3-ブチルシドノンの物性

(1991 年 8 月 12 日 受理)

佐々木幸夫*・小柴智則・谷口博史・竹矢泰之

3-ブチルシドノンの物理的性質を各温度における誘電率, 屈折率, 密度および粘性率の測定から検討した。誘電率(ϵ)の測定は1 MHzと300 kHzの2種類の周波数で行ったが, いずれの温度においても1 MHzで測定した ϵ の方が300 kHzの場合の ϵ よりわずかに大きい。たとえば25°Cにおける1 MHzおよび300 kHzでの ϵ はそれぞれ77.9, 75.1であり, 水と非常によく似た値となった。また誘電率はいずれの周波数においても温度の増加とともに減少する曲線となり, ϵ の変化は3-プロピルシドノンと同様に温度(t °C)の3次式で表すことができた。一方, 屈折率(n_D)は温度増加につれて直線的に減少するが, ϵ と n_D^2 の間には比例関係が成立した。各温度における ϵ と密度(ρ)の値を用いた $M(\epsilon-1)(2\epsilon+1)(9\rho\epsilon)^{-1}$ と $1/T$ のプロット(ここで M は分子量を表す)が直線となることから, 3-ブチルシドノンはKirkwoodの式を満足するといえる。3-ブチルシドノンの粘性率(η)は温度増加とともに曲線を描きながら最初は急激に減少するが, 高温になるにつれて η の変化は小さくなる。そして, 高温における3-ブチルシドノンの η は他の3-アルキルシドノンの η と比較してあまり大きな差は見られない。3-ブチルシドノンの粘性の活性化エネルギー(E_η)は29.3 kJ mol⁻¹となり, η の大きいものほど E_η は大きくなった。

1 緒 言

シドノン化合物は他の非水溶媒と比較して, 双極子モーメントや誘電率の非常に大きいものが多く^{1)~4)}, 非水電池などにおける電解質の良溶媒としての利用が期待される。著者らは既に室温において代表的な液体アルキルシドノンの一つである3-プロピルシドノンの物性について報告⁵⁾したが, 今回これと同様に室温で液体である3-ブチルシドノンのbulkとしての性質を誘電率, 屈折率, 密度および粘性率から検討した。また後述するように, 本研究では誘電率, 密度および粘性率などの測定には自動測定装置を用いており, 既報⁶⁾で使用した装置, 方法とは異なるので, 再度3-プロピルシドノンについてもこれらの物理定数の測定を行ったので合わせて報告する。

2 実 験

2.1 装置と方法

密度測定には京都電子工業製の密度比重計(DA-300), 誘電率測定には検量されたセル⁶⁾を用いて安藤電気製のTO-9形恒温槽

を接続したヒュレットパッカード製のLFインピーダンスアナライザー(4192A)をそれぞれ使用した。誘電率測定における周波数は1 MHzおよび300 kHzであった。粘性率の測定はOstwald粘度計を用い, シリコンオイルで満たされた恒温槽中で行ったが, 滴下時間の読み取りには柴山科学器械製の自動計測装置(SS-290S)を使用した。屈折率の測定には自動的に温度制御されたAbbe 2T型屈折計を用いた。また¹H-および¹³C-NMRスペクトルは日本電子製FX 90Qにより測定した。

2.2 試 薬

3-ブチルシドノンの合成はプロモ酢酸エチルを出発物質とし, それにブチルアミンを反応させる方法により行ったが, 詳細は文献⁷⁾によった。3-ブチルシドノンの生成と構造の確認は元素分析, ¹H- (図1) および ¹³C-NMR によって行った。3-ブチルシドノ

分析値 C 50.66%, H 7.11%, N 19.70%

計算値 C 50.69%, H 7.09%, N 19.71%

は精製されたモレキュラシーブ4Aで脱水したものを使用したが, 水分含有量を電量滴定方式 Karl Fischer 水分計(京都電子工業製, MKC-210)で測定したところ, 50 ppm 以下であった。

3 結 果 と 考 察

3-ブチルシドノンの誘電率(ϵ)は図2で示されるように, 周波数300 kHzと1 MHzでは各温度において ϵ の値に2~3の差が認められたが, いずれの周波数でも誘電率は温度増加とともに減少する曲線となる。これは温度増加にともない分子の無秩序な

7) L. B. Kier, D. Dhawan, *J. Pharm. Sci.*, **51**, 1058 (1962).

東京工芸大学工学部工業化学科, 243-02 厚木市飯山

- 1) R. A. W. Hill, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 746.
- 2) F. H. C. Stewart, *Chem. Rev.*, **64**, 129(1964).
- 3) G. H. Schmid, *J. Mol. Struct.*, **5**, 236(1970).
- 4) R. J. Lemire, P. G. Sears, *J. Chem. Eng. Data*, **22**, 376(1977).
- 5) Y. Sasaki, Y. Ishibashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1422(1990).
- 6) 佐々木幸夫, 石井 正, 渡辺信一, 滝沢正男, 日化, **1983**, 332.

Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of 3-butyldynone in CDCl_3 with 1% TMS

The numbers in spectrum were assigned to those of protons in 3-butyldynone.

Fig. 2 Temperature dependence on the dielectric constant (ϵ) of 3-butyldynone at two kinds of frequencies

(●) : 1 MHz, (○) : 300 kHz

熱運動が大きくなり、その結果永久双極子の電場方向への配向が弱められるためだと考えられ、水や他の非水溶媒と同様な傾向を示した。また 300 kHz, 1 MHz の周波数において ϵ は温度 ($t/^\circ\text{C}$) の 3 次式でうまく表された。たとえば 1 MHz の場合には式 (1) で表すことができたが、各温度における ϵ の測定値

Fig. 3 Temperature dependence on the dielectric constant (ϵ) of 3-alkyldynones

(○) : 3-methyldynone, (□) : 3-propyldynone, (●) : 3-isopropyldynone, (△) : 3-butyldynone

The data of 3-methyldynone and 3-isopropyldynone were quoted from Ref. 4

$$\epsilon = 90.03 - 5.32 \times 10^{-1} t + 1.95 \times 10^{-3} t^2 - 2.96 \times 10^{-6} t^3 \quad (1)$$

と式 (1) から求まる値との最大誤差は 0.2% 以下であった。したがって、式 (1) を用いれば任意の温度での誘導率の値を精度よく求めることが可能となる。図 3 は 3-ブチルシドノンの誘電率を他の 3-アルキルシドノンと対比したものであるが、3-ブチルシドノンと同様に室温で液体である 3-プロピルシドノンの ϵ と比較して 3-ブチルシドノンの ϵ は 10 以上小さい。それでもなお、25 $^\circ\text{C}$ での 3-ブチルシドノンの ϵ は一般には誘電率の大きい代表的な溶媒である水によく似た値 (77.9) となっている。そして、Lemire ら⁴⁾の測定した値 (52.8) とはかなり異なったが、この相違の原因は Lemire らが指摘しているように、彼らの合成した 3-ブチルシドノンに含まれる不純物によるものであろう。また図 3 において、3-アルキルシドノンの ϵ はシドノン環の 3-位に結合しているアルキル基が大きくなるにつれて ϵ は小さくなることも理解できる。図 3 からこれら 3-アルキルシドノンは水素結合性の溶媒を除けば、他の一般的な溶媒と比較して非常に大きい誘電率を持つことがわかる。このことは 3-アルキルシドノンが無機電解質の良溶媒として利用できる可能性を示唆している。

図 4 に 3-ブチルシドノンの各温度における屈折率 (n_D) の変化を示す。この図において、3-ブチルシドノンの屈折率は他の 3-アルキルシドノンと同様に温度が増加するにつれて直線的に減

Fig. 4 Temperature dependence on the refractive index (n_D) of 3-alkylsydnones

(○) : 3-methylsydnone, (□) : 3-propylsydnone, (△) : 3-butylsydnone.

The data of 3-methylsydnone were quoted from Ref. 4.

少し, ジメチルスルホキシド (DMSO)⁸⁾ のような非プロトン性溶媒の場合と同じ傾向を示した。また 3-ブチルシドノンの n_D と温度 ($t/^\circ\text{C}$) との関係は式 (2) で表されたが, 各温度での n_D の測定値と式 (2) から求まる値との最大誤差は 0.01% 以下であった。

$$n_D = -3.946_6 \times 10^{-4} t + 1.503_6 \quad (2)$$

次に 1 MHz の周波数で測定した ϵ と n_D^2 との関係プロットすると図 5 に示されるような直線が得られることから, 一般に透明な媒質に対して成り立つ $\epsilon \approx n_D^2$ の関係 (Max well による光の電磁波理論) を 3-ブチルシドノンにおいても満足することがわかった。

各温度における 3-ブチルシドノンの密度の変化を図 6 に示す。この図から明らかなように, いずれの 3-アルキルシドノンの密度 (ρ) も DMSO⁹⁾¹⁰⁾ や N,N -ジメチルホルムアミド (DMF)^{11)~13)} と同様に, 温度増加につれて減少する直線となり水のような曲

Fig. 5 Relationship between the dielectric constant (ϵ) at frequency by 1 MHz and the refractive index (n_D^2)

Fig. 6 Temperature dependence on the density (ρ) of 3-alkylsydnones

(○) : 3-methylsydnone, (□) : 3-propylsydnone, (●) : 3-isopropylsydnone, (△) : 3-butylsydnone

The data of 3-methylsydnone and 3-isopropylsydnone were quoted from Ref. 4

- 8) R. T. M. Bicknell, D. B. Davies, K. G. Lawrence, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**, 1595(1982).
- 9) R. Gopal, P. Singh, *Indian J. Chem.*, **14 A**, 388 (1976).
- 10) G. S. Gokav, J. R. Raju, T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi, M. V. Muddapur, *J. Chem. Eng. Data*, **15**, 31(1986).
- 11) T. Oncescu, E. Jurconi, *Rev. Roum. Chim.*, **16**, 1033 (1971).

- 12) C. D. Volpe, G. Guarino, R. Sartorio, V. Vitagliano, *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 37(1986).
- 13) O. Fischer, M. S. K. Niazi, E. Fischerova, *Electrochimica Acta*, **27**, 791(1982).

Fig. 7 Plot of $M(\epsilon-1)(2\epsilon+1)/9\rho\epsilon$ vs. $1/T$

M denotes the molecular weight of 3-butylsydnone and the dielectric constants (ϵ) at frequency by 1 MHz were used.

線とはならなかった。そして、3-ブチルシドノンの密度と温度 ($t/^{\circ}\text{C}$) との関係は式 (3) で精度よく表すことができ、各温度での測定値

$$\rho = -7.6609 \times 10^{-4} t + 1.1345 \quad (3)$$

と式 (3) から求まる値との最大誤差は 0.09% 以下であった。一方、各温度における密度と誘電率の値から、3-ブチルシドノンに対する Kirkwood の式^{(14)~(18)}の成否を $M(\epsilon-1)(2\epsilon+1)(9\rho\epsilon)^{-1}$ と絶対温度との逆数 ($1/T$) のプロットから検討すると図 7 のような結果を得た。ここで M は 3-ブチルシドノンの分子量を表す。シドノン化合物の中で相関因子 (correlation factor), g ($g=1+z\langle\cos\gamma\rangle$, ここで z は中心分子に最隣接している分子の数であり γ は中心分子の双極子モーメントが最隣接分子のそれとなす角で $\langle\cos\gamma\rangle$ は z 個の最隣接分子の双極子モーメント間の角度の平均余弦を表す) の値が求められているのは 3-メチルシドノン (1.03) と 3-イソプロピルシドノン (0.91) だけであり⁴⁾、いずれも 1 に近い。このことは g の値が 3-位に結合しているアルキル基の種類にあまり大きく依存しないことを示している。そして、 g の値が 1 に近いということはこれら 3-アルキルシドノンにおける双極子の配列は完全な平行 (net parallel) でもなく、また逆平行 (net antiparallel) でもない random な状態であることを意味する。しかしながら、3-アルキルシドノンは誘

Fig. 8 Temperature dependence on the viscosity (η) of 3-alkylsydnones

(○): 3-methylsydnone, (□): 3-propylsydnone, (●): 3-isopropylsydnone, (△): 3-butylsydnone.

The data of 3-methylsydnone and 3-isopropylsydnone were quoted from Ref. 4.

電率が大きく、後で示すように粘性が非常に高いことを考慮するとかなり強い会合体の生成があると推定され、互いに大きな相互作用をしている中心分子とその最隣接分子の双極子モーメントのなす角が 90° に近い配列をした会合体が生成すると考えれば g の値が 1 に近くなることと矛盾しない。3-ブチルシドノンについても g の値が 1 と近似できるならば、図 7 の直線の勾配から 3-ブチルシドノンの双極子モーメントはおよそ $4.16 \times 10^{-29} \text{ cm}$ (12.5 D) と求められ、他の 3-アルキルシドノン⁴⁾や極性の非水溶媒と比較して非常に大きくなった。しかしながら、この双極子モーメントの値についてはより正確な g の値により再検討する必要があると思われる。次に図 6 で得られた密度を用いて各温度における粘性率 (η) を求めると、図 8 で示されるように 3-ブチルシドノンの粘性率は 3-プロピルシドノンの粘性率と同様に温度増加につれて急激に減少する。そして、高温になるにつれいずれの 3-アルキルシドノンにおいても粘性率はほぼ等しくなるような傾向を示した。一方、Arrhenius の式を用いて $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における 3-ブチルシドノンの粘性率の対数値 ($\log \eta$) と $1/T$ をプロットすると両者の間により直線関係が成立するので、その直線の勾配から粘性の活性化エネルギー (E_{η})⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽¹⁹⁾ を求める

19) S. Glasstone, D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry", D. Van Nostrand Co. Inc., Maruzen Co. Ltd., Tokyo (1960), p. 149.

- 14) J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **7**, 911(1939).
- 15) R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 385(1941).
- 16) E. Grunwald, K.-C. Dan, *J. Phys. Chem.*, **80**, 2929 (1976).
- 17) J. O'M. Bockris, A. K. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 1, Plenum Press, New York (1970), p. 152.
- 18) E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5719(1986).

Table 1 Physical properties of 3-alkylsydnones

	3-Methylsydnone ^{a)}		3-Propylsydnone	3-Isopropylsydnone ^{a)}	3-Butylsydnone
ϵ (1 MHz)	25 °C		93.0 (95.0) ^{b)}		77.9 (52.8) ^{a)}
	40 °C	144.0	87.1		71.6 (49.5) ^{a)}
	60 °C	128.3	79.2	66.0	64.5
n_D	25 °C		1.499 ₈ (1.497 ₂) ^{b)}		1.493 ₈ (1.487) ^{a)}
	40 °C	1.515 ₀	1.493 ₈		1.487 ₈ (1.481) ^{a)}
	60 °C	1.508 ₀	1.484 ₈	1.485 ₂	1.479 ₈
$\rho/10^3 \text{ kg m}^{-3}$	25 °C		1.161 ₆ (1.157 ₅) ^{b)}		1.115 ₂ (1.097) ^{a)}
	40 °C	1.3085	1.148 ₀		1.103 ₄ (1.085) ^{a)}
	60 °C	1.2896	1.132 ₃	1.1324	1.088 ₃
η/cP	25 °C		10.3 (8.5) ^{b)}		11.3 (21.4) ^{a)}
	40 °C	5.501	6.2		6.3 (11.5) ^{a)}
	60 °C	3.546	3.5	3.864	3.3
$E_\eta/\text{kJ mol}^{-1}$		16.5	26.2 (25.0) ^{b)}	17.5	29.3

a) Ref. 4.

b) Ref. 5. Activation energies (E_η) for 3-methylsydnone and 3-isopropylsydnone were calculated with Ref. 4. The dielectric constants of Ref. 4 for 3-butylsydnone were measured at frequency by 10 MHz.

と 29.3 kJ mol⁻¹ となった。

表1は4種類の3-アルキルシドノンについて、それぞれ 25, 40, 60 °C における誘電率、屈折率、密度および粘性率の比較を示したものである。この表において、3-アルキルシドノンの誘電率、屈折率はいずれもシドノン環の3-位に結合しているアルキル基が大きくなるにつれて減少する。また密度も3-位のアルキル基の大きさの順に減少するが、これはアルキル基が大きくなるとともに3-アルキルシドノンの体積が増加してゆくためと考えられる。一方、3-アルキルシドノンの粘性率は室温付近では3-位のアルキル基が大きくなるにつれて大きく見えるが、3-プロピルシドノンと3-ブチルシドノンではそれらの粘性率の値にあまり大きな差は認められない。両者の粘性率は一般的な非プロトン性溶媒と比べると非常に大きい、スルホランや1,2-エタンジオールなどと比較すると小さい。またすでに述べたように、表1の4種類の3-アルキルシドノンの粘性率は高温においてはほぼ等しくなる傾向が見られる。3-位に結合しているアルキル基がメチル基からブチル基までの炭素数の違い程度では高温における分子運動の大きさにあまり差がないということがこのような結果となった一つの理由であろう。また表1において、3-メチルシドノンおよび3-イソプロピルシドノンの E_η は Lemire らの文献⁴⁾を用いて3-メチルシドノンでは40~125 °C、3-イソプロピ

ルシドノンでは60~125 °C についての $\log \eta$ と $1/T$ のプロットから求めたものであるが、いずれの場合もよい直線となることから、上記温度範囲では E_η に対する温度依存は無視できると考えられる。すでに DMSO, DMF, 炭酸プロピレン (PC) およびヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) についての E_η を報告し⁵⁾、その中で E_η は η の大きいものほど大きくなることを示したが、3-アルキルシドノンとこれら非水溶媒の E_η を比較すると、やはり η の大きい3-アルキルシドノンの方が E_η はかなり大きくなった。一方、3-アルキルシドノンの間で E_η をくらべると室温付近では η の大きい3-アルキルシドノンほど大きくなるように見えるが、60 °C のような高温では互いに η の差が縮まることからこの点について厳密に述べることはできない。

結論として、3-ブチルシドノンに対する電解質の溶解性については現在までのところ不明であるが、3-ブチルシドノンは水と同じような大きさの誘電率を持ち、かつ化学的にも非常に安定であることから電池などにおける溶媒としての利用が期待される。しかしながら、粘性率の大きいことが電解質の溶解性にとって問題となることも考えられるので、3-ブチルシドノンと低粘性溶媒との混合溶媒についても今後さらに検討する予定である。

(平成2年12月、第13回溶液シンポジウムで発表)

Physical Properties of 3-Butylsydnone

Yukio SASAKI*, Tomonori KOSHIBA, Hirofumi TANIGUCHI and Yasuyuki TAKEYA

*Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics ;
Iiyama, Atsugi-shi 243-02 Japan*

The physical properties of 3-butylsydnone at various temperatures were investigated by dielectric constant, refractive index, density and viscosity measurements. The dielectric constant (ϵ) were obtained by 1 MHz and 300 kHz. The dielectric constant at 1 MHz at any temperature is about 2-3 larger than that at 300 kHz (Fig. 2). For example, these values at 25 °C were found to be 77.9 and 75.1, respectively. Both dielectric constants at the given frequencies for 3-butylsydnone are approximately expressed by the cubic equations of temperature. The refractive index (n_D) and density (ρ) for 3-butylsydnone decrease linearly with increase of temperature (Figs. 4 and 6). The linear relationship between ϵ and n_D^2 is found in a range from 15 to 60 °C (Fig. 5). The Kirkwood equation for 3-butylsydnone holds over the range from 10 to 80 °C (Fig. 7). The viscosity (η) of 3-butylsydnone decreases markedly with increase of temperature, as shown in Fig. 8. In addition, it seems that the viscosity of four kinds of 3-alkylsydnone becomes equal at higher temperature. A plot of $\log \eta$ vs. $1/T$ for 3-butylsydnone gives a straight line. The activation energy of viscosity for 3-butylsydnone calculated from the slope of the line was found to be 29.3 kJ mol⁻¹.