

論 文

誘電率の測定による化学反応の研究

過マンガン酸カリによる酸化反応の誘電率の連続測定

小 倉 勲, 田 中 浩 史, 薮 下 昌 良,
島 木 高 平, 平 井 朗, 小 寄 誠,
山 口 正 雄*

**Research of the Chemical Reaction on the Measurement of Dielectric Constant
Continuous Measurement of Dielectric Constant in Oxidation of
Aldehyde, unsaturated Hydrocarbon and Phenol with Potassium
Permanganate**

Isao OGURA, Hiroshi TANAKA, Masayosi YABUSHITA,
Kohhei SHIMAKI, Akira HIRAI, Makoto OZAKI and
Masao YAMAGUCHI*

(Received May 28, 1982)

If dielectric constant (DK), shows the polarity of material in electric field and the constant of isotropic compound, was continuously measured through the reaction, they make the possibility of the decision of reaction velocity and the presumption of its mechanism. For that reason, the oxidation of aldehyde, unsaturated hydrocarbon and phenol were performed with potassium permanganate keeping on the continuous measurement of DK and the reaction velocity were decided by compared with those half value period. Halogen contained aldehyde took a large value of those, however, olefin, having a endmethylene, got unexpectedly a smaller value according to the increase of number on carbon atom. Phenol were generally oxidized very easily with this reagent.

KEYWORD

Dielectric constant (DK)

誘電率 (DK) は数多くの化合物あるいは混合物について測定されており、電場における物質の電気分極性を示す値として、等方性物質ではその定数ともなっている。したがって、反応の開始から連続的に DK を測定してその変化の状況を観察していくことができるならば、反応速度の測定や反応機構の推測も可能と考えられる。そのため、筆者らは反応溶液の一部を反応容器外に循環させて DK を連続的に測定できる装置を作り、反応中の DK の変化を測定した。まず反応速度

を測定する目的をもって、Bartlett ら¹⁾ によって報告された過マンガン酸カリによる酸化反応を参考にし、アルデヒド、不飽和炭化水素およびフェノール類の酸化を行った。

実 験 の 部

アセトンおよび試料 アセトンは過マンガン酸カリ上で蒸留したものを、Table I, II および III に示したアルデヒド、不飽和炭化水素およびフェノール類は市販品をそのまま利用し、試料の 0.013 モルをアセト

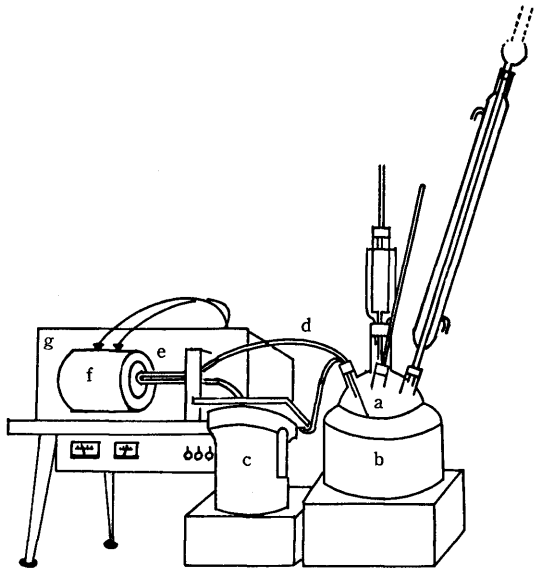
* 和歌山県立医科大学

ン 80 ml に溶かし、酸化剤の過マンガン酸カリはその 4.7 g (0.03モル) を水 20 ml とアセトン 70 ml の混合物に溶かして使用した。

装置 還流冷却器、温度計、攪拌装置および反応溶液の出入するガラス管（外径 2 mm）を装置した 200 ml 4 口フラスコを反応容器として使用した。試料出入用ガラス管は 52 cm のシリコンチューブでマイクロチューブポンプを通じてU字管と接続し、他方はU字管からのチューブ（37 cm）にとりつけられて、試料溶液が再び反応容器に戻るようにした（Fig. 1 参照）。

反応および測定 過マンガン酸カリ溶液を入れたフラスコを氷水または10あるいは 20°C の水浴中に入れ、温度を一定に保ったのちまず過マンガン酸カリ溶液をU字管に通した。記録針にU字管のみのときとこれに過マンガン酸カリ溶液を通したときのペンの位置を記録させ、攪拌中の過マンガン酸カリ溶液に一時に試料溶液を加え、ペンの位置が過マンガン酸カリ溶液のみの記録位置からU字管のみの位置の間まで降下する時間を測定し、反応速度を比較する方法を採用した。

測定装置 測定装置のブロックダイアグラムをFig. 2 に示した。周波数を 18 MHz とし、高周波共振回路のコイルの中に試料が挿入されると、コイルの巻線間の浮遊容量が物質の誘電率の影響を受けて増加し、回路の共振周波数 (f_0) が低下する。これを利用することにより、試料の比誘電率が測定される。測定用のU字管がコイルの中心部に入るようにコイルを横直線往復運動 (6.85回/min) させ、測定回路に $f_x = f_0 + \Delta f$ の水晶発振出力を電磁結合し、回路の共振電圧をダイオードで検波してとり出すようにした。U字管のみとそれに物質が入ったときの検波電圧が図の V_s と V_o 。



a ; Four necked flask e ; U-Tube
b ; Mantle heater f ; Coil
c ; Microtube pump g ; Measuring apparatus
d ; Silicon tube

Fig. 1 Reaction Apparatus

に相当し、計算より DK が求められ、物質の誘電損失が無視できる位小さい場合にはその誤差も小さい。しかし無視できない程大きいときには、その誤差も当然大きくなる。このため、DK の計算を行わず、単に V_o と V_s の差を求めて記録し、DK の変化の傾向を観察することにした。標準物質⁹⁾としてDKの測定されている超特級試薬を用い、測定値との偏差の状況を検討した結果を Fig. 3 に、また各温度におけるこれら試薬の DK の変化を Fig. 4 に示した。

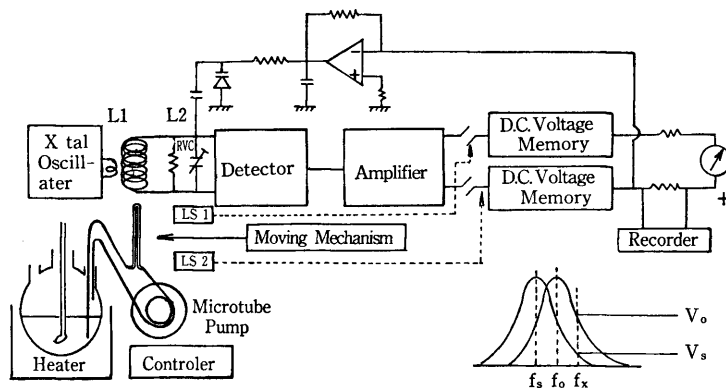


Fig. 2 Block diagram of Measuring Apparatus

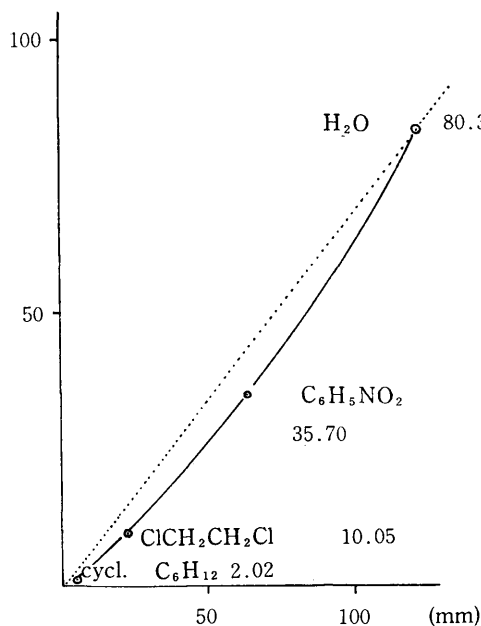


Fig. 3 Deviation value between Standard reagent and Apparatus

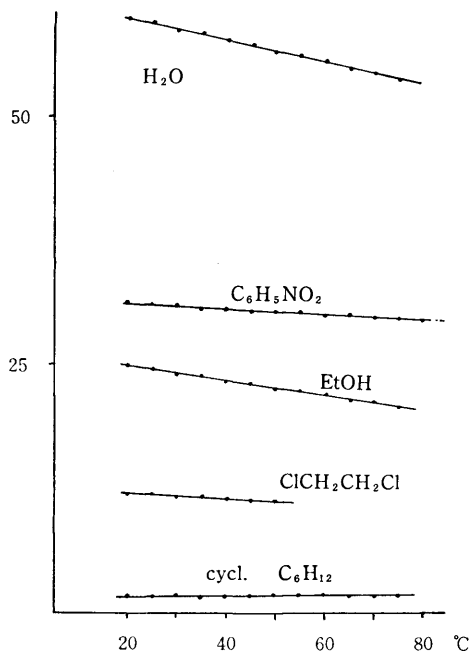


Fig. 4 Mutation of DK Value depend on Temperature

結果と考察

測定用U字管のみがコイルに挿入されたとき、これに過マンガン酸カリの溶液が入ったときの中間位置を記録紙上で決定しておき、酸化が進行して記録計のペンが降下してきてこの位置に達するまでの時間を半減期 (HVP) とし、各試料についてこの時間 (min) を測定して、過マンガン酸カリによる酸化反応の速度の比較を行った。アルデヒド類の測定結果を **Table I** に、また HVP 20, 5 および 1 min 以上とそれ以下の 4 グループに大別し、これらの DK の減少曲線を **Fig. 5** に示した。

反応容器を氷水中に浸した場合と水浴中で 10 および 20 °C に保って酸化させた場合では、一般に温度 10 °C 上昇により反応速度は 2 ~ 3 倍になると云われているのと同じ結果が示された。過マンガン酸カリ溶液を一時に加えたとき、容器内の温度は所定温度より最高約 15 °C 上昇したが、数分の後には所定の温度を回復した。ハロゲン含有芳香族アルデヒドおよび芳香族アルデヒドは過マンガン酸カリ酸化にかなりの抵抗を示したが、脂肪族アルデヒドは比較的容易に酸化された。

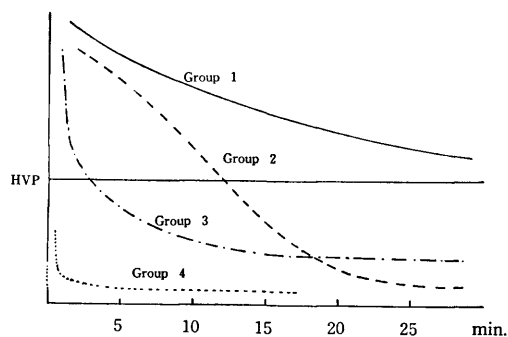


Fig. 5 Typical decreasing curve of Four group in Aldehyde

脂肪族アルデヒドにあってもハロゲンを含有するものは、かなり大きな HVP を示した。芳香族アルデヒドではあってもフェノールアルデヒドは不飽和脂肪族アルデヒド同様、小さい HVP を示した。ハロゲン含有アルデヒドが安定であるのは、電気陰性度の大きいハロゲン原子のため、アルデヒド基の分極の度合がある程度低下することに基因するのであろう。グリオキサールが酸化剤に安定であるのも、同じ理由によるものと考えられる。

Table I Half Value Period of Aldehyde








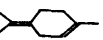


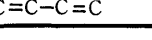
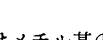
Group	Name	Half value period (min)		
		in ice water	10°	20°C
1	<i>o</i> -phthalaldehydic acid		100.35	42.60
	2,4-dichlorobenzaldehyde	49.25	23.30	11.70
	<i>o</i> -chlorobenzaldehyde	49.15	22.66	10.80
	<i>o</i> -anisaldehyde	31.18	21.00	10.08
	chloral	24.82		
2	5-methyl-2-furfural	18.00	7.97	3.23
	bromal	15.24		
	piperal	15.18	7.55	3.18
	furfural	12.70	6.57	2.66
	benzaldehyde	12.60	7.62	4.41
	monochloroacetaldehyde	22.50	8.30	2.25
	glyoxal	33.50	6.65	1.54
	2,6-dichlorobenzaldehyde	7.93		
	<i>o</i> -hydroxybenzaldehyde	5.50	3.72	1.33
3,4-dichlorobenzaldehyde	5.18			
3	<i>p</i> -chlorobenzaldehyde	4.44		
	<i>m</i> -chlorobenzaldehyde	4.42		
	propionaldehyde	3.79		
	<i>n</i> -butylaldehyde	2.58		
	<i>iso</i> -butylaldehyde	2.32		
	acetaldehyde	1.87		
	vanillin	1.52		
	capronaldehyde	1.42		
	caprinaldehyde	1.18		
<i>m</i> -hydroxybenzaldehyde	1.03			
4	<i>p</i> -hydroxybenzaldehyde	0.98		
	crotonaldehyde	0.96		
	citral	0.92		
	cinnamic aldehyde	0.76		
	citronellal	0.72		
	acrolein	0.22		

不飽和炭化水素の HVP を Table II に示した。1-ペンテンより1-トリデセンまでのエンドメチレンを有する炭素原子1個の差のアルケン（1-ドデセンを除く）においては、炭素数の増加とともに HVP は小さくなった。これは炭素鎖が大きくなる程分子運動が不活発になり、二重結合が酸素の攻撃を受けやすくなるためかと考えられる。不飽和鎖状炭化水素の炭素数と HVP の関係を図示すれば、Fig. 6 のようになる。三重結合を有する1-ヘプテンと1-ヘプテンの比較では、1-ヘプテンの方がはるかに安定であり、三重結合が炭

素鎖の内部に入った化合物は一層大きな HVP を示した。これは三重結合が二重結合よりも結合間隔や共有結合半径が小さいこと、内部に三重結合が入った場合は炭素鎖による立体障害と、それらの炭素原子に水素原子が存在しないことによるのであろう。

環状不飽和炭化水素では6員環のシクロヘキセンが最も安定で、環がこれ以上あるいはこれ以下になっても不安定となり、環の安定性の度合いがそのまま過マンガン酸カリによる酸化にもあらわれ、HVP は小さい値を示した。1-メチルシクロヘキセンはシクロヘキセ

Table II Half Value Period of Unsaturated Hydrocarbons

Name	Structure	Temp	
		10°	20°C
1-pentene	C=C-C-C-C	133.6	42.9
1-hexene	C=C-C-C-C-C	46.9	31.9
1-heptene	C=C-C-C-C-C-C	30.6	20.0
1-octene	C=C-C-C-C-C-C-C	23.0	12.4
1-nonene	C=C-C-C-C-C-C-C-C	18.0	10.6
1-decene	C=C-C-C-C-C-C-C-C-C	14.4	9.0
1-undecene	C=C-C-C-C-C-C-C-C-C-C	11.7	8.5
1-tridecene	C=C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C-C	10.5	6.8
1-heptyne	C≡C-C-C-C-C-C	248.9	116.9
2-heptyne	C-C≡C-C-C-C-C	—	380.9
3-heptyne	C-C-C≡C-C-C-C	—	308.7
cyclopentene		2.6	1.6
cyclohexene		82.0	58.7
cycloheptene		3.7	2.0
cyclooctene		2.5	1.4
4-methylcyclohexene		82.9	51.0
α-pinene		22.4	6.6
β-pinene		124.4	81.3
α-phellandrene		2.7	1.7
terpinolene		54.9	19.9
limonene		37.0	15.9
stilbene (trans)		—	3.0
isoprene		1.2	0.8

ンよりも安定であった。この相違はメチル基の立体障害と二重結合をなす炭素の1方の水素が置換されたため、酸化が困難になったと考えられる。シクロヘキセンの内部に環をもつαおよびβ-ピネンでは、エンドメチレンの存在する後者がより安定であることは理解できる。二重結合2個存在する単環炭化水素のα-フェランドレン、テルピノーレンおよびリモネンにおいても、HVPは常識的な結果を示した。スチルベンとイソプレンでは、共鳴効果の大きいスチルベンの方が安定であることは肯定されるが、両者とも比較的容易に酸化された。

フェノール類について行った結果を Table III に

示した。常識的な多価フェノールが酸化され易い一般的な結果が得られた。ただし、*m*-誘導体あるいは置換体は、*o*あるいは*p*-化合物よりも安定である結果が得られた。

以上の結果より、本測定装置で反応速度の判定が可能であることが判明したが、さらに誘電損失を除去する装置に改良して、反応の測定に応用したいと考えている。

(本研究の一部は第24回香料、テルペンおよび精油化学に関する討論会(1980年10月)で発表した)

Table III Half Value Period of Some Phenol (upper 10°C
lower 20°C)

Formula	Position	HVP (min)	Functional group	Substituted position and HVP			
				2	3	4	5
C ₆ H ₅ OH		12.9 5.5	-OH	—	0.7	0.2	
				0.1	0.4	0.1	
		-CH ₃	2.3	36.0	2.9		
			1.2	14.2	1.4		
		-OCH ₃	—	—	0.2		
			0.1	2.2	0.1		
C ₆ (H ₄)OH) ₂	1,2	— 0.1	-COOH	—	—	—	
				0.1	0.2		
	-OH	—	—	—	—		
		0.03	0.2	0.02			
	1,3	0.7 0.4	-COOH	0.7			
				0.4			0.2
1,4	0.2 0.1	-COOH	—				
			0.1				

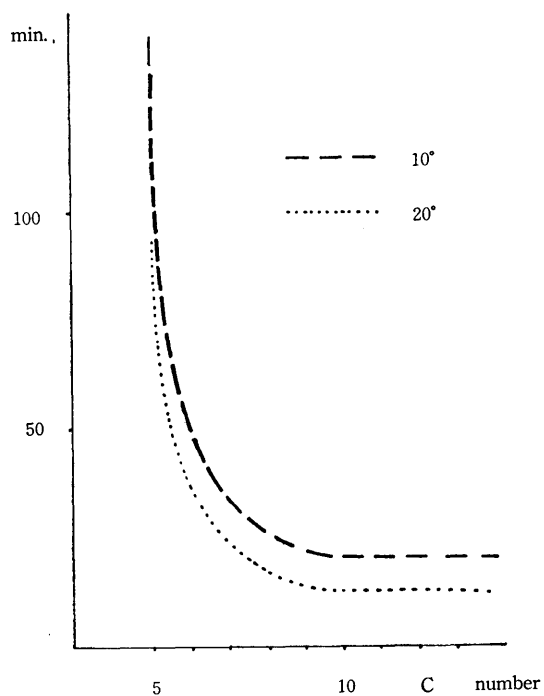


Fig. 6 Relation of Carbon number and Half Value Period (Olefin hydrocarbon)

REFERENCE

- 1) P. D. Bartlett, A. Bauley, J. Am. Chem. Soc., **60**, 2416 (1938)
- 2) A. A. Maryott, E. R. Smith, "Table of Dielectric Constants of Pure Liquids" NBS Circular 514 (1951)