

Title	ベンゼン誘導体の屈折率分散曲線
Sub Title	Optical dispersion curves of some derivatives of benzene
Author	鹿島, 哲 (Kashima, Tetsu) 三浦, 京子 (Miura, Kyoko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1969
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.14 (1969.) ,p.1- 12
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000014-0001

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

共立薬科大学研究年報

ベンゼン誘導体の屈折率分散曲線*

鹿島 哲, 三浦京子

Optical dispersion curves of some
derivatives of benzene

Tetsu KASHIMA and Kyoko MIURA

Refractive indices of some derivatives of benzene - namely benzene, toluene, *o*-, *m*-, *p*-Xylene, acetophenone, benzaldehyde, benzonitrile, benzyl alcohol, benzylamine, benzyl benzoate and methyl salicylate are measured by Pulfrich refractometer with sodium, mercury or cadmium lamps at wavelength of Cd-r (6438 Å), Na-D (5893 Å), Hg-e (5461 Å), Cd-g (5086 Å), Cd-b1 (4800 Å), Cd-b2 (4678 Å) and Hg-g (4358 Å).

And optical dispersion curves are drawn by molar refraction (R) at the seven wavelength, and molar optical dispersion (ΔR) between the wavelength of Cd-r and Hg-g, and also $\Delta R/R_D$ are calculated. The relationship between the molecular structure, absorption spectra and the optical dispersion curve is discussed.

まえがき

屈折率は物質に固有の定数であるので、物質の同定、純度試験および混合物の組成決定などに主として用いられている¹⁾²⁾。屈折率は試料の温度および圧力ならびに測定波長によって当然変化するが、普通 20°C, 1 気圧でナトリウムの D 線を使って測定が行なわれている。

屈折率からモル屈折を求め、その多くの物質の原子屈折が 試行錯誤的に 求められており³⁾⁴⁾、構造未知の物質のモル屈折の測定値と原子屈折の和から求めた計算値との比較から構造を決定する試みがなされて来たが⁴⁾⁵⁾、それはナトリウムの D 線のみを使う測定であったところにその欠陥があった。

そこで吸収スペクトルや旋光分散曲線のように波長を変えて屈折率を測定することによってえられる屈折率分散曲線を測定し⁸⁾⁹⁾、その曲線の形と構造との関係を求めてみようと考えた。その測定のためには新たな機器を考案作成する必要があるが¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾、まずその手始めとしてプルフリッヒ屈折計を用い可視範囲の屈折率分散曲線をベンゼン誘導体について測定してみたので報告する。

なお、物質の同定には一波長における屈折率の値より二または三波長における屈折率の値を用いるほうが確実性が大いに増大するし、無色の物質については測定波長が紫外部に近づくほど屈折率が増大して測定精度が増す。また、ナトリウムの D 線は二重線であるのでもっと純粋な単色光を用いることが望ましいなど、現在の屈折率測定法にはかなりの難点があるので、近い将来、他の分光分析機器と同じように電氣的に測定できるようになることを期待したい。

* この報文の一部は日本薬学会第88年会 (1968. 4.) および日本分析化学会第17年会 (1968.10. 8) で発表した。

実験材料

- ベンゼン Merck 製, 保証付き, bp 80°C
トルエン 東京化成製, 吸収スペクトル用, bp 111°C.
o-キシレン 東京化成製, 試薬特級, 分留, bp 144°C.
m-キシレン 東京化成製, 試薬特級, 分留, bp 139°C.
p-キシレン 東京化成製, 試薬特級, メタノールより再結晶, mp 13°C.
ベンズアルデヒド 国産化学製, 試薬一級, 分留, bp 179°C.
ベンジルアルコール 国産化学製, 試薬一級, 分留, bp 205°C.
アセトフェノン 東京化成製, 試薬特級, 分留, bp 202°C.
安息香酸ベンジル SAKE 製, 試薬一級, 5 mmHg, 155°C での留分をエタノールから再結晶, mp 19°.
サリチル酸メチル 東京化成製, 試薬特級, 無水炭酸カリウムで一昼夜乾燥後, 12 mmHg で分留したときの 100°C の留分.
ベンズニトリル Merck 製, 保証付き, 五酸化リンで1 昼夜乾燥後, 12 mmHg で分留したときの 81°C の留分.
ベンジルアミン 東京化成製, 試薬特級, 12 mmHg で分留したときの 71°C の留分を再分留. bp 182°C.
n-ヘキサン 和光純薬製, 吸収スペクトル用.
メタノール 試薬特級.
エタノール 試薬特級.

実験装置

Pulfrich 屈折計, 杉本理光器製. (Fig. 1)

スペクトル光源用起動装置 (安定器), 杉本理光器製.

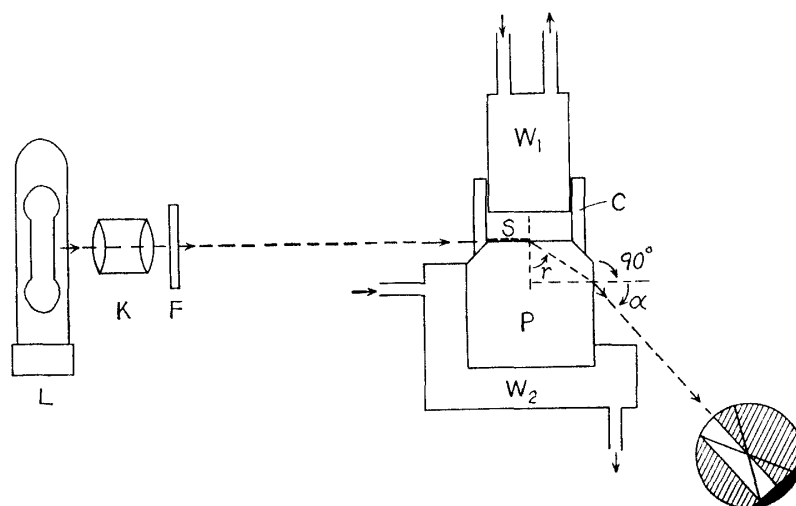


Fig. 1 Schematic view of the Pulfrich refractometer
P: Prism, C: Cylindrical cell, S: Sample,
W₁, W₂: Water jacket, L: Sodium, Mercury
or Cadmium lamp, K: Condenser lenses,
F: Interference filter.

スペクトル光源用ランプ、東芝製、ナトリウムランプ (Na-D, 5896 Å, 5890 Å-[5893 Å]), 水銀ランプ (Hg-e, 5461 Å, Hg-g, 4358 Å), カドミウムランプ (Cd-r, 6439 Å, Cd-g, 5086 Å, Cd-b1, 4800 Å, Cd-b2, 4678 Å).

電子恒温槽, 小松製作所製.

自記分光光度計, 日立製 EPS-2 型.

分光光度計, 島津製 QV-50 型.

オストワルド型ピクノメーター, 5ml 用.

比重びん, 10ml 用.

実験方法

屈折率の測定¹⁾²⁾⁶⁾¹³⁾

屈折率既知の2種のプリズムの上に円筒形試料セルを置き, 恒温槽から 20.0°C の水をギャボンプでプリズムおよび試料の回りに送り, ナトリウムランプ, 水銀ランプおよびカドミウムランプから集光レンズと干渉フィルターを通した平行光線を試料に投射し, 試料液とプリズムで屈折してきた光を観測した. 室温が高いときは恒温室で測定した. (Table I)

プリズムはより精密な測定のできるものを試料によって使い分けた. 測定角 α およびプリズムの測定波長における屈折率, n_0 から試料の屈折率, n は次式で計算される.

$$n = \sqrt{n_0^2 - \sin^2 \alpha} \quad \dots\dots\dots (1)$$

カドミウムランプの4つの波長に対するプリズムの屈折率が知られていないこと, またその波長における標準物質, 水の屈折率も不明であったので次の便法によって測定した. たとえば, ベンゼンの Cd-r (6439 Å) における屈折率を求めるには, その波長を使って屈折角 ($\alpha=64^\circ 36'$) を測定し, その屈折角を用いてプリズムの屈折率既知の波長における n を計算し, それらの屈折率と光源の波長との関係をグラフに書き補内法で求めた. (Fig. 2)

なお, プリズム I および II の各波長における屈折, n_0 はつぎの通りである.

	H-C 6563 Å	Na-D 5893 Å	Hg-e 5461 Å	H-F 4861 Å	Hg-g 4358 Å
プリズム I	1.61593	1.62042	1.62448	1.63251	1.64249
プリズム II	1.74769	1.75564	1.76214	1.77521	1.79186

標準物質には水を用い¹⁴⁾, ゼロ点の調整は毎日行なった.

各波長における屈折率から, 屈折率分散曲線を描いた (Fig. 3). なお, 測定された屈折率に対する空気の屈折率の補正を行っていない.

モル屈折, R の計算

モル屈折 (Molar refraction) は L. Lorenz-H. A. Lorentz が 1880 年に提出した式を Landolt が改訂した次式で計算した. (Table I)

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで M は分子量, d は密度である.

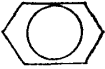
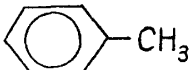
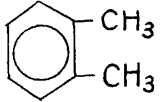
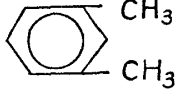

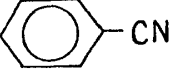
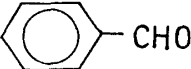
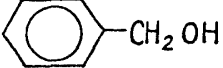
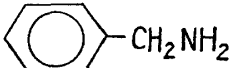
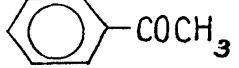
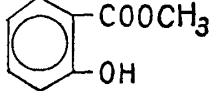
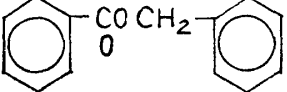
波長によるモル屈折の変化は, モル屈折分散曲線でまとめた. (Fig. 4)

Table I Refractive indices and molar refraction of derivatives of benzene

	Benzene			Toluene			<i>o</i> -Xylene		
M. W.	78.11			92.13			106.16		
bp, °C	80			111			144		
$d, \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	0.8771			0.8661			0.8784		
	屈折角	屈折率	モル屈折	屈折角	屈折率	モル屈折	屈折角	屈折率	モル屈折
Cd-r	64°36'	1.4980	26.10	65°36'	1.4933	30.94	63°42'	1.5017	35.65
Na-D	65°23'	1.5018	26.27	66°28'	1.4972	31.14	64°33'	1.5056	35.88
Hg-e	66°19'	1.5055	26.43	67°25'	1.5009	31.35	65°27'	1.5092	36.10
Cd-g	67°17'	1.5093	26.60	68°32'	1.5055	31.59	66°28'	1.5140	36.39
Cd-b1	68°19'	1.5140	26.81	69°38'	1.5094	31.79	67°29'	1.5180	36.62
Cd-b2	68°52'	1.5157	26.88	70°11'	1.5114	31.90	68° 1'	1.5205	36.77
Hg-g	70°32'	1.5235	27.22	72° 9'	1.5181	32.25	69°49'	1.5264	37.12
原子屈折の和	26.31			30.93			35.54		
モル屈折との差	-0.04			+0.21			+0.34		
	Benzyl alcohol			Acetophenone			Benzyl benzoate		
M. W.	108.14			120.14			212.24		
bp, °C	205			202			19 (mp)		
$d, \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	1.0458			1.0263			1.1174		
	屈折角	屈折率	モル屈折	屈折角	屈折率	モル屈折	屈折角	屈折率	モル屈折
Cd-r	56°38'	1.5379	32.41	58° 3'	1.5275	36.02	51°25'	1.5657	61.94
Na-D	57°17'	1.5409	32.56	58°36'	1.5342	36.40	51°52'	1.5696	62.28
Hg-e	57°57'	1.5449	32.76	59°11'	1.5387	36.65	52°22'	1.5742	62.70
Cd-g	58°43'	1.5495	32.99	59°49'	1.5446	36.99	52°54'	1.5792	63.14
Cd-b1	59°28'	1.5541	33.21	60°26'	1.5494	37.26	53°25'	1.5850	63.65
Cd-b2	59°52'	1.5565	33.34	60°45'	1.5514	37.37	53°39'	1.5879	63.91
Hg-g	61° 8'	1.5633	33.67	61°44'	1.5605	37.88	54°30'	1.5962	64.66
原子屈折の和	32.45			35.55			61.31		
モル屈折との差	+0.11			+0.85			+0.97		

<i>m</i> -Xylene			<i>p</i> -Xylene			Benzaldehyde		
106.16			106.16			106.12		
139			13 (mp)			179		
0.8631			0.8594			1.0589		
屈折角	屈折率	モル屈折	屈折角	屈折率	モル屈折	屈折角	屈折率	モル屈折
65°35'	1.4932	35.76	66° 4'	1.4912	35.79	55°57'	1.5409	31.49
66°27'	1.4973	36.01	66°57'	1.4952	36.04	56°24.5'	1.5454	31.71
67°26'	1.5008	36.23	67°57'	1.4987	36.25	56°48'	1.5508	31.97
68°33.5'	1.5053	36.50	69° 6'	1.5034	36.54	57°15'	1.5579	32.31
69°42'	1.5092	36.74	60°17'	1.5071	36.77	57°38'	1.5638	32.59
70°16'	1.5115	36.88	70°22'	1.5113	37.02	57°50'	1.5665	32.71
72°22'	1.5174	37.24	72°57'	1.5155	37.28	58°28'	1.5762	33.17
35.54			35.54			30.94		
+0.47			+0.50			+0.77		
Methyl salicylate			Benzonitrile			Benzylamine		
152.14			103.12			107.15		
100 (12 mmHg)			81 (12 mmHg)			182		
1.1870			1.007			0.9824		
屈折角	屈折率	モル屈折	屈折角	屈折率	モル屈折	屈折角	屈折率	モル屈折
57°36'	1.5317	39.70	59° 1'	1.5241	31.33	56° 1'	1.5396	34.20
58° 2'	1.5371	40.03	59°36'	1.5292	31.59	56°39'	1.5442	34.44
58°30'	1.5421	40.34	60°13'	1.5336	31.80	57°19'	1.5481	34.65
58°59'	1.5488	40.76	60°54'	1.5386	32.06	58° 1'	1.5529	34.90
59°24'	1.5546	41.11	61°35'	1.5439	32.31	58°46'	1.5578	35.15
59°39'	1.5575	41.27	61°54'	1.5465	32.45	59° 6'	1.5603	35.28
60°13'	1.5676	41.91	63° 2'	1.5545	32.84	56°20'	1.5671	35.63
39.28			31.10			34.75		
+0.75			+0.49			-0.31		

Table II Molar optical dispersion (ΔR) and $\Delta R/R_D$

Sample	R_D	$R_{435}-R_{644}$ (ΔR)	$\frac{\Delta R}{R_D}$	$\lambda_{\max} - \epsilon$ ($m\mu$)
	26.27	1.12	0.043	249 - 147 255 - 157 261 - 133
	31.14	1.31	0.042	261 - 243 269 - 230
	35.88	1.47	0.041	263 - 260 271 - 210
	36.01	1.48	0.041	265 - 280 273 - 270
	36.04	1.49	0.041	275 - 620 268 - 520
	31.59	1.51	0.048	270 - 1,050 278 - 1,020
	31.71	1.68	0.053	246 - 12,000 282 - 1,150
	32.56	1.26	0.039	253 - 163 258 - 188
	34.44	1.43	0.042	253 - 240 259 - 266
	36.40	1.86	0.051	238 - 12,900 278.5 - 920 322 - 43
	40.03	2.21	0.055	238 - 8,700 306 - 4,130
	62.28	2.72	0.044	230 - 14,500 273.5 - 928

また、一応 Cd-r と Hg-g におけるモル屈折の差、つまりモル屈折分散を計算した。
既知の原子屈折³⁾⁴⁾よりモル屈折を求め、実測値との差も表にのせた。(Table II)

密度の測定

日局VII, 一般試験法の比重測定法, 第1法比重びんによる測定法および第2法シュプレングル・オストワルドピクノメーターによる測定法にしたがって測定した。比重びんの内容積は 10ml, ピクノメーターの内容積は 5ml のものを用いた。揮発性物質の試料の測定には“ふた”をつけて行なった。

なお、測定された比重 (d_{20}^{20}) に 20°C における水の密度 (0.9982 g/cm³) を乗じて、試料の 20.0°C における密度とした。(Table I)

吸収スペクトル

自記分光光度計を用いて、各試料溶液の吸収スペクトルをとり、更に分光光度計でより正確な吸収極大の波長およびモル吸光係数を求めた。

ベンゼン, トルエン, *o*-, *m*-, *p*-キシレンおよびアセトフェノンの溶媒は *n*-ヘキサンを用い、ベンズアルデヒド, ベンジルアルコール, 安息香酸ベンジルおよびサリチル酸メチルの溶媒

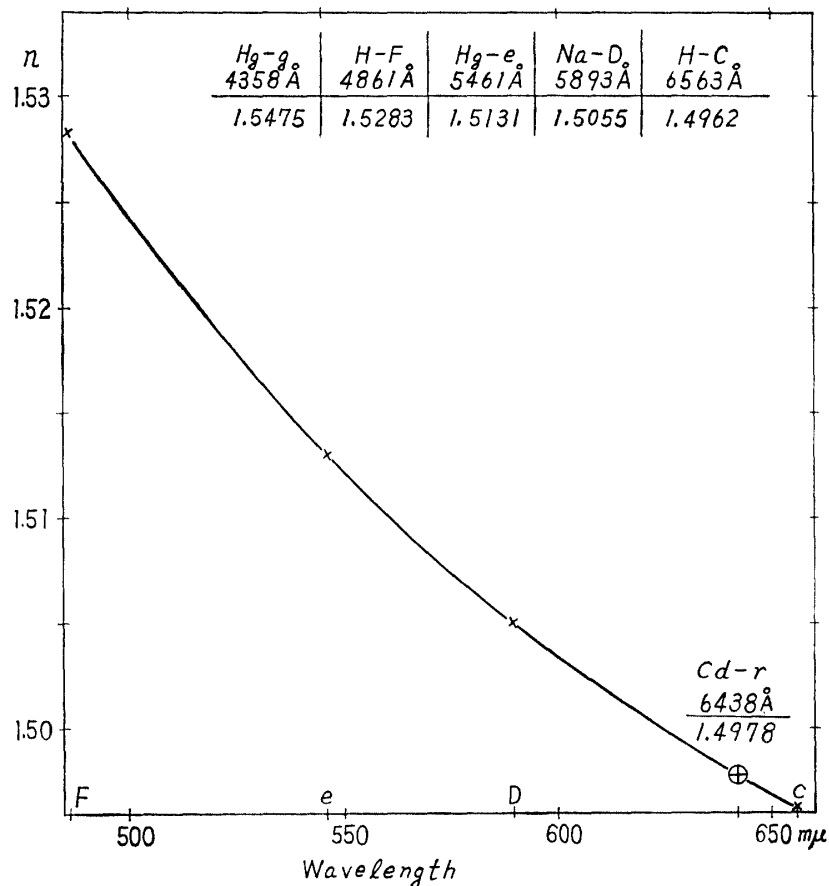


Fig. 2 Graphical determination of refractive index of benzene at Cd-r (6438 Å)

にはメタノールを、ベンズニトリルおよびベンジルアミンにはエタノールを用いた。(Fig. 5, 6)

考 察

モル屈折分散曲線の測定範囲が吸収バンドに達しなかったため、分散曲線と物質構造との関係についてはあまり知見がえられなかった。

モル屈折の計算には一般に使われている Eisenlohr³⁾の原子屈折の値を用いたが、実測値との

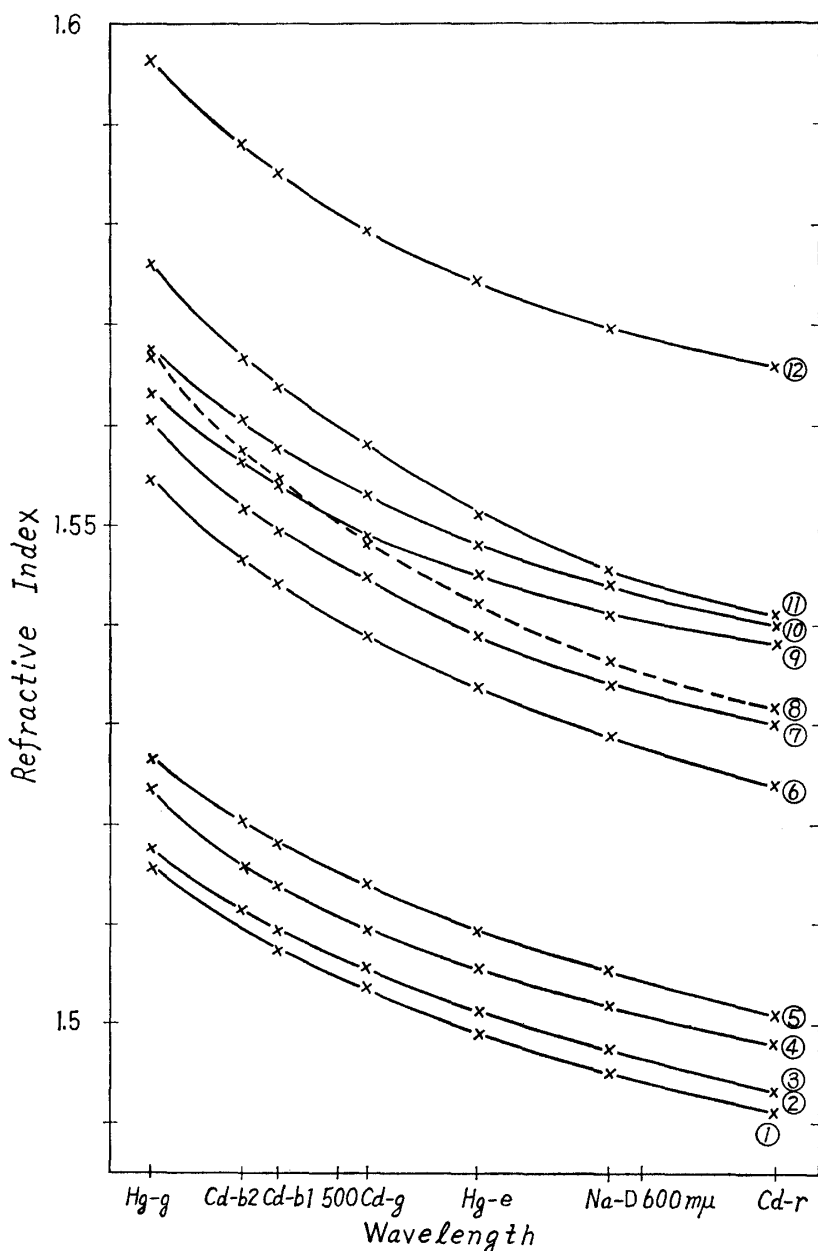


Fig. 3 Refractive index dispersion curves of derivatives of benzene

1. *p*-xylene, 2. *m*-xylene, 3. toluene, 4. benzene,
5. *o*-xylene, 6. benzonitrile, 7. acetophenone,
8. methyl salicylate, 9. benzyl alcohol, 10. benzylamine,
11. benzaldehyde, 12. benzyl benzoate.

差は1以下、比率として2.5%以下であったが、新しい Vogel⁴⁾の原子屈折を使うとやや違った値となる。Eisenlohr と Vogel の各原子屈折の差は ± 0.1 以内であるが、原子数が増すとかなりの差になる。したがって、モル屈折が原子屈折の和とちがうことによって構造の差違を論ずるには、構造類似の化合物についてのみにあてはまることであろう。たとえば、*o*-キシレンのモル屈折は *m*-キシレンおよび *p*-キシレンより小さく、そのことはオルト効果に対応する。

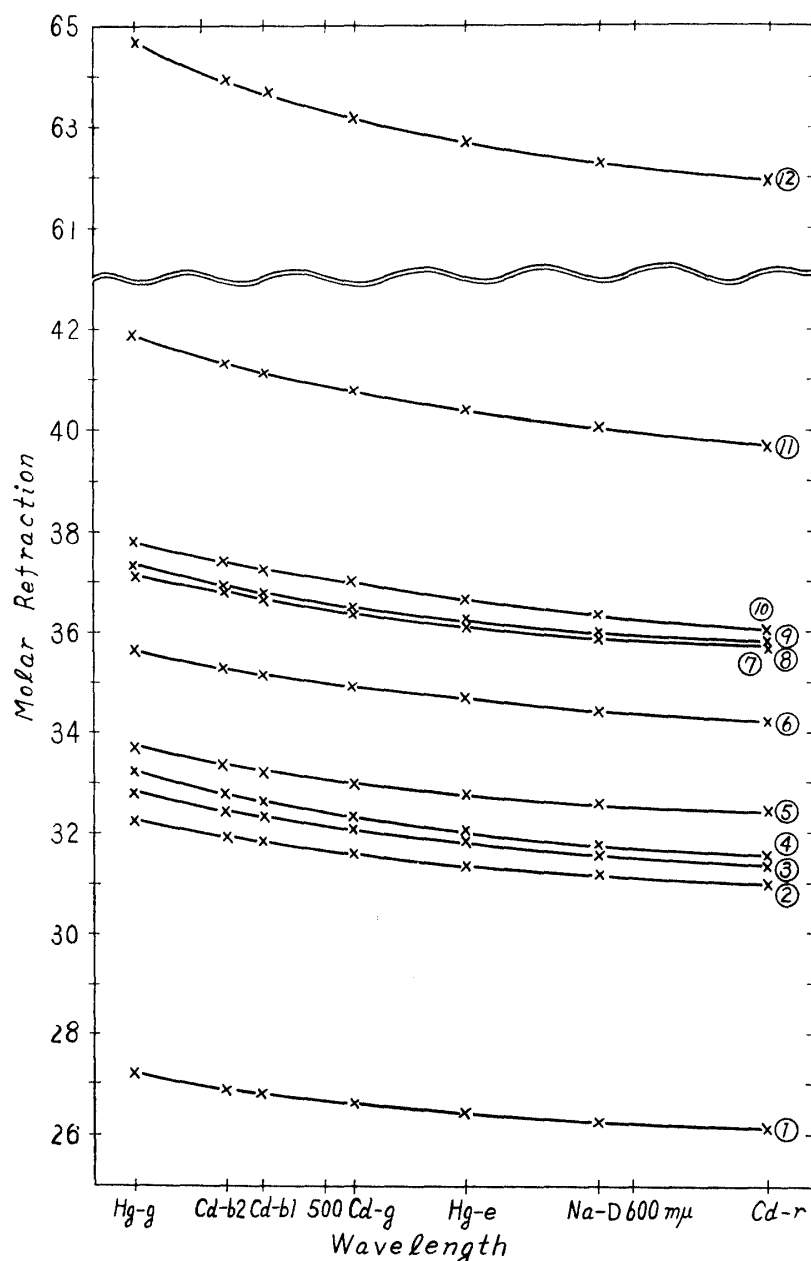


Fig. 4 Molar refraction dispersion curves of derivatives of benzene

1. benzene, 2. toluene, 3. benzonitrile, 4. benzaldehyde,
5. benzyl alcohol, 6. benzylamine, 7. *o*-xylene,
8. *m*-xylene, 9. *p*-xylene, 10. acetophenone,
11. methyl salicylate, 12. benzyl benzoate.

分散曲線を比較する一つの手段として、分散値、 $\Delta R(R_{438}-R_{644})$ と R_D との比を計算してみた。ベンゼン、トルエン、キシレンおよびベンジルアミンはその値が $0.041\sim 0.043$ であった。それは吸収バンドの位置およびモル吸光係数に大差がないためであろう。それに対してベンズニトリル、ベンズアルデヒド、アセトフェノンおよびサリチル酸メチルの $\Delta R/R_D$ が大きいのは吸収バンドが前者より長波長側にずれ、またモル吸光係数が大きいためである。ベンズアルデヒドおよびアセトフェノンではカルボニルの弱い $320m\mu$ にある吸収バンドのため $\Delta R/R_D$ が大きくなり、サリチル酸メチルでは $306m\mu$ の吸収バンドのモル吸光係数が大きいため $\Delta R/R_D$ が最大を示した。以上のことから、またベンゼン、トルエンおよびキシレンと吸収バンド全体が少しずつ長波長にずれるにつれて (Fig. 5) R 自体が増加することなどから、 R および $\Delta R/R_D$ が吸収スペクトルと密接な関係があるということは、分散曲線と吸収スペクトルとの関連性のあることを意味している。つまり吸収バンドの前後まで分散曲線を測定することは意味のあることが明らかである。それはモル屈折 R やその分散 $\Delta R/R_D$ より多くの情報を与えるであろう。なお、 R_D の代わりに R_∞ を補外法で求めて、その値を活用して構造を論じているもの³⁾もある。

サリチル酸メチルとベンジルアルコールの屈折率分散曲線 (Fig. 3) からわかるように $490m\mu$ の屈折率が両者ともほとんど同じ値を示すことから、物質の同定には2種の波長における屈折を

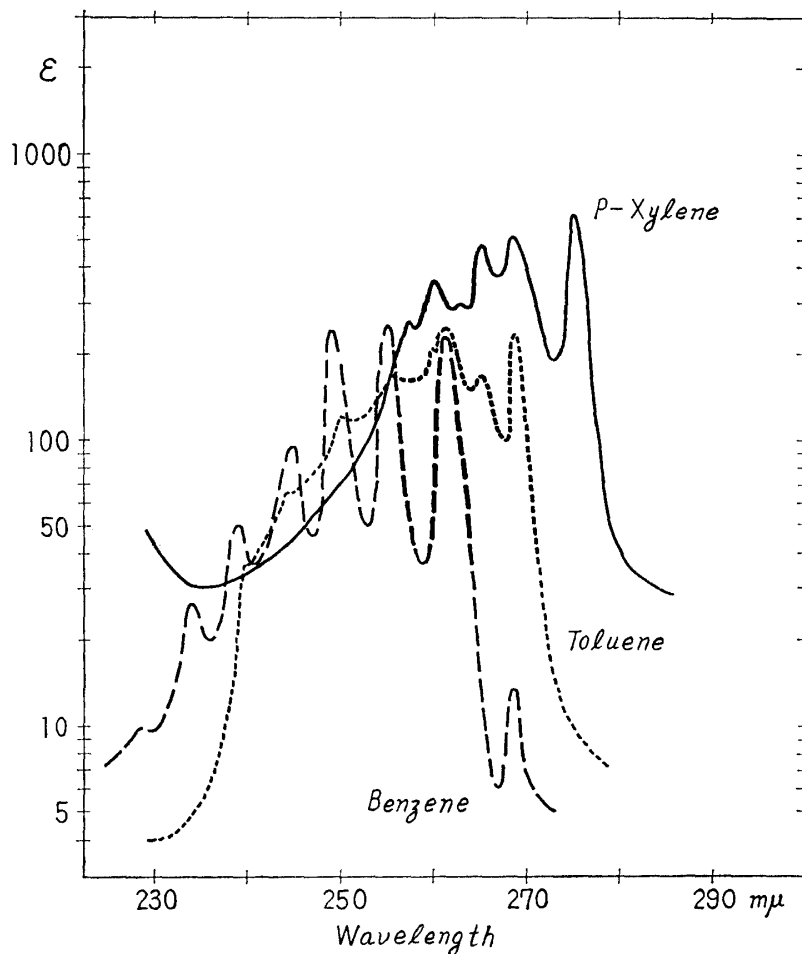


Fig. 5 Absorption spectra of benzene, toluene and *p*-xylene

使ったほうが確実性を増し、その分散を併せ考えることができる。また、Na-D における屈折率より Hg-g を使った屈折率のほうがその値が5%前後大きく、単色光の純度も Hg-g のほうが高いので、無色の物質の測定には可視部で最も紫外部に近い単色光 Hg-g を使うほうが測定精度が向上する。

屈折率の標準に純水を用いたが、*o*-キシレンも標準に用いられている。そのアメリカの国立標準局 (N. B. S.) の標準品は入手できなかったが、使用した *o*-キシレンの測定値は $n_D^{20}=1.50587$ (絶対屈折率) で N. B. S. の値 1.50524 との差は 0.00063 であり、文献値の平均値 1.50584⁶⁾ との差は 0.00003 で誤差範囲内であった。(空気の屈折率を $n_D^{20}=1.00027$ とする)。

測定にあたっては、プリズムの高さを変えるとゼロ点が移動したので、いつも一定に保つたうえ試料測定のためごとにゼロ点の補正をした。試料容器のガラス円筒に光源から平行光線が丁度入射するように光源とプリズムとの距離を一定し、再現性をよくするため円筒の位置や向きを一定になるようにした。光源の単色光を分離するためには必ずしも干渉フィルターを必要としな

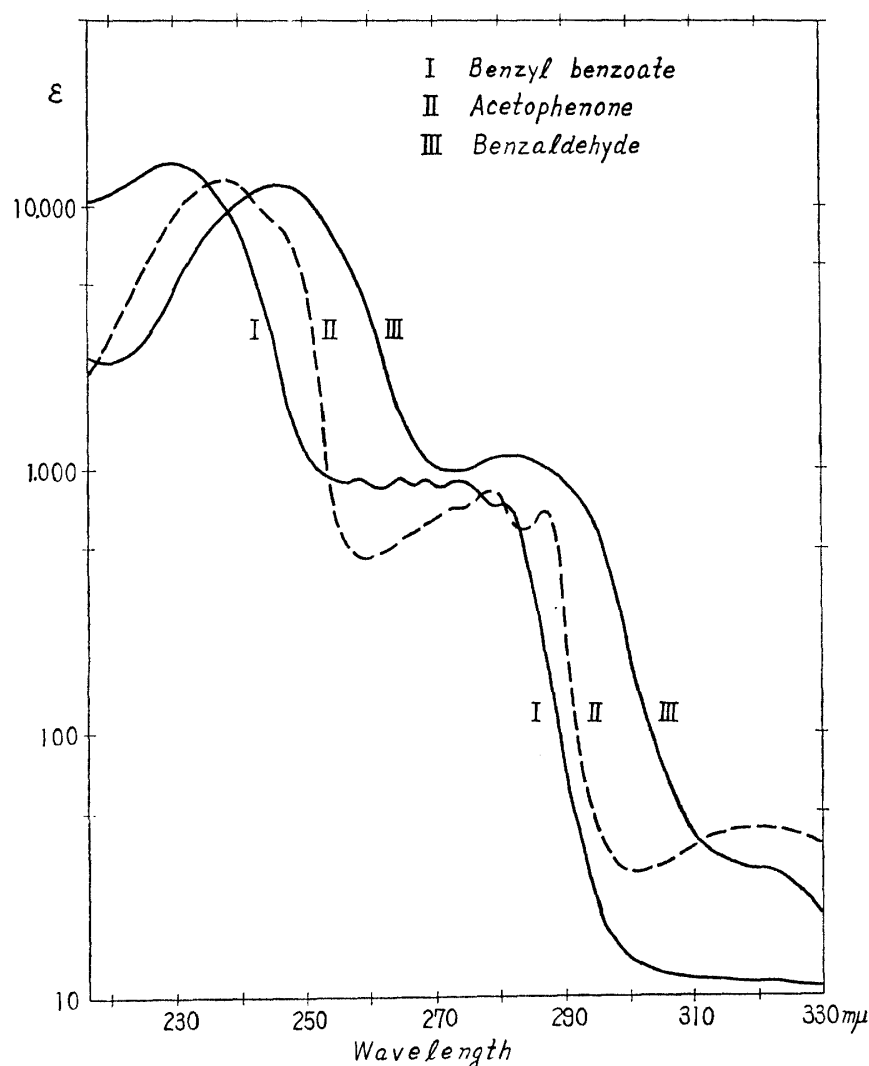


Fig. 6 Absorption spectra of acetophenone, benzaldehyde and benzyl benzoate

No. 14 (1969)

った。試料が有機物質でその熱伝導性が悪いので、試料の温度を一定にするため20分程度定温水をウォータージャケットに通した。

吸収スペクトルに使った *n*-ヘキサンは最初の試薬はベンゼンとの共沸混合物による脱水を行なったものであったので、吸収スペクトル用の試薬を使った。

結 論

モル屈折分散曲線と物質の構造との関係を研究する手始めとして、12種のベンゼン誘導体の屈折率を7種の単色光を使ってプルフリッヒ屈折計で測定した。その結果からモル屈折 R , R_{438} と R_{644} との分散値 ΔR および分散比 $\Delta R/R_D$ を計算し、屈折率分散曲線およびモル屈折分散曲線を描き、それらのデータと測定した吸収スペクトルのデータを比較したところ、かなりの関連性がえられた。したがって、吸収バンド前後の屈折率を測定すれば物質の構造決定に役立つことが充分推定された。

また、物質の同定には2種以上の波長で屈折率を測定することが確実性を増す手段であり、また Na-D より短波長で純粋な単色光 Hg-g で測定することが一般的に測定精度を向上させることが確認された。

謝辞 以上の実験の一部を分担した学生、片桐千恵子、高木輝実、武田桂子および松本瞳の諸氏に感謝の意を表わします。

文 献

- 1) 中垣正幸, 第7改正日本薬局方註解, 第1部, 分冊I, 一般試験法, 9, 南江堂 (1962).
- 2) 吉岡甲子郎, 実験化学講座, 続1, 2・1, 日本化学会編, 丸善 (1966).
- 3) F. Eisenlohr, Z. Physik. Chem., **75**, 585 (1910); **79**, 129 (1912).
- 4) A. I. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 1833.
- 5) S. S. Batsanov, translated by P. P. Sutton, "Refractometry and Chemical Structure", D. Van Nostrand, Princeton (1961).
- 6) N. Bauer, K. Fajans, S. Z. Lewin, "Technique of Organic Chemistry", 3rd Ed., A. Weissberger, ed., Vol. I, Part II, XVIII, Interscience, New York (1959).
- 7) S. Z. Lewin, N. Bauer, "Treatise on Analytical Chemistry", I. M. Kolthoff et al ed., Part I, Vol. 6, **70**, Interscience, New York (1965).
- 8) H. Voellmy, Z. Physik. Chem., **127**, 305 (1927).
- 9) T. M. Lowry, G. B. Allsopp, Proc. Roy. Soc. A, **133**, 26 (1931).
- 10) H. E. Jones, L. E. Ashman, E. F. Stahly, Anal. Chem., **21**, 1470 (1949).
- 11) E. W. Gill, Biochim. Biophys. Acta, **102**, 302 (1965).
- 12) L. E. Maley, J. Chem. Educ., **45**, A 467 (1968).
- 13) 都築洋次郎, 化学実験学, 第二部, 基本操作編II, 河出書房 (1941).
- 14) L. W. Tilton, J. K. Taylor, J. Res. Natl. Bur. Std., **20**, 419 (1938).