油性が支配的因子であるが、触媒は水相でアニオンを交換し、また反応後は水相へ逆抽出されて触媒を再生するのでこれらの過程では親水性が必要とされ、相間移動触媒としては親油性と親水性のバランスのとれた第四級塩が効果的であると考えられる。

そこで、非イオン界面活性剤についてはHLB (Hydrophile Lipophile Balance) の概念²²⁾が導入され極性の指標になっているが、ここでは非極性有機溶媒-水系の触媒に対する親油性と親水性の度合いを表わす指標として(12)式の関数 $D(\delta)$ を考えてみた。

$$D(\delta) = \frac{1/(\delta - \delta_o)^2}{1/(\delta - \delta_w)^2} = \frac{(\delta - \delta_w)^2}{(\delta - \delta_o)^2} \quad (12)$$

ここで、 δ , δ_w , δ_o はそれぞれ触媒、水、非極性有機溶媒の溶解度パラメーターである。

有機溶媒をベンゼンとした場合の $D(\delta)$ 値を表2に示す。定義上 $D(\delta)$ 値が小さいほど親水性が大きい²³⁾。この値を利用して有機相溶媒がベンゼンの場合の既往の相間移動触媒反応に対する触媒効果を比較してみると表3~6のようになる²⁴⁾。

表から $D(\delta)$ の値と触媒能にはよい相関があることがわかり、一般に $D(\delta)$ の値がある値より大きすぎるものや小さすぎる触媒は触媒能にあまりよくなく、 $D(\delta)$ 値にはある最適値が存在するといえる。このベンゼン-水系の反応例では $D(\delta)$ が10以下で2に近い触媒ほど効果的であることがわかる。したがって、他の溶媒-水系についてもその溶解度パラメーター値 δ_o を(12)式に代入していろいろな触媒の $D(\delta)$ 値を求めれば、その反応系に対する触媒能の推測ができるものと考えられる。また、ここで得られ

- 17) C. M. Starks, P. M. Owens, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3613(1973).
- 18) A. W. Herriott, D. Picker, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 4521.
- 19) H. E. Hennis, L. R. Thompson, J. P. Long, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 7, 96(1968).
- 20) 木村 誓, 柏谷景昌, 村井幸一, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 24, 59(1974).
- 21) 広瀬正徳, 今村喜夫, 日化, 1978, 113.
- 22) W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1, 311 (1943); 5, 249(1953).
- 23) HLB では逆に数が小さいほど親油性が大きく、数が大きいほど親水性が大きい。
- 24) テトラプロピルアンモニウム=プロミド, テトラエチルアンモニウム=プロミド(16.0), ベンジルトリメチルアンモニウム=プロミド(10.5) およびベンジルトリエチルアンモニウム=プロミド(11.0) はその融点において熱分解したので δ_1 は測定できなかったが、類縁化合物の測定結果から構造的にそれらの δ_1 を予想できる。カッコ内にその予想値を記入した。

Table 3 $D(\delta)$ -Parameter of quaternary ammonium salts, transferability of MnO_4^- to benzene, and yields of poly[oxy(2,6-dibromo-1,4-phenylene)]^{a)}

Catalyst	$D(\delta)$	Transferability of MnO_4^- to benzene	Yield of poly[oxy(2,6-dibromo-1,4-phenylene)] (%) ^{b)}
$(C_2H_5)_4NBr$	—	—	3.8
$(C_4H_9)_4NBr$	1.8	Freely transferable	26.5
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Cl$	2.6	Partially transferable	—
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	—	—	23.4
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl$	22	Untransferable	14.5

a) The values are cited from the ref. 21).

b) Monomer=9.06mmol, catalyst=1mmol.

Table 4 $D(\delta)$ -Parameter of quaternary salts and second-order rate constants (K) for the reaction of benzenethiolate with 1-bromooctane in benzene-water^{a)}

Catalyst	$D(\delta)$	$K \times 10^3 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$(C_6H_5)_3PCH_3Br$	—	1.7
$(C_6H_5)_3PC_4H_9Br$	0.14	—
$(C_4H_9)_4NBr$	1.8	5.2
$(C_4H_9)_4PBr$	5.6	2.5
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl$	22	$< 1.0 \times 10^{-3}$
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Br$	—	1.6×10^{-3}

a) The values are cited from the ref. 1).

Table 5 $D(\delta)$ -Parameter of quaternary ammonium salts and distribution coefficient (K_d) of MnO_4^- in benzene-water^{a)}

Catalyst	$D(\delta)$	K_d^b
$(CH_3)_4NCl$	—	0
$(C_4H_9)_4NBr$	1.8	1.61
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	3.3	1.28
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl$	22	1.06

a) The values are cited from the ref. 1).

b) $K_d = (MnO_4^- \text{ in benzene}) / (MnO_4^- \text{ in water})$.

た溶解度パラメーターの値は第四級塩によるアニオンや金属イオンの抽出²⁵⁾のための溶媒の選択に対しても利用できる。

たとえば表3に関連して、水相中の MnO_4^- イオンをテトラブチルアンモニウム=プロミド ($\delta=14.8$) で抽出する場合は芳香族炭化水素 ($\delta=7.9\sim 9$) を用いる方がよく、シクロヘキサン ($\delta=7.34$) では抽出されない²¹⁾。小島²⁶⁾は中性錯体をつくる金属イオンのキレート抽出系や協同効果抽出系に対するこのような溶媒効果について正則溶液の適用により、分配係数と抽出試剤および溶媒の溶解度パラメーターとの間の関係式を求めて説明を行なっている。

以上、溶解度パラメーターを扱う原則上正則溶液に限定し、ま

25) A. M. Wilson, L. Churchill, K. Kiluk, P. Horsepian, *Anal. Chem.*, 34, 203(1962).

26) 日本分析化学会編, “錯形成反応”, 丸善 (1974) p. 451.

Table 6 $D(\delta)$ -Parameter of quaternary ammonium salts and comparison of ability to extract hydroxide ion^{a)}

Catalyst	$D(\delta)$	Distribution coefficient of OH^- in benzene-water
$(CH_3)_4NBr$	—	0.027
$(C_4H_9)_4NBr$	1.8	0.68
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	—	0.15
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Cl$	6.1	—
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3Cl$	22	0.041

a) The values are cited from the ref. 1).

た対イオンの影響は無視して考察してきたが、実際の相間移動触媒反応では反応物質自身が有機溶媒であったり、極性有機溶媒を用いる場合も多い。最近、Landini ら²⁷⁾は極性溶媒のクロロベンゼン-臭化カリウム水溶液系における相間移動触媒存在下でのメタンスルホン酸オクテルの置換反応について報告し、個々の触媒については反応速度は有機相中の触媒濃度に比例するが、有機溶媒の極性を減少させると反応速度が大きくなり、第四級塩の水和度が反応速度に大きく影響すると述べている。彼らの結果は触媒の有機相分配率が1 (100%) 未満の触媒については、ここで非極性有機溶媒-水系に対して提案した $D(\delta)$ 値による触媒能の推測の結果と一致するので、極性の強い溶媒 (反応物質自身も含む) を用いる場合も触媒の優劣は基本的には非極性溶媒を用いる場合と大差はないと考えられるが、極性溶媒を用いる場合は反応系によっては相間移動触媒反応以外の機構で反応が進行したり、またイオン-イオン対に対する特異的な溶媒和も関与してくるので、イオン-溶媒間の相互作用を含めたさらに詳細な研究が必要とされる。

本研究の数値計算は山口大学電子計算センターの FACOM 230-28 によった。また研究費の一部は昭和 54 年度文部省科学研究費補助金を用いた。ここに謝意を表する。

(1979 年 10 月, 日本化学会中国四国支部大会講演)

27) D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 2796(1978); D. Landini, A. Maia, F. Montanari, P. Tundo, *ibid.*, 101, 2526(1979).

Solubility Parameters of Phase-Transfer Catalysts and Their Applications

Kimitoshi FUKUNAGA, Hideki SHIRAI, Shigeru IDE
and Makoto KIMURA

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Yamaguchi University; Tokiwadai, Ube-shi 755 Japan*

Solubility parameter of quaternary ammonium and phosphonium salts, which are used as phase-transfer catalysts, has been measured by means of the gas chromatographic technique. The values of solubility parameter (δ) obtained fell in the range 8~19 cal^{1/2}·cm^{-3/2} at 100°C. Six out of 13 quaternary salts examined had the values of δ in the range 12~15 cal^{1/2}·cm^{-3/2} and were found to be effective as a phase-transfer catalyst for two phase reactions. Equation, $D(\delta) = (\delta - \delta_w)^2 / (\delta - \delta_o)^2$ is proposed to evaluate the hydrophile vs. lipophile balance of phase-transfer catalyst, where δ , δ_w and δ_o are the solubility parameters of phase-transfer catalyst, water and nonpolar organic solvent, respectively. The values of $D(\delta)$ calculated for phase-transfer catalysts in the benzene-water system were well correlated with their catalytic effects previously reported. The results showed that the values of δ and $D(\delta)$ were useful for the estimation of distribution of a phase-transfer catalyst between water and nonpolar organic solvents.
