ノ ー ト

アルキルピリジニウム塩の溶解性と溶媒の極性の関係

宮岸重好・西田守衛・木南 滋・堺 修介

金沢大学工学部工業化学科 (金沢市小立野)

The Relation between Solubility of Alkylpyridinium Salt and Polarity of Solvents

Shigeyoshi MIYAGISHI, Morie NISHIDA, Shigeru KINAMI and Syūsuke SAKAI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Kanazawa University,
(Kodatsuno, Kanazawa)

The solubility of alkylpyridinium halides and their interionic charge transfer absorption bands (CT bands) were measured in eight nonaqueous solvents. The influence of counterion on the solubility was also studied. The examination of the CT bands showed that dodecylpyridinium halides dissociate in polar solvents, form ion-pairs in medium polar solvents and probably dissolve as neutral molecules in nonpolar solvents.

1 緒 言

非水溶媒中での界面活性剤の溶存状態については今までに多くの研究が行われており、最近では溶媒抽出やミセル触媒に関連した研究が多い。しかしながら広い範囲にわたって溶媒の極性の影響について検討した例は少ない¹⁾。ところでアルキルピリジニウム塩は電荷移動型相互作用に基づく吸収を 300 nm に有することが知られている²⁾。そこで著者らはアルキルピリジニウム塩の溶解度や溶存状態に及ぼす溶媒の極性の影響について検討した。

2 実 験

界面活性剤は対応する臭化アルカンより前報³⁾に準じて合成し、エーテル-エタノール混合溶媒から 4~5 回再結晶して用いた。

溶解度の測定法は前報³⁾と同様にして行った。紫外スペクトルは日立分光光度計 124 型を用いて測定した。

3 結果と考察

3.1 溶 解 度

ドデシルピリジニウムブロミドの溶解度の概略値を、溶媒の誘電率と溶解パラメーターと共に **Table-1** に示した。ここで溶媒を溶解度により I, II, III と分類した。この表から明かなように溶媒の極性が小さくなるにつれて溶解度が減少した。そこで適度な溶解度を示すベン

ゼンと酢酸エチルを溶媒とし、溶解度に及ぼす対イオン

Table-1 The solubilities of dodecylpyridinium bromide.

Solvents	Type	Solubilities (mol/l)	D*	δ^{**}
Methanol	I	$\geq 10^{-1}$ (0°C)	32.6	14.5
Ethanol	I	$\geq 10^{-1}$ (0°C)	24.3	12.9
Chloroform	II	$2\sim 3 \times 10^{-1}$ (0°C)	4.7	9.2
Dioxane	II	10^{-1} (50°C)	2.2	9.7
Benzene	II	10^{-1} (50°C)	2.3	9.2
Ethylacetate	II	10^{-2} (50°C)	6.0	9.0
Carbon tetrachloride	III	10^{-3} (40°C)	2.2	8.6
Cyclohexane	III	$< 10^{-3}$ (70°C)	2.0	8.2

* Dielectric constant, ** Solubility parameter

Table-2 The melting points of alkylpyridinium halides and their CST.

Surfactants	mp (°C)	CST (°C)	
		in benzene	in ethylacetate
Dodecylpyridinium chloride (DPC)	66.5~67	61	42
bromide (DPB)	46~47	42*	39*
iodide (DPI)	87.5~88.5	35	39
Tetradecylpyridinium bromide (TPB)	53~54	43	44
Hexadecylpyridinium bromide (HPB)	58.5~60	45	49
Octadecylpyridinium bromide (OPB)	72~73	48*	52*

* From reference (3).

Fig. 1 The solubility curves of dodecylpyridinium halides in benzene.

Fig. 2 The solubility curves of dodecylpyridinium halides in ethylacetate.

効果や鎖長効果について検討し、その結果を Table-2, Fig. 1~2 に示した。DPC の溶解度はドデシルピリジニウム塩のうちで最も小さかった。また臨界溶解温度 (CST) は鎖長と共に増大し、対イオンのイオン半径が小さいものほど高い値を示した。ところで CST を溶媒和された界面活性剤の融点と考えると、CST と融点の差は溶媒和の尺度と考えられる。この差はアルキル鎖長と共に大きくなったが、対イオンの半径とは直接関係しないようであり、DPI においてその差が最も大であった。これらの結果は、今野と北原⁴⁾が行った臭化およびヨウ化ジアルキルジメチルアンモニウムの融点や CST の結果とは、鎖長の増加による融点や CST の上昇といった点を除いて、まったく異なるものである。

ところでアルキルピリジニウムイオンはアニオンと電荷移動型相互作用を行い、その相互作用はアニオンの種類や溶媒によって影響される^{2), 5)}。またドデシルピリジニウム塩のイオン結合性は DPC > DPB > DPI の順に減少し、共有結合性の強さはこの反対の順と考えられ、こ

れらの力もまた溶媒によって影響される。したがって融点や CST、それにこの二点間の温度差などについて一義的に説明することは困難である。

3.2 溶媒 I 中での UV スペクトル

このグループの溶媒は比較的高い極性を有し、DPB の吸収スペクトルは水溶液中のそれとよく似ている。ところで DPB はミセルを形成すると電荷移動相互作用による吸収が 300 nm 付近に現れるが、これはアルキルピリジニウムイオンとアニオンがイオン対を形成する事により生ずるものである。したがってこの CT 吸収帯の有無を調べることによってアルキルピリジニウム塩の溶存状態を推定することができる。Fig. 3 から明らかにメタノール中では CT 吸収帯は存在しない。したがって DPB はメタノール中で、水溶液と同様に完全に解離して溶けているといえる。一方エタノール中ではわずかに CT 吸収帯が存在し、一部イオン対となっていると考えられる。

Fig. 3 The UV spectra of DPB in polar solvents.

3.3 溶媒 II 中での UV スペクトル

これらの溶媒中では DPB の CT 吸収帯が明りょう

Fig. 4 The UV spectra of DPB in chloroform and ethylacetate.

Fig.-5 The UV spectra of DPB in dioxane and benzene.

に現れており、特にベンゼン中で顕著であった。これはベンゼン中では CT 相互作用が行いやすい状態で溶解していることを意味する。すなわち DPB はベンゼン中では他の溶媒に比べてより大きな会合体として存在すると推定される。またクロロホルムへ DPB が比較的溶けやすいのはクロロホルムと DPB 間に水素結合が存在する⁶⁾ ことと関連しているのであろう。

3.4 溶媒 III 中の UV スペクトル

Table-1 から明らかなようにこのグループの溶媒は非極性であり、DPB の溶解度も極めて小さい。また Fig.-6 にみられるように CT 吸収帯は存在しない。したがってこれらの溶媒中では DPB はイオン対としてよりも、おそらくは分子に近い状態で溶解していると考えられる*。また Fig.-7 から明らかなように、溶解度は溶媒 I や II 中ではアルキル鎖長と共に減少したが^{3),7)}、シクロヘキサン中では OPB の溶解度が DPB のそれよりも大きい。つまりシクロヘキサン中には極性の小さいものほどよく溶解した。

したがって以上の結果から次のように考えられる。すなわち、DPB は極性溶媒中ではイオン化し、解離して

* RX のイオン化 ($RX \rightleftharpoons R^+X^-$) のエネルギーは、 $B+I-E-S^+-S^-$ で与えられる⁹⁾。(B は R と X の結合エネルギー、I は R のイオン化ポテンシャル、E は X の電子親和力、 S^+ 、 S^- は R^+ 、 X^- のそれぞれの溶媒和熱) また両イオンの解離の自由エネルギーは $-e^2/D\epsilon$ (ϵ はイオン間距離、D は溶媒の誘電率) で与えられる。したがってイオン化、解離の両方共溶媒の極性によって大きく影響される。CT 相互作用は下の式の (3) の状態において働くものであり、溶解状態は

溶媒の極性の低下と共に (2)、(1) へと近づくと考えられるので CT 相互作用が観察されないのであろう。しかし完全に (1) の状態となるとは思えない。

Fig.-6 The UV spectra of DPB in cyclohexane and carbon tetrachloride.

Fig.-7 The solubilities of DPB and OPB in cyclohexane.

溶けるが、中程度の極性を有する溶媒中ではイオン化はおこるが解離できずイオン対として溶解し、さらに極性が低くなると、完全にはイオン化せず双極子状態に近い形として溶けていると考えられる。この結論は各溶媒中での会合数を測定することによって確かめられた⁸⁾。ただし、溶媒 III については溶解度が低いので、会合数を測定できなかった。

(昭和50年6月13日受理)

文 献

- 1) R.C. Little, C.R. Singleterry, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3453 (1964)
- 2) A. Ray, P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2138 (1966)
- 3) S. Miyagishi, H. Uehara, R. Matsuura, *Mem. Fac. Sci. Kyushu Univ. C*, **9**, 107 (1974)
- 4) 今野紀二郎・北原文雄, 日化, **91**, 539 (1970)
- 5) E. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3253 (1958)
- 6) 岡崎三代・原 一郎・藤山常毅, 日本化学会年会, (2S 20) 1973, 広島
- 7) C.C. Addison, C.G.L. Furmidge, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3229
- 8) S. Miyagishi, M. Nishida, M. Okano, *Kolloid z.u.z. Polymere*, 投稿中
- 9) 戸倉仁一郎, “溶媒和”, 化学同人 (1972) p. 21