(昭和48年7月6日受理)

芳香族第四級アンモニウム塩の水和について —粘度と伝導度測定による検討—

岐阜大学工学部 矢留智津子・高瀬福巳

THE HYDRATION OF THE AROMATIC QUARTERNARY AMMONIUM SALTS. BY MEASUREMENTS OF THE VISCOSITY AND CONDUCTANCE

By Chizuko Yatome and Yoshimi Takase

Faculty of Engineering, Gifu University, Kagamigahara
City, Gifu Prefecture, Japan

Viscosity and conductance measurements were made in aqueous solution for the tetramethyl-, tetraethyl-, trimethylphenyl-, trimethylnaphthyl-, trimethylbenzyl-, triethylbenzyl-, and dimethyldibenzyl-ammonium chlorides which were the model compounds of basic dyes.

The viscosity B coefficients was calculated using the Jones-Dole equation. Judging from the positive B coefficients, trimethylphenyl-, trimethylbenzyl-, triethylbenzyl-, and dimethyldibenzyl-ammonium ions in aqueous solutions appear to be the structure makers.

The temperature coefficients of the Walden product suggests that the triethylbenzyl-ammonium ion appears to be a structure-maker, while for the trimethylbenzyl-, and trimethylphenyl-ammonium ions the structure-making and breaking effects appear to be cancelled.

It was found that there exists a relationship between the temperature coefficients of the Walden product and viscosity B coefficients.

(Received July 6, 1973)

1. 緒 言

染料は両親媒性電解質であり、その水和は、水分子とイオン間のイオン-双極子相互作用による水合と、疎水性部分周辺の水の構造形成による水合とから成り立っている。C.I. Basic Violet 10は、特に後者の水合が顕著であることを前報で確認した¹⁾。

一方、近年テトラアルキルアンモニウム塩は、疎水性基を多くもった水に溶けやすい電解質として、物理化学的に、その疎水性基周辺の水の構造形成能が研究されている²⁾。そこで本研究では、塩基性染料の水溶液中における挙動を追求するためのモデル物質として、また、テトラアルキルアンモニウム塩と比較するために、芳香族第四級アンモニウム塩を選び、粘度と電気伝導度を測定することにより、これらの塩の水和現象を検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

芳香族第四級アンモニウム塩はつぎの5種を用いた。

1. トリメチルフェニルアンモニウムクロリド

2. トリメチルナフチルアンモニウムクロリド

3. ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド

4. ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド

5. ジベンジルジメチルアンモニウムクロリド

(以後、それぞれを Me_3NPhCl , $\text{Me}_3\text{NNaPhCl}$, Me_3NBeCl , Et_3NBeCl , $\text{Me}_2\text{NBe}_2\text{Cl}$ と略記する。)

またテトラアルキルアンモニウム塩はつぎの2種を用いた。

6. テトラメチルアンモニウムクロリド

7. テトラエチルアンモニウムクロリド

(以後、それぞれを Me_4NCl , Et_4NCl と略記する。)

1. 3. 4. 5. 6. 7. の試料は市販品をアセトン-エチルアルコールの混合溶媒またはアセトンで二回再結晶して用いた。2. はN, N-ジメチル-1-ナフチルアミンとヨウ化メチルを封管中100℃で3~5日間反応させ、トリメチルナフチルアンモニウムアイオダイドを合成したのち、メチルアルコールに溶解し、酸化銀を加え、塩酸で塩化物とし、アセトンで二回再結晶して用いた。(塩素分析値、実測値17.0%, 計算値16.6%)

2.2 実験方法

粘度測定：試料溶液を約24時間恒温槽中に放置後、オストワルド粘度計に一定量(15ml)入れ、1時間後に流下時間を自動粘度記録計(柴山科学製)で測定した。粘度計は400秒と200秒を用い、流下時間の測定誤差は±0.15秒であった。なお密度はオストワルド比重計(容量約10ml)を用いて測定した。

電気伝導度測定：溶液の伝導度は、試料溶液中へ炭酸ガスを除去した空気を送りながら、約24時間恒温槽中に放置後、電気伝導度測定装置(柳本製MY-2型)で測定した。なお、このときの試料溶液の濃度は自記分光光度計(日立製EPS-3T)で測定した検量線から決定した。測定に用いた伝導度水の比伝導度は $5.5 \sim 7.0 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ であり、セルのセル定数は0.414~0.462であった。

また、すべての測定に、温度精度が±0.015℃の恒温槽を使用した。

3. 結果および考察

粘度：強電解質水溶液の粘度は0.1モル以下の希薄溶液では、つぎのJones-Dole³⁾の式で表わされる。

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + AC^{\frac{1}{2}} + BC \quad (1)$$

η_r は相対粘度、 η_0 、 η はそれぞれ溶媒および溶液の粘度である。係数Aはイオン-イオン間の、Bはイオン-溶媒分子間の相互作用に関するものである。イオンが水和によって、イオン周辺の水が構造形成的となれば η は増加する。また、構造破壊的となれば η は減少する。し

Fig.1 Plots of $(\eta_r - 1)/\sqrt{C}$ vs. $\sqrt{C}$ of aromatic quaternary ammonium salt at 25°C.

Fig.2 Temperature dependence of viscosity B coefficients for the aromatic quaternary ammonium salt.

たがってB係数はイオンが構造形成的であるか、または構造破壊的であるかを知る目安となり、負の絶対値が大きいほど破壊的であることを示す。そこで η を測定し、

(1)式の変形で

$$\frac{\eta_r - 1}{C^{\frac{1}{2}}} = A + BC^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

(2)式を得て、 $C^{\frac{1}{2}}$ に対して $\frac{\eta_r - 1}{C^{\frac{1}{2}}}$ をプロットし、その傾きよりBを求めることができる。 $\frac{\eta_r - 1}{C^{\frac{1}{2}}} - C^{\frac{1}{2}}$ プロットの結

果の一例をFig.1に示す。測定したすべての温度でFig.1に示すような直線関係が成立したため、最小自乗法により(2)式よりB係数の値を求めた。その結果をFig.2に示す。図中の25℃の Et_4NCl のB係数0.34を、Laurenceら⁴⁾の Et_4NBr の値0.34およびHückelら⁵⁾の Et_4NJ の値0.31とそれぞれ比較する。このとき、非常に希薄な溶液では、アニオンとカチオンのB係数は加法的であるので、Kaminsky⁷⁾が計算したアニオンのイオンB係数を用いて、カチオンのイオンB係数を計算することができる。 Et_4NCl から計算した Et_4N^+ のイオンB係数は0.35であり、 Et_4NBr と Et_4NJ とから計算すると、ともに0.38となる。したがって、 Et_4NCl の値は、LaurenceおよびHückelらの求めた値とほぼ一致していると考えられる。また25℃の Me_4NBr と Me_4NJ のB係数は、それぞれ、Kayら³⁾とHückelら⁵⁾によって0.083と0.049の値が求められている。この値から Me_4NCl のB係数を予想すると約0.11となる。一方、係数Aは、粘度測定よ

Table 1 Temperature dependence of ionic B coefficients

Salt	Temperature °C		
	15	25	35
$C_6H_5N(CH_3)_3^+$	0.32	0.31	0.28
$C_{10}H_7N(CH_3)_3^+$		0.44	
$C_6H_5CH_2N(CH_3)_3^+$	0.45	0.42	0.41
$C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3^+$	0.70	0.63	0.51
$(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2^+$	0.85	0.81	0.76
$(C_2H_5)_4N^+$		0.35(0.38) ²⁾	
Cl^-	-0.020 ²⁾	-0.007 ²⁾	+0.005 ²⁾

り計算すると 0.00 であり Falkenhagen ら⁶⁾ の式で計算すると Me_3NPhCl , Me_3NBeCl , Et_3NBeCl についてほぼ 0.01 となった。これらのことから Fig. 2 の B 係数はすべて正であり、しかも Me_4NCl の B 係数よりすべて正の大きな値であることを示している。

また、 Et_3NBeCl と Me_3NBe_2Cl の勾配が負であり、 Me_3NBeCl と Me_3NPhCl の勾配はわずかに負である。すなわち B 係数は温度上昇につれて小さな値を示している。しかし、これらの塩の B 係数の温度依存性を詳細に検討するためには、さらにカチオンのイオン B 係数の温度依存性を考察しなければならない。そこで、Kaminsky⁷⁾ の計算したアニオンのイオン B 係数を用いて、それぞれのカチオンのイオン B 係数を計算した結果を Table 1 に示す。表より、すべてのカチオンのイオン B 係数は温度上昇につれて、より小さい値を示すことが明らかである。ここで B 係数は、Einstein の粘度式 (3)

$$B = \frac{2.5v}{c} = 2.5V \quad (3)$$

1. $C_6H_5N(CH_3)Cl$ 2. $(C_2H_5)_4NCl$
3. $C_6H_5CH_2N(CH_3)Cl$ 4. $C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_2Cl$
5. $(C_6H_5CH_2)_2N(CH_3)_2Cl$

Fig. 3 Plots of viscosity B coefficients vs. partial molar volume of aromatic quarternary ammonium salt at 25°C.

v : 溶質の体積分率

c : 容量モル濃度

V : 部分モル容積 (l/mol)

に従って、分子またはイオンの大きさが增大すると B 係数が増大することを考慮しなければならない。したがって (3) 式の V に対して B をプロットした結果を Fig. 3 に示す。この結果から B 係数と V の比例性は成立するが、勾配は 5.8 となり、(3) 式から大きく背異している。なお Fig. 3 の勾配は、Tanaka ら⁸⁾ によって求められた、アルキルトリメチルアンモニウムブロマイドの勾配に近似している。また、この Einstein 効果は温度に依存しないと考えられる。これらのことから、Fig. 2 および Table 1 の結果は Einstein 効果以外のイオン-溶媒分子間の相互作用として考察することができる。したがって Me_3NPhCl , Me_3NBeCl , Et_3NBeCl , Me_3NBe_2Cl はすべて構造形成的であると思われる。

つぎに、テトラアルキルアンモニウム塩と芳香族第四級アンモニウム塩の粘度 B 係数を比較するため、Fig. 4 に示すように、第四級アンモニウム塩の炭素数と粘度 B 係数をプロットした。図中の R_4NBr と R_4NJ は Kay⁵⁾ の値をプロットした。その結果、テトラアルキルアンモニウム塩は Me_4NBr または Me_4NJ を除いて、ほぼ直線関係が成立している。本実験で求めた Et_4NCl の 25°C の

1. $(C_4H_9)_4NCl$ 2. $C_6H_5N(CH_2)_2Cl$ 3. $C_6H_5CH_2N(CH_3)_2Cl$
 4. $C_6H_5CH_2N(CH_2)_2Cl$ 5. $C_6H_5N(CH_3)Cl$
 6. $(C_4H_9CH_2)_2N(CH_2)_2Cl$
- 15°C —○— 25°C —△— 35°C

---●--- R_4NBr 25°C ---○--- R_4NJ 25°C²⁾

Fig. 4 Plots of viscosity B coefficients vs. number of carbon atoms.

Fig. 5 Plots of equivalent conductivity λ vs. $\sqrt{C}$ of aromatic quarternary ammonium salt at 15°C.

B 係数は、テトラアルキルアンモニウム塩の曲線上にのった。一方、 Me_3NPhCl 、 Me_3BeCl 、 Et_4NBeCl 、 $\text{Me}_2\text{NBe}_2\text{Cl}$ は、測定した範囲内のいずれの温度においても、ほぼ直線関係が得られるが、テトラアルキルアンモニウム塩の曲線から大きく背異し、また、直線の勾配も異なっていることが認められた。

伝導度：35°、25°、15°Cの水溶液の伝導度を測定した。その結果の一例を Fig. 5 に示す。無限希釈における当量伝導度は濃度零に補外して求めた。なお、その値を Fuoss⁹⁾ の伝導度式

$$A = A_0 - SC^{\frac{1}{2}} + EC \log C + (J - \theta) C \quad (4)$$

$$A' = A - A_0 + SC^{\frac{1}{2}} - EC \log C = (J - \theta) C \quad (5)$$

(5) に適用すると、 $A' - C$ プロットは、ほぼ直線となったが、本実験の精度では、 A_0 の少しの変化で J の値が大きく変わり正確な値は計算できない。しかし、すべての塩の J はほぼ 100~150 となった。当量伝導度の値から λ_0^+ を計算した結果を Table 2 に示す。これらの値を用いて粘度 B 係数の考察と同様に、第四級アンモニウム塩の炭素数と $1/\lambda_0^+$ をプロットした結果を Fig. 6 に示す。図中の R_4NCl の結果は、Kay¹⁰⁾ の値をプロットした。本実験の伝導度の結果では、25°C の Me_4NCl の値は、

Table 2 Limiting cation conductances λ_0^+

Salt	Temperature °C		
	15	25	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	18.6	25.2	34.8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	24.1	31.2	38.9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	29.1	36.7	45.9
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	35.6	45.3	54.2
Cl^-	61.4	76.4	92.2

Fig. 6 Plots of $1/\lambda_0^+$ vs. number of carbon atoms.

R_4NCl の直線上にのり、また 15°C の値は、Kay¹⁰⁾ の値の 10°C と 25°C の間にある。一方、 Me_3NPhCl 、 Me_3NBeCl 、 Et_3NBeCl のプロットは、ほぼ直線関係が成立するが、粘度の結果と同様に、 R_4NCl の直線から背異していることが認められた。またこれらの塩の水構造形成能は、Stokes の法則が成立すれば Walden product ($\lambda_0^+\eta_0$) の温度依存性を検討することにより考察できる。すなわち、構造形成的であれば、低温で $\lambda_0^+\eta_0$ の値は小となる。また高温では、水構造形成が減少するため $\lambda_0^+\eta_0$ の値は大となる。したがって、構造形成的であれば、温度依存性は正である。一方、構造破壊的であれば、低温で $\lambda_0^+\eta_0$ の値は比較的大となり、高温では、通常の水が多くなり $\lambda_0^+\eta_0$ の値は低温に比して比較的小となる。したがって、構造破壊的であれば、温度依存性は負である。このように $\lambda_0^+\eta_0$ の温度依存性を検討することによって、水和現象を予想することができる。第四級アンモニウム塩は、それぞれ、ほぼ球形と考えると $\lambda_0^+\eta_0$ の求めた値を Table 3 に示す。 Me_4N^+ と Et_4N^+ の $\lambda_0^+\eta_0$ の値は、Kay¹⁰⁾ によって、それぞれ 0.394 (25°C)、0.401 (10°C) および 0.290 (25°C)、

Table 3 Walden product ($\lambda_0^+\eta_0$)

Salt	Temperature °C		
	15	25	35
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	0.21	0.22	0.25
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	0.27	0.28	0.28
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	0.33	0.33	0.33
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	0.41	0.40	0.39

0.286 (10°C) と与えられている。したがって Table 3 の Me_3N^+ の 25°C の値は、Kay らによって求められた値とよく一致している。また Me_3N^+ の温度依存性は負であり、 Et_4N^+ の温度依存性はほとんどないことがわかる。これらのことから、 Et_3NBe^+ は温度依存性が正であり、構造形成的であると考えられる。 Me_3NBe^+ と Me_3NPh^+ はともに温度依存性がなく、 Et_4N^+ と同様に構造形成的と構造破壊的の中間の性質を有するものと思われる。また Me_3N^+ は温度依存性がわずかに負であり、構造破壊的であると思われる。一方、 $\lambda_0^+\eta_0$ の値から、塩を球と仮定したときのストークス半径が計算できる。分子模型より算出したイオン半径 (Spivey ら¹¹⁾ が Et_4N^+ のイオン半径を 4.0 Å と計算しているため、それを標準として算出した⁶⁾ と比較するため、それぞれのイオン半径を Table 4 に示す。これらのイオン半径の値は比較的近似している。

ここで、Gurney¹²⁾ が指摘したように、水溶液中のイオンの Walden product の温度係数と粘度 B 係数との間に相関性があることが考えられる。そこで本実験で得られた粘度 B 係数と $\lambda_0^+\eta_0$ の温度依存性を比較した結果を Table 5 に示す。この結果は、よい相関性が認められた。すなわち、 $\lambda_0^+\eta_0 25 / \lambda_0^+\eta_0 15$ の値が小さいほど粘度 B 係数が小さいことを示しているの、カチオンの移動度は、直接それを取り囲む水の粘度に依存していることが示唆される。したがって粘度と伝導度の測定結果より、アンモニウム塩の水和現象を予想することができる。しかし、脂肪族第四級アンモニウム塩と芳香族第四級アンモニウム塩の水和現象の特異性については、粘度と伝導度測定のみでは、満足な結果が得られなかったので、さらに、その他の物理化学的測定によって得られた結果を

Table 4 Ionic radii (Å)

Salt	r_s		r_c
	15°C	25°C	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	3.9	3.6	4.2~3.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	3.0	2.9	3.7~2.4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	2.5	2.5	3.4~2.3
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$	2.0	2.0	2.5

r_s : $0.820 |Z| / \lambda_0^+\eta_0$ Stokes law radius.

r_c : Estimated from HGS molecular models as minor-major semiaxes, assuming ellipsoid of revolution.

Table 5 Temperature dependence of $\lambda_0^+\eta_0$ and ionic B coefficients.

Salt	$\lambda_0^+\eta_0 25 / \lambda_0^+\eta_0 15$	$B_{25} \sim B_{15}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	1.00	0.31~0.32
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	1.04	0.42~0.45
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$	1.05	0.63~0.70

総合して結論しなければならない。

4. 総括

粘度および伝導度測定の結果より、つぎの知見が得られた。

1) $\text{Me}_4\text{NCl} < \text{Et}_4\text{NCl}$, Me_3NPhCl , $\text{Me}_3\text{NBeCl} < \text{Me}_3\text{NBe}_2\text{Cl} < \text{Et}_3\text{NBeCl}$ の順に水構造形成能が増大する。これらのことから、 Me_4NCl および Et_4NCl の CH_3 基または C_2H_5 基を $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 基または C_6H_5 基で置換すると、それぞれアンモニウムカチオン周辺の水構造の規則性は増大するものと思われる。

2) 粘度 B 係数の温度依存性と $\lambda_0^+\eta_0$ の温度依存性との間に相関性が認められた。

おわりに、本研究について種々のご指導をいただきました大阪府立大工学部黒木宣彦教授ならびに片山明助教授に感謝申し上げます。

付記：本研究は昭和 48 年 6 月第 15 回染色化学討論会 (東京) で発表した。

文 献

- 1) 矢留智津子, 小川利彦, 高瀬福巳; 織学誌, **27**, 533 (1971)
- 2) たとえば, R.L.Kay, T.Vituccio, C.Zawoy-ski, D.F.Evans; *J. Phys. Chem.*, **70**, 2336 (1966)
R.L.Kay, D.F.Evans; *ibid.* **69**, 4216 (1965)
D.F.Evans, R.L.Kay; *ibid.* **70**, 366 (1966)
- 3) G.Jones, M.Dole; *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2950 (1929)
- 4) V.O.Laurence, J.H.Wolfenden; *J. Chem. Soc.*, 1144 (1934)
- 5) E.Hückel, H.Schaaf; *Z. Physik Chem.*, **21**, 326 (1959)
- 6) H.Falkenhagen, E.L.Vernon; *Phil. Mag.*, **14**, 537 (1932)
- 7) M.Kaminsky; *Discussion Faraday Soc.*, **24**, 171 (1957)
- 8) M.Tanaka, S.Kaneshina, W.Nishimoto, H.Takabatake; *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **46**, 364 (1973)
- 9) R.M.Fuoss, L.Onsager; *J. Phys. Chem.*, **61**, 6681 (1957)
- 10) R.L.Kay, D.F.Evans; *J. Phys. Chem.*, **70**, 2325 (1966)
- 11) H.O.Spivey, F.M.Snell; *J. Phys. Chem.*, **68**, 2126 (1964)
- 12) 鈴木 伸訳 “イオン溶液論” 産業図書 (1966) p.166