

Title	2, 3の有機溶媒に対する安息香酸の会合性について
Sub Title	The association of benzoic acid in several organic solvents
Author	福田, 須美(Fukuda, Sumi) 柴田, 和子(Shibata, Kazuko) 関, 信英(Seki, Nobue) 藤江, 忠雄(Fujie, Tadao)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1975
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.20 (1975.) ,p.45- 50
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	原報
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000020-0045

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〕
〔No. 20, 45~50(1975)〕

2, 3 の有機溶媒に対する安息香酸の会合性について*

福田 須美, 柴田 和子, 関 信英, 藤江 忠雄

“The Association of Benzoic acid in Several Organic Solvents.”

SUMI FUKUDA, KAZUKO SHIBATA, NOBUE SEKI, TADAO FUJIE

(Received September 30, 1975)

Using a vapor pressure osmometer, molecular weights of benzoic acid in Dioxane, n-Propanol, Toluene, o-, m-, and p-Xylene were measured in the Temperature range between 30°C and 70°C, and a relationship between the degree of association and the temperature dependency was examined in these solvents.

The results showed little association in Dioxane and n-Propanol solutions, but approximate double molecule association in Toluene, o-, m-, and p-Xylene solutions.

It was then found that the degree of association tended to increase along with the increase in temperature.

1. 緒 言

ベンゼン溶媒中における安息香酸の2分子会合についてはすでによく知られている¹⁾²⁾。さきに著者らも蒸気圧オスモーターを用いて30~70°C間の6種の温度条件下における分子量測定を行い、その会合状態の検討を試みて報告したが³⁾、今回はさらにベンゼン以外のジオキサン、n-プロピルアルコール、トルエンおよびo-, m-, p-キシレンを溶媒として前回と同様の方法で分子量測定を行って、これら溶媒中の会合の状態とその温度との関係について検討を試みた。

2. 実験材料

- 1) 安息香酸；国産化学K.K. 試薬特級
 C_6H_5COOH M.W. = 122.12
- 2) ベンジル；東京化成K.K. B 221 TCI-UP
 $C_6H_5COCOC_6H_5$ M.W. = 210.22
- 3) アセトアニリド；米山薬品K.K. 試薬一級
 $C_6H_5NHCOCH_3$ M.W. = 135.17
- 4) ジオキサン；国産化学K.K. 試薬特級
 $C_4H_8O_2$ M.W. = 88.11
- 5) n-プロパノール；国産化学K.K. 試薬特級
 $CH_3CH_2CH_2OH$ M.W. = 60.10
- 6) トルエン；国産化学K.K. 試薬特級
 $C_6H_5CH_3$ M.W. = 92.14

- 7) O-キシレン；国産化学K.K.
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ M.W.=106.17

8) m-キシレン；国産化学K.K.
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ M.W.=106.17

9) p-キシレン；国産化学K.K.
 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ M.W.=106.17

3. 実験操置および実験方法

- ① 前報告³⁾同様、西ドイツ Knauer 社製蒸気圧降下式オスモーメーターを用いた。これは所定の溶媒蒸気に充された密閉容器の中に 2 本のサーミスターと、その先端に液滴を付着させる目的でセットされたシリンジを 6 本挿入したもので、うち 1 本は純溶媒用として右側サーミスター先端に向かい、他の 5 本はそれぞれ濃度を変えた 5 種類の安息香酸溶液を入れて左側サーミスター用に使用する。

② はじめ左右両サーミスターの先端に純溶媒の液滴をつけて零点を定め、つぎに左側のみ溶液の液滴に変えて暫時放置すると 溶液側液滴の分圧に等しくなるまで 温度が 上昇して 安定するので、これを増幅してレコーダの目盛としてとらえ、予め測定した分子量既知の溶質についての結果を基準にして Raoult の法則に従って、分子量を求める。

③ なおこの測定に際しては、試料濃度（重量濃度）として下記 5 種類を用いた。

これらを精秤し溶媒を加えて全量 5,0000 g とした.

- ④ 分子量既知の標準物質としてはベンジルを用いて、所定の溶媒毎に上記試料溶液と同じ濃度の5種類の稀薄溶液としてそれぞれ測定した結果を基準として未知物質の分子量を求めた。ただし n-プロピレアルコールおよびジオキサンに対してはベンジルが極めて難溶であり、これら溶媒の標準物質としては適当でないため、この両者についてはアセトアニリドを基準とした。

⑤ Fig. 1 はデータ処理の一例として m-Xylene 溶媒による測定結果をプロットしたものであるが、個々の測定値を最小二乗法によって処理し（以下すべて同じ）この勾配を k としてつぎの計算に用いた。

⑥ 計算方法⁴⁾

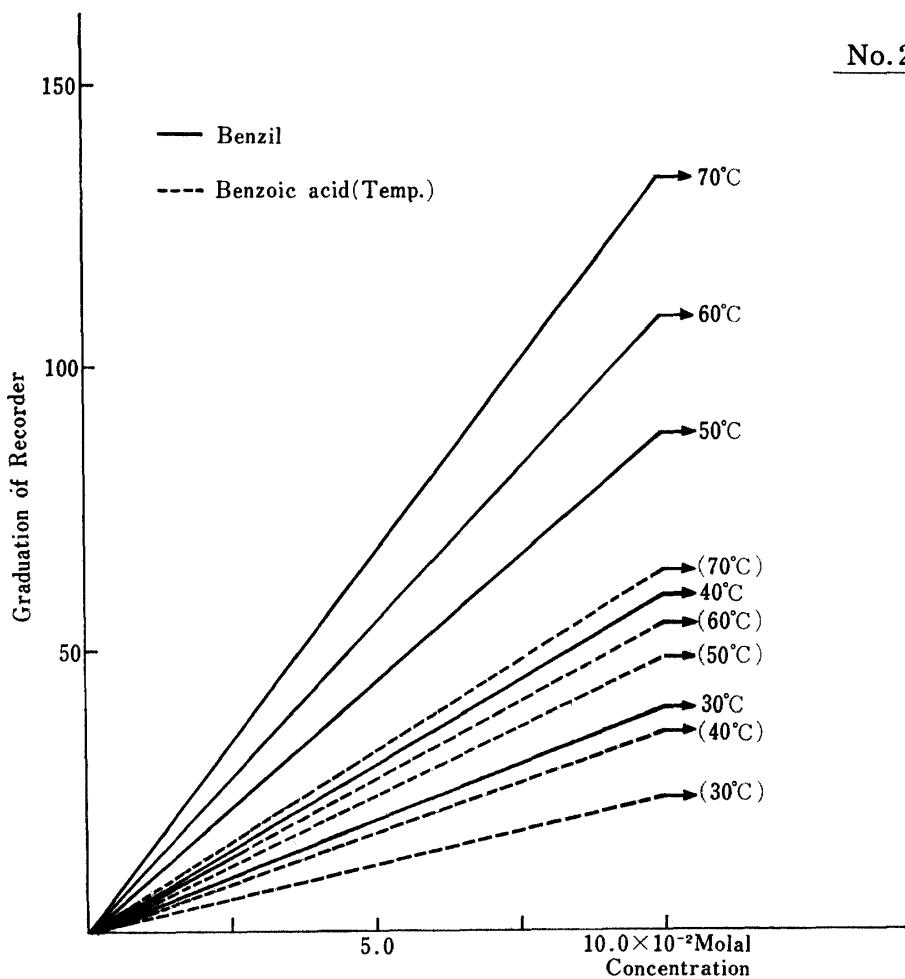


Fig. 1 Graduation of Recorder of Benzil
& Benzoic acid in m-Xylene

Table I $\approx k_z$ of Standard Solution in each Solvente

Temp.	Dioxane		n-Propanole		Toluene		O-Xylene		m-Xylene		P-Xylene	
	k'	k	k'	k	k'	k	k'	k	k'	k	k'	k
30 °C	1004.9	1069.5	630.3	647.6	950.1	531.9	393.2	224.9	388.5	236.9	492.3	257.8
40	1097.2	1331.4	792.0	674.7	1213.8	647.9	446.6	279.9	582.5	347.8	683.0	381.6
50	1388.3	1531.5	931.7	813.4	1424.7	788.2	497.6	428.8	874.8	478.8	880.3	459.7
60	1511.2	1572.3	1020.5	845.8	1736.2	915.4	842.5	375.2	1075.4	538.5	1124.5	505.2
70	—	—	1096.9	1099.7	1893.7	942.7	1209.3	549.3	1319.8	627.5	1358.4	555.2

k' : Gradient of Standard Solutin k : Gradient of Solution

* : by Acetanilide

Table II M' and α of Benzoic acid in each solvent (Dimer)

Δ	Dioxane	n-Propanole	Toluene	O-Xylene	m-Xylene	P-Xylene
$^{\circ}\text{C}$	M'	M'	M'	M'	M'	M'
30	114.7	118.9	218.1	213.5	200.3	233.2
40	100.6	143.4	228.8	237.3	204.5	218.6
50	110.7	139.9	220.7	231.6	223.9	233.6
60	117.4	147.3	231.6	274.2	243.9	271.8
70	—	121.8	245.3	268.8	256.9	298.8
	α	α	α	α	α	α
30	—	—	0.88	0.86	0.78	0.95
40	—	0.30	0.93	0.98	0.81	0.88
50	—	0.25	0.89	0.95	0.91	0.96
60	—	0.34	0.95	1.11	1.00	1.10
70	—	—	1.00	1.10	1.05	1.18

Table III α and K of benzoic acid in each solvent (Trimer)

°C	Toluene		O-Xylene		m-Xylene		P-Xylene	
	α	K	α	K	α	K	α	K
30	0.66	17.6	0.64	15.0	0.59	10.5	0.71	26.8
40	0.70	24.6	0.73	33.0	0.60	11.3	0.66	17.6
50	0.67	19.1	0.71	26.9	0.68	20.5	0.72	29.5
60	0.71	26.9	0.83	113.0	0.74	35.6	0.83	113.0
70	0.75	40.0	0.82	98.0	0.79	64.7	0.89	360.6

$$K = \frac{\alpha/3(1 - 2/3\alpha)^2}{C(1 - \alpha)^3} \dots \dots \dots \quad (3)'$$

M' ：みかけの分子量 k' ：被検溶液の勾配

α : 会合度 K : 会合平衡定数

(2')(3')は3量体としての計算である。

⑦ なお理論および実験方法の詳細についてはすべて前報告³⁾に準拠した。

4. 実験結果および考察

各種の溶媒について得られた30~70°におけるレコーダーの目盛を縦軸に、濃度を横軸にとってプロットして求めた勾配 k , k' をまとめたものが Table I である。これによるとジオキサンおよびn-プロパノールの両者は k と k' の値が比較的接近しており、これは見かけの分子量が单量体のそれに近いことすなわち殆んど会合していないと考えられるのに対して、後4者は相対的

に k , k' のひらきが大きくしたがってみかけの分子量が相当大きくなっていることが推察される。そこでこれらの値を使い前記(1)および(2)式にしたがってみかけの分子量 M' と会合度 α を求めた。この結果が Table II でこれらを個々の溶媒別に検討してみる。

1) ジオキサン

無極性溶媒の例としてジオキサンを選び、この溶媒中における安息香酸の分子量測定を試みたところ、すべての温度において单量体の分子量以上の値は得られなかつたのでこの場合会合性は殆んど考えられないがこれは当然のことと思われる。

2) n-プロピルアルコール

本来溶媒にアルコール類を使用した場合安息香酸は单分子型として存在することが知られているが、ここで一応沸点、溶解性などの点で本実験に最も適当と思われた n-プロピルアルコールについて測定を試みた。

その結果一部に僅かながら“みかけの分子量”の増加がみられたのでこの分について他のデータと同様一応会合として処理し α を求めた値を Table II 中に示したが、しかしこれについては再現性にも多少の疑問があり、やはり单量体としての存在を考えることがより妥当と思われる。

3) トルエンおよびキシレン

前報告³⁾のベンゼンについて、置換基にメチルを 1 コまたは 2 コ持つものとしてこれらを選び、この置換基の数（1 コおよび 2 コ）、さらに 2 コの場合の置換位置による o-, m-, p- に対する会合性の相違について検討するためにこれら溶媒中の安息香酸の分子量測定に着手したのであるが、これら溶媒間の相違は殆んど認められなかった。

しかし一方これら溶媒に共通して見うけられた現象として温度変化に伴うと思われる多少の“みかけの分子量”変化があげられる。しかもこれが Table II でも明らかなように温度上昇と共に“みかけの分子量”の漸増傾向が見られたことで、これは前報ベンゼン溶液の場合と全く逆の現象である。そしてさらに、60~70°C という本実験の温度範囲では高温にあたる条件下においては 2 分子会合と考えた場合の分子量 244.24 よりもさらに大きい値を示した。したがって当然のことながら会合度 α は 1 以上となり会合平衡定数 K も極めてバラツキの大きい値となってしまった。

そこで一応 3 分子会合の場合を想定し、(2') および (3') の式に従って α , K を求めてみた。これをまとめたものが Table III であるが、この場合の K 値についても特に安定した値は得られなかつた。この結果および前記 2 量体として求めた値について検討した場合、2 量体の会合度 α の大きいものの割合が 10% 程度にとどまることから考えて、2 分子の会合体の中にごく 1 部 3 分子会合の分子が混在するのではないかとおもわれる。

ただ m-キシレンにおける測定値にはやゝ安定性がみられた。しかしその構造が m-ジメチルであることの特異性については未解決でただ溶質—溶媒間にも何らかの相互作用が惹起されているのではないかと考えられる。

5. むすび

以上 30~70°C の温度範囲における測定の結果よりまずジオキサンおよび n-プロピルアルコール溶媒中における安息香酸は、ほとんど分子会合的挙動を示さないと考えられる。

一方前報³⁾において溶媒として用いたベンゼンに対して、これの 1~2-メチル置換体である

トルエン, o-キシレン, m-キシレンおよび p-キシレン溶媒中における安息香酸の会合状態の検討については必ずしも満足な結果が得られなかった。

まずこれら溶媒中における安息香酸の“みかけの分子量”がベンゼン溶媒の場合と丁度逆に温度上昇と共に増加している点についてベンゼンと今回用いたそれのメチル置換体との構造の相違から考えると 1—2 コの置換メチル基に起因するようと思われ、特にこれが前述の如く隣接して 2 コのメチル基を持つ o-キシレンではなく m-キシレンの場合むしろ安定した値が得られていることについて、溶媒—安息香酸の間に多少とも存在するかと思われる相互作用についてもなお検討の余地がある。

また本測定の温度範囲の中では 60~70°C と云う比較的高温の条件下において一般通念である 2 量体よりも上まわる“みかけの分子量”を示したことについては、どうも妥当性を欠く感があるが何回かの実験において、また何種類かの異なった溶媒と安息香酸との間においてほぼ同様の結果を示したことと等によりそこに何らかの変化があるのではないかと推論せざるを得ない。ここで一応想定した 3 分子会合については構造上から見てもこれがそんなに強固な結合を持つとは考えられないで、むしろ 2 量体を主体とした中に 3 量体とかまたは溶媒との水素結合的なものが部分的に極く僅かながら生成しているのではないかとの予測も考慮しさらに検討を加えたいと考えている。

文 献

- 1) F. T. Wall & P. E. Rouse, JR., J. Am. Chem. Soc., **63** 3002 (1941)
- 2) F. T. Wall & E. W. Banes., J. Am. Chem. Soc., **67** 898 (1945)
- 3) 福田, 藤江: 共葉年報, **18**, 1 (1973)
- 4) 実験化学講座, **5**, 340 (1958), 丸善

* この報文の一部は、日本葉学会第95年会（1975年4月）で発表した。