

ピペリジン水溶液の過剰ギブスエネルギー と過剰体積

中西浩一郎，東原秀和
真屋謙吉，阿部純一*

(昭和56年4月17日受理)

Molar Excess Gibbs Energies and Volumes of Aqueous Solutions of Piperidines

Koichiro Nakanishi, Hidekazu Touhara, Kenkichi Maya
and Jun-ichi Abe*

The molar excess Gibbs energies G^E and molar excess volumes V^E for aqueous solutions of piperidine and pipercoline(2-methyl-piperidine) have been measured at 298.15 K and 308.15 K (G^E only) for the whole composition range by static and pycnometric methods. All the solutions exhibit positive deviation from ideality and volume contraction. An anomaly in vapor pressure (and G^E) vs. molar composition relation and a rapid decrease of partial molar volume of piperidines in dilute aqueous solution have been found and interpreted in terms of the dissociation of piperidines as weak organic electrolytes.

1. 緒 言

比較的親水性の強い非電解質分子は水と全組成にわたって混合し均一な溶液を形成することができる。これらの水溶液においては、その分子における親水性基と疎水性基のバランスによって熱力学過剰関数は微妙な影響を受ける。われわれはこの点をすでにアルコール¹⁾、グリコール^{2,3)}、ピリジン類⁴⁾およびアミノアルコール類⁵⁾において調べてきたが、これらの研究の一環として、ここではピペリジン $c-(CH_2)_5NH$ およびその誘導体であるピペコリン(2-メチルピペリジン) $c-(CH_2)_4CHCH_3NH$ 水溶液をとりあげる。現在のところ、蒸気圧 p と密度 ρ の測定を完了し、モル過剰ギブスエネルギー G^E とモル過剰体積 V^E を算出したのみであるが、 G^E の組成依存性が特異であることが見出されたので、一応中間報告の形で公表しておくことにする。

2. 実 験

2.1 試 料

ピペリジンとピペコリンは市販の特級試薬を無水水酸化カリウムを加えて一昼夜の間脱水させたのち理論段数約30段の精溜塔を用いて2回蒸溜したものをを用いた。一方、これらと混合して水溶液とするのに用いた水はイオン交換水を1回蒸溜して得た。純度の確認は、水については蒸気圧の測定、ピペリジン類については液体密度の測定とガスクロマトグラフィによって行なった。

精製した水の蒸気圧は298.15 Kにおいて23.65 Torr (23.76), 308.15 Kにおいて42.15 Torr (42.18)であり、括弧内に示した文献値⁶⁾とよく一致した。一方、精製したピペリジンの密度は298.15 Kで 0.85679 ± 0.00003 (0.85674⁷⁾、蒸気圧は298.15 Kで30.39 Torr (30.19⁸⁾, 30.49⁹⁾ 308.15 Kで50.50 Torr (50.52⁸⁾)であり、これらも括弧内に示した文献値と満足すべき一致を示した。なお、ピペコリンについては比較に値する文献値は見出されなかった。ピペリジン類のクロモソルブグラムを用いて得たクロマトグラムからは不純物の濃度は1%以下と考えられる。

* 京都大学工学部工業化学教室：京都市左京区吉田本町
〒606

Department of Industrial Chemistry, Faculty of
Engineering, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto,
606 Japan

2.2 密度測定と蒸気圧測定

溶液の密度は容量約 30 ml の bicapillary 型のピクノメーターを用いて 298.15±0.01 K において測定した。一方、蒸気圧は既報の静置法全圧測定装置^{4,9)}を用いて 298.15 および 308.15 K において測定した。測定方法もこれまでに報告したのと同じである。

3. 結 果

3.1 溶液密度

ピペリジンおよびピペコリン水溶液の 298.15 K で測定した全組成にわたっての密度 ρ の測定結果を Table 1 に示す。両者とも密度とモル組成 x_2 との関係に極値は見出されず、かつ両純成分の密度差は 0.14~0.16 g cm⁻³ とかなり大きいので、蒸気圧測定の際の組成決定用検量線として適当であった。なお、ピペリジン水溶液については若干の日時をへだてて 2 回の測定が行なわれたが、両者はよく一致していることは測定値をプロットすることによって確かめることができる。

3.2 蒸気圧

ピペリジンおよびピペコリン水溶液の 298.15 および 308.15 K における蒸気圧 p とモル組成 x_2 の関係に対する測定結果を Table 2 に示す。ピペリジン水溶液については前項同様異なった測定者による実測が行なわれた。参考のため両者の比較を 298.15 K の場合にのみ Fig.1 に示す。図より明らかなように p 対 x_2 関係は Raoult 則からの正のずれを示すが、二つのシリーズの測定結果は共に $x_2 = 0.2 \sim 0.7$ の間においてくぼみを有するという特異な挙動がみられた。図から p の値には最大±0.15 Torr

Table 2 Vapor pressures p of water + piperidine and water + pipecoline solutions as a function of mole fraction x at 298.15 and 308.15 K.

x_2	p /Torr	
	298.15 K	308.15 K
water (1) + piperidine (2)		
0	23.76	42.18
0.0463	27.40	49.49
0.0972	27.95	50.67
0.1976	28.37	51.17
0.2549	28.81	52.16
0.2998	29.03	52.31
0.3967	29.21	52.72
0.4914	29.79	53.34
0.5796	30.24	53.69
0.6891	30.77	53.89
0.7954	30.99	53.76
0.8814	31.16	53.16
1	30.39	50.50
water (1) + pipecoline (2)		
0.0473	29.07	53.03
0.0951	29.37	53.60
0.1835	29.59	53.47
0.2989	29.68	53.80
0.3841	29.38	53.16
0.4957	28.79	52.59
0.5873	27.92	50.75
0.7140	26.49	47.77
0.7611	25.85	46.57
0.8779	23.76	41.92
1	19.74	33.42

程度の偏差がみられるが、このくぼみは仮に組成の両端付近のデータをなめらかに延長したのと最大 0.4 Torr 程低下しており、重ねて観測されたことからみても確実に存在する特異性であると思われる。一方、ピペコリン水

Table 1 Densities ρ and molar excess volumes V^E of water + piperidine and water + pipecoline solutions at 298.15 K.

x_2	ρ		x_2	ρ	
	g cm ⁻³	cm ³ mol ⁻¹		g cm ⁻³	cm ³ mol ⁻¹
water (1) + piperidine (2)			water (1) + pipecoline (2)		
0	0.99707	0	0	0.99707	0
0.0289	0.99067	-0.275	0.0489	0.97631	-0.478
0.0678	0.97907	-0.532	0.0967	0.95707	-0.787
0.1002	0.96966	-0.700	0.1865	0.93130	-1.260
0.1470	0.95780	-0.910	0.2988	0.90879	-1.664
0.1897	0.94901	-1.092	0.3852	0.89512	-1.825
0.2486	0.93801	-1.285	0.4916	0.88108	-1.867
0.3035	0.92936	-1.440	0.5845	0.87087	-1.798
0.3963	0.91622	-1.594	0.7059	0.85881	-1.501
0.4505	0.90911	-1.619	0.7580	0.85410	-1.316
0.5341	0.89915	-1.587	0.8756	0.84420	-0.766
0.5810	0.89355	-1.502	1	0.83468	0
0.6780	0.88387	-1.323			
0.7285	0.87946	-1.215			
0.8293	0.86995	-0.801			
0.8934	0.86476	-0.529			
1	0.85676	0			

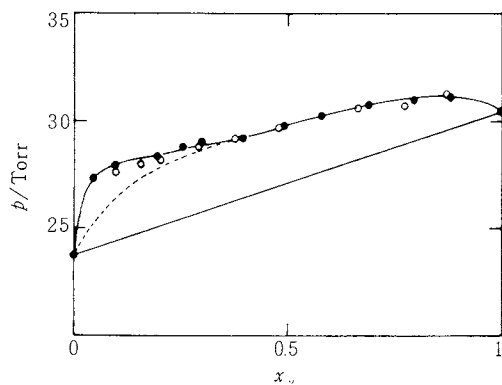


Fig. 1 Vapor pressures p vs. molar composition x relation for aqueous solutions of piperidine at 298.15 K. ○ Run 1; ● Run 2 given in Table 2.

溶液については、上と同様のRaoult則からの正のずれが存在し、その絶対値は大きくなるものの、この種の特異性は見出されなかった。

3.3 モル過剰熱力学関数

Table 1 に示した溶液密度データより、モル過剰体積 V^E を次式で計算し、結果を Table 1 と Fig. 2 に示す。

$$V^E = (x_1 M_1 + x_2 M_2) / \rho - \{ (x_1 M_1 / \rho_1) + (x_2 M_2 / \rho_2) \} \quad (1)$$

ここに M は分子量である。さらに V^E と x_2 の関係は次に示す、いわゆる Redlich-Kister 型の式

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{k=1}^4 A_k (x_1 - x_2)^{k-1} \quad (2)$$

を用いて平滑化した。その定数 A_k の値と百分率標準偏差 σ_p の値を Table 3 に示す。

次に、Table 2 の全圧-組成データより、モルギブスエネルギー G^E の組成依存性が (2) 式と同様の展開式であらわされるものと仮定して、Barker¹⁰⁾の方法を用いて G^E を計算した。 G^E の計算にあたって、気相の不完全性の補正は、298.15 K では水、ピペリジン、ピペコリンそれぞれに対して第二ビリアル係数 $B_{ii} = -1216$,

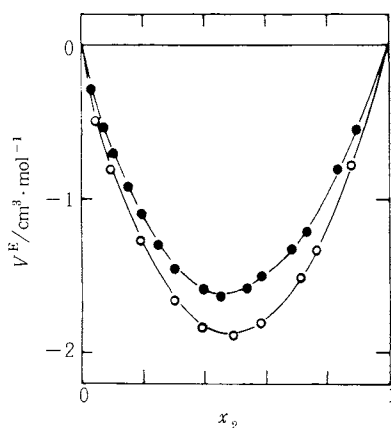


Fig. 2 Molar excess volumes V^E of aqueous solutions of piperidines at 298.15 K. ● water (1) + piperidine (2); ○ water (1) + pipecoline (2).

-2116 , $-3195 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ を、308.15 K では、 $B_{ii} = -1035$, -1910 , $-2846 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ を用いた¹¹⁾。またこれらの水溶液に対するクロスビリアル係数 B_{ij} はこれまでに報告されておらず、 $\delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} = 0$ として計算した。 G^E に対する、係数値 A_k と σ_p は Table 3 に示した。また G^E と x_2 の関係は 298.15 K での値のみを Fig. 3 に示しておく。図より明らかなごとく、Fig. 1 に対応して G^E は正となるが、ピペリジンの場合には G^E の極大値は x_2 の小さい方へずれ、かつショルダーがみられる。一方、ピペコリンの場合にはこのような異常はないが、 G^E はモル分率に関して対称ではなく、水の多い部分でより正となる。

4. 考 察

現段階では混合熱の測定が完了していないので、 H^E と TS^E は決定されておらず、熱力学過剰関数についての情報は不十分である。しかし、 G^E の温度依存性から凡その H^E の値がわかることから定性的には、

Table 3 Coefficients of equation (2) for mixtures of water + piperidine and water + pipecoline.

		A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma_p^a)$
water + piperidine						
$G^E/\text{J mol}^{-1}$:	298.15 K	960.3	-273.0	1704.3	-1362.1	0.51
	308.15 K	1435.7	-294.0	1735.5	-1527.4	0.49
$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$:	298.15 K	-6.390	1.103	-0.389		8.72
water + pipecoline						
$G^E/\text{J mol}^{-1}$:	298.15 K	2583.3	-841.6	1618.2	-1347.5	0.54
	308.15 K	3081.9	-944.3	1580.4	-1524.9	0.72
$V^E/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$:	298.15 K	-7.349	1.242	-1.499		9.53

^{a)} $\sigma_p = 10^2 \{ \sum (X^E/X_{\text{calc}}^E - 1)^2 / n \}^{1/2}$; n = number of data points.

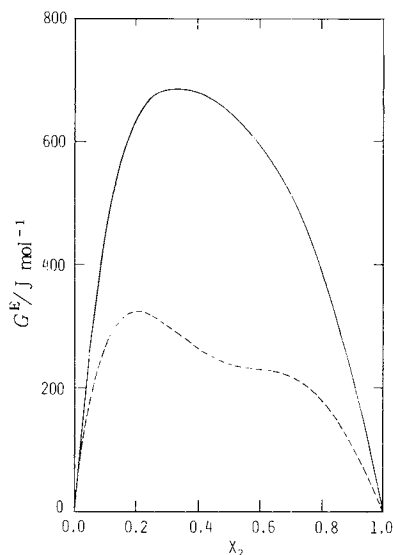


Fig. 3 Molar excess Gibbs energies G^E of water (1) + piperidine (2) and water (1) + pipercoline (2) solutions at 298.15 K.

----- water + piperidine;
 ——— water + pipercoline.

$$G^E > 0, TS^E < H^E < 0, V^E < 0$$

という関係が成立することは明らかであり、これは中程度に親水性である非電解質水溶液の一般的特徴¹³⁾に一致し、われわれが先に研究したピリジン水溶液⁴⁾と同じく、エントロピー支配の系であることがわかる。

ピペリジンとピペコリンを比較すると、メチル基の導入によって V^E はより負(多分 H^E も同様)となっている。しかし、水との相互作用の強さの一つのめやすとなる塩基性は pK_a 値¹³⁾がピペリジンで11.12、ピペコリンで10.99とはほとんど変らない。従ってメチル基の効果は純液体中の自己会合性の低下という形で効いているものと思われる。すなわち、純液体中で窒素原子の孤立電子対と水素原子の水素結合による自己会合は、近傍のメチル基の立体障害により影響をうける。従ってピペコリンの方が水との混合の際、異種分子間水素結合による体積収縮が著しいのであろう。一方、ピペリジンとピリジン⁴⁾を比較すると、前者の方が V^E ははるかに大きい。この理由はピリジン中の窒素原子は sp^2 混成軌道を形成するのに対して、ピペリジン中のそれは sp^3 混成であり、より強くプロトンを引きつける。このため pK_a はピリジンの5.17⁴⁾に対して上記のように2倍以上に大きくなっていて、より強い水との水素結合により大きい体積収縮をもたらすためであろう。

以上の議論ではFig. 2, 3にみられる p や G^E の異常性についてふれなかった。この問題の決定的な解釈は未

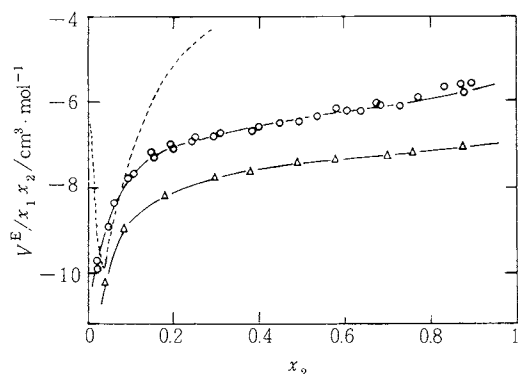
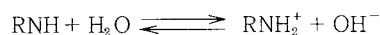


Fig. 4 Reduced molar excess volumes as a function of molar fraction at 298.15 K.

○ water (1) + piperidine (2); △ water (1) + pipercoline (2); ----- water (1) + tert-butylalcohol (2).

だどしえないが、次のような点に注意を喚起しておきたい。Fig. 4に $V^E/x_1 x_2$ と x_2 のプロットを示す。この量はデータのバラツキをチェックする目的に役立つが、希薄溶液における部分モル体積挙動を反映しており、 $V^E/x_1 x_2$ の無限希釈への外挿値は部分モル体積に一致することになる。一般にピリジンやアルコールのような両性の溶質では希薄水溶液において疎水性基の疎水相互作用により、水構造の安定化が生じるとされており、溶質の部分モル体積に特徴的な極小値を生じることはよく知られている^{1,2,14)}。ところが、ピペリジンでは図4に明らか如く、部分モル体積は低濃度で急激に低下する傾向がみられる。これは図中に併記した t -ブチルアルコール²⁾と著しい差異がある。この理由は恐らく次の通りであろう。その pK_a 値からわかるように、ピペリジンは有機弱電解質とみなすことができる。従って低濃度では解離が進行して次のように、



イオンとなる。このイオン化によって水の構造は破壊され水和によって著しい体積減少を示すのであろう。従って疎水相互作用による特異性はみられなくなる。しかしながら、もしイオン水和による安定化がおこれば、 G^E はむしろ低濃度で低下するはずである。Fig. 2はこのような観点からすれば、中間部のくぼみと考えるよりはむしろ水の組成の大きい部分でのふくらみと解釈される。そして G^E の増加(ふくらみ)は、ピペリジンの解離により生じたイオンの水和は弱く、かつイオンに付随する疎水性基の妨害をうけるため、未解離の場合よりかえって不安定となることによるのであろう。なお塩基性の弱いピリジン誘導体の場合もピペリジンと同様のイオン化の影響がより低濃度でみられるようであって、疎水性相互

作用とのバランスはもっと微妙である。

これらの点を含め、もっと詳細で広範な議論は H^E の測定を待って行ないたいが、ここではピペリジン水溶液が水溶液の一つの特異なパターンを代表していることを強調しておきたい。

文 献

- 1) K. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **33**, 793 (1960).
- 2) K. Nakanishi, N. Kato, M. Maruyama, *J. Phys. Chem.* **71**, 814 (1967).
- 3) Y. Matsumoto, H. Touhara, K. Nakanishi, N. Watanabe, *J. Chem. Thermodyn.* **9**, 801 (1977).
- 4) J. Abe, K. Nakanishi, H. Touhara, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 483 (1978).
- 5) H. Touhara, S. Okazaki, F. Okino, H. Tanaka, K. Ikari, K. Nakanishi, *J. Chem. Thermodyn.*

1982年2月号掲載予定。

- 6) O. C. Bridgeman, E. W. Aldrich, *J. Heat Transfer*, **86C**, 279 (1964).
- 7) J. Timmermans, "Physicochemical Constants of Pure Organic Compounds", Elsevier, New York (1965).
- 8) J. A. Riddick, W. B. Bunger, "Organic Solvents", Wiley, New York (1970).
- 9) K. Nakanishi, H. Wada, H. Touhara, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 1125 (1975).
- 10) J. A. Barker, *Aust. J. Chem.* **6**, 207 (1953).
- 11) J. H. Dymond, E. B. Smith, "Virial Coefficients of Gases", Clarendon, Oxford (1969).
- 12) J. S. Rowlinson, "Liquids and Liquid Mixtures", 2nd ed., Butterworths, London (1969).
- 13) R. Adams, J. E. Mahan, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2588 (1942).
- 14) F. Franks, "Water - A Comprehensive Treatise", Vol. 2, Plenum, New York (1972).

【 会員の頁 】

小沢丈夫博士 1981年Mettler 賞受賞

電総研の小沢丈夫博士が1981年のMettler Awardを受賞することになり、受賞式は1981年10月18日～21日の間 New Orleans で開かれる第11回北米熱分析学会議(The 11th annual North American Thermal Analysis Society Meeting)の会場で行なわれる。

小沢氏の受賞講演は次のとおり。

Non-isothermal Kinetics and their Application to Thermal Analysis.

なお、この第11回北米熱分析学会議のシンポジウムのテーマは次の通りで、ほかに一般講演が予定されている。

Kinetics of Chemical and Physical Processes
J. H. Flynn, NBS
The Glass Transition of Polymers
B. Wunderlich, RPI
Crystallization and Melting of Polymers
B. Wunderlich, RPI
Chemical and Physical Effects of Water in Polymers
H. E. Bair, Bell Labs
Catalyst Performance
P. K. Gallagher, Bell Labs
Applications of Thermal Analysis to Energy Research
F. Noel, Imperial Oil
Panel Presentation on Chemical Hazards
J. C. Tou, Dow Chem.