直鎖長鎖状第一臭化物の相転移 (第 2 報)

偶数炭素数の 1-ブromo-*n*-アルカン ($C_{22} \sim C_{28}$) の誘電的研究

中 村 尚 武・渡 辺 明

立命館大学理工学部 (京都市北区等持院北町 28)

Phase Transition of Normal Higher Primary Bromides. II. Dielectric Study of 1-Bromo-*n*-Alkanes of Even Carbon Numbers ($C_{22} \sim C_{28}$)

Naotake NAKAMURA and Akira WATANABE

Faculty of Science and Engineering, Ritsumeikan University (Tojiin, Kita-ku, Kyoto)

Dielectric measurements of four linear long chain bromides, 1-bromodocosane ($C_{22}Br$), 1-bromotetracosane ($C_{24}Br$), 1-bromohexacosane ($C_{26}Br$) and 1-bromooctacosane ($C_{28}Br$), were carried out using a transformer bridge at 10 kHz.

Phase transitions were observed on cooling in all the bromides studied here, and the transition points of $C_{22}Br$, $C_{24}Br$, $C_{26}Br$ and $C_{28}Br$ were 30, 35, 42 and 46°C respectively. These transitions were reversible except those of $C_{22}Br$ and $C_{24}Br$. In the measurement with a high rate of temperature change, however, the transition point on heating of $C_{24}Br$ was observed also. Phase transition phenomena are affected by the rate of temperature change.

Freezing points are on the smooth curve. Transition points are indicated as the linear function of carbon atoms of the samples. On the basis of this result, it is expected that the transition point of 1-bromooctadecane ($C_{18}Br$) could be observed on cooling.

Dielectric constants of high temperature phases of these compounds were higher than those of low temperature phases. In the high temperature phase, molecular rotations around the chain axes contribute to the orientation polarization which may be responsible for the high value of dielectric constant. Therefore, these high temperature phases are assumed to be a rotator phase.

Dielectric constants of the high temperature phases on heating were gradually decreased by holding the samples at a constant temperature in these phases, so that the high temperature phase on heating may be metastable. However, the high temperature phase on cooling may be stable, considering the results of similar experiments. The difference between stable phase and metastable one can be explained as follows. The stable high temperature phases on cooling arise from the liquid state in which large degree of freedom of molecular motions are possessed, whereas the low temperature phases in which molecular motions are restricted in some measure change into the metastable high temperature phases on heating.

1 緒 言

直鎖状臭化物の誘電的研究には, Smyth らによる炭素数が 15 以下の化合物についての報告¹⁻²⁾がある。直鎖長鎖状臭化物については, Hoffman らによる炭素数が 12 ~ 22 までの化合物に関して³⁾, 炭素数が 22 と 30 の化

合物に関して⁴⁾⁻⁵⁾の報告があり, 炭素数 22 と 30 の臭化物については熱測定結果⁵⁾などと合わせて相転移の存在の指摘と高温相における分子回転についての考察が行われている。しかし, その後炭素数が 20 をこえる臭化物についての誘電的研究は行われていない。

著者らは炭素数が 20 と 30 の間の偶数系列の臭化物, すなわち, 1-ブロモドコサン ($C_{22}Br$ と略記する, 以下

注 1) 前報: 油化学, **24**, 645 (1975)

同様), 1-プロモテトラコサン ($C_{24}Br$), 1-プロモヘキサコサン ($C_{26}Br$) 及び 1-プロモオクタコサン ($C_{28}Br$) を合成し, これらの物質について誘電率の温度依存性および高温相の構造と安定性についての研究を行ったのでその結果を報告する。

2 実 験

試料は全て純度に充分注意を払って合成した⁹⁾。試料に含まれる不純物, 特に同族体の混入は相転移現象に大きな影響を及ぼすことが知られている⁷⁾ので, 減圧蒸留と再結晶法を繰り返し行って精製した。各試料の融点及び転移点を **Table-1** に示した。融点測定は毛細管法による。各試料の元素分析値は前報⁹⁾に記した。

誘電率測定はヒューレットパッカード社製 3310A 型発振器と安藤電気製 TR-1 C 型変成器ブリッジにより自作の高感度選択増幅器を使って平衡点を検出して行った。測定周波数は 10 kHz とした。電極は直径 40 mm の自作のものをを用い, その断面を **Fig.-1** に示した。

Table-1 Melting points and transition points of bromides.

Carbon number	mp (°C)	Tr. p.* (°C)
22	44.5 ~ 44.7	30
24	50.0 ~ 50.8	35
26	56.3 ~ 57.0	42
28	61.0 ~ 61.3	46

* Transition points were measured on cooling by temperature dependence of dielectric constant.

Fig.-1 Dielectric cell.

試料の温度制御は電極を新日本電工製サーモボックス中に入れて行い, 温度の測定は銅-コンスタンタン熱電対を用いた。測定時の温度変化速度は, 試料の純度と同様に相転移現象に大きな影響を与えられ, 本研究では主として 0.1°C/min で行った。なお, 温度変化速度の誘電率に対する影響を調べるため他の温度変化速度による測定も行った。また, 湿気の影響を除くため, サーモボックス内は五酸化リンで乾燥した。

降温測定は, 測定開始条件をできるだけ一定にするために, 一たん溶融した試料を約 1 hr 保ったのち開始した。凝固点以下約 40° まで測定をつづけたのち, ただちに昇温測定を行った。つぎに, 昇温過程では試料の熱履歴によると思われる現象が見いだされたので, 測定開始条件を変えた測定も行った。すなわち, 降温測定後の

Fig.-2 Temperature dependence of dielectric constant of $C_{22}Br$ at 10 kHz. Arrows indicate direction of temperature change (0.1°C/min).

Fig.-3 Temperature dependence of dielectric constant of $C_{28}Br$ at 10 kHz. Arrows indicate direction of temperature change (0.1°C/min).

試料を室温で一定期間保存した後昇温測定した。また, 高温相(転移点と融点または凝固点の間の相)の安定性を調べるために, 高温相で一定時間保持した状態, および高温相の範囲内で昇降温を繰り返しながら測定した。

3 結 果

3.1 降昇温測定 (0.1°C/min)

温度変化速度を 0.1°C/min で測定した $C_{22}Br$ と $C_{28}Br$ の誘電率と温度の関係をそれぞれ **Fig.-2** および **Fig.-3** に示した。

$C_{22}Br$ の場合 (**Fig.-2**), 50°C すなわち液体状態の誘電率は 3.14 であった。冷却するにつれてわずかに上昇するが, 40°C で急激に減少した。これは凝固に基づくものと考えられる。さらに冷却すると 30°C で再び急激な減少があり, 28°C では 2.37 となった。これは転移によると思われる。さらに冷却すると極めて徐々に減少し, 15°C 以下ではほぼ一定値 2.27 となった。この試料を, 測定後直ちに昇温させると, 誘電率は 41°C 付近まで 2.27 と一定値を保つが, これ以後極めてゆっくり増加をはじめ, 融点で急激に増加し, 46°C で液体と同じ 3.15 となった。この結果は Hoffman らの測定結果⁹⁾とほぼ一致している。

$C_{28}Br$ の場合 (**Fig.-3**), 昇温過程にも 54°C で相転

Fig.-4 Temperature dependence of dielectric constant of $C_{24}Br$ at 10 kHz. Arrows indicate direction of temperature change: hollow circles, 0.1°C/min; and filled circles, 1.0°C/min.

Fig.-5 Temperature dependence of dielectric constant of $C_{28}Br$ at 10 kHz on heating after various period of storage. Heating rate is 0.3°C/min.

移が観測された。

$C_{24}Br$ の測定結果を Fig.-4 に示した。誘電率の温度依存性については $C_{22}Br$ とほぼ同様の挙動が観測された。

$C_{26}Br$ の測定結果は $C_{24}Br$ の場合に類似しており、凝固点、融点での不連続変化のほかに昇温降温両過程において相転移によると考えられる不連続点が観測された。

3.2 降升温測定 (1.0°C/min)

温度変化速度を 1.0°C/min で測定した $C_{24}Br$ の誘電率と温度の関係は、Fig.-4 に示したように、0.1°C/min の測定と比べて少し様子が異なっていた。0.1°C/min の測定における凝固点などの不連続変化温度が約 1.5° 高温側に移行した。さらに、降温過程では、約 27°C 付近 (Fig.-4 の A 点) で誘電率の急変があり、ほとんど垂直に低下した。この変化は 0.1°C/min の測定では観測されなかったものである。ただし、この現象の起こる温度は測定のたびに数度の範囲で異なっており、ここで減少する誘電率の大きさも測定ごとに異なっていた。昇温過程では 42°C で新たに不連続点が見いだされ、0.1 だけ誘電率が上昇した。

$C_{24}Br$ 以外の試料の 1.0°C/min による測定結果は、降温過程では $C_{24}Br$ の結果と類似しており、Fig.-4 の A 点に相当する不連続点が観測された。この点での誘電

率低下の幅は試料の炭素数減少と共に小さくなる傾向にあり、 $C_{22}Br$ では観測されないこともあった。昇温過程では、 $C_{26}Br$, $C_{28}Br$ では融点下数度のところで相転移によると思われる誘電率の上昇が見られたが、 $C_{22}Br$ では変化は見いだされなかった。

3.3 室温保存効果

降温測定後の試料を室温 (約 27°C) で一定期間保存した後昇温測定を行った。誘電率と温度の関係を $C_{28}Br$ の場合について Fig.-5 に示した。降温測定直後、1 日保存、4 日保存では、相転移によると思われる不連続点が

Table-2 Temperature dependence of dielectric constant in high temperature phase of $C_{28}Br$ at 10 kHz. (run-1 and run-2 are on cooling, run-3 is on heating.)

run-1			run-2		run-3		
Time (min)	Temp. (°C)	ϵ	Temp. (°C)	ϵ	Time (min)	Temp. (°C)	ϵ
0	50.3	2.77	57.0	2.75	0	55.8	2.59
15	50.0	2.78	56.0	2.75	15	55.5	2.59
30	50.0	2.77	55.0	2.75	30	55.8	2.58
45	50.0	2.78	54.3	2.76	45	55.8	2.57
60	49.8	2.78	53.2	2.76	60	55.8	2.56
75	49.8	2.78	52.0	2.76	75	55.8	2.55
90	50.0	2.78	51.0	2.77	90	55.8	2.55
105	50.0	2.78	49.8	2.77	105	55.8	2.52
120	50.0	2.78	51.0	2.77	120	55.8	2.51
135	50.0	2.78	52.0	2.76	135	55.8	2.50
150	49.8	2.78	53.0	2.76	150	55.8	2.50
165	50.0	2.78	53.8	2.76	165	55.8	2.49
180	50.0	2.78	55.0	2.76	180	56.0	2.48
195	50.0	2.78	55.8	2.76	195	55.8	2.47
210	50.0	2.78	55.0	2.76	210	56.0	2.45
225	50.3	2.78	54.0	2.76	225	55.8	2.45
240	50.0	2.78	53.0	2.76	240	55.5	2.44
255	49.8	2.78	52.0	2.76	255	56.0	2.42
270	50.0	2.78	51.0	2.76	270	55.8	2.42
285	50.0	2.78	50.0	2.77	285	55.5	2.41
300	50.0	2.78	49.0	2.77	300	55.8	2.41
315	50.0	2.78	48.0	2.77	315	56.0	2.41
330	50.0	2.78	46.8	2.78	330	56.0	2.40
345	50.0	2.78	46.0	2.78	345	55.8	2.40
360	50.0	2.78			360	55.5	2.39
					375	56.0	2.38
					390	56.0	2.38
					405	55.5	2.36
					420	55.8	2.36
					435	55.8	2.35
					450	55.8	2.35
					465	55.8	2.34
					480	55.8	2.34
					495	55.8	2.33
					510	55.8	2.33
					525	55.8	2.33
					540	55.8	2.33

観測された。しかし、保存期間が長くなる程誘電率の変化の幅がだんだん小さくなり、7日保存後の測定ではついに見いだされなかった。また、2か月、3か月という長期保存後の測定でも見いだされなかった。

3.4 高温相安定性

高温相の安定性を調べるために、 $C_{28}Br$ について行った実験結果を **Table-2** に示した。降温過程で現れる高温相は、この相内のある温度で約6hr保持しても(run-1)、この相内で温度を昇降させても(run-2) 誘電率の変化は観測されなかった。一方、昇温過程で現れる高温相は一定時間この相内で保持すると誘電率は徐々に下がり(run-3)、約8.5hrで低温相の値にまで減少することがわかった。

$C_{24}Br$ についての同種の実験結果は、 $C_{28}Br$ の結果と類似していた。

4 考 察

4.1 相転移点

温度変化速度 $0.1^{\circ}C/min$ の測定結果から、 $C_{22}Br$, $C_{24}Br$ の昇温過程を除く各試料の昇降温過程で、固相で観測された不連続変化は相転移と考えられる^{3)~5), 8)}。各試料の降温過程で観測された相転移点を **Table-1** に示した。

これらの転移点及び凝固点と炭素数との関係を、文献³⁾による1-ブロモヘキサデカン($C_{16}Br$)、1-ブロモオクタデカン($C_{18}Br$)の凝固点と共に **Fig.-6** に示した。

Fig.-6 Freezing and transition points in the bromides as a function of chain length. Freezing points of $C_{16}Br$ and $C_{18}Br$ are from the literature⁹⁾.

凝固点はなめらかな曲線を描き、転移点は直線に乗る。こうした傾向は同じ有極性物質である n -アルコールより、無極性である n -パラフィンの傾向に近い⁹⁾。また転移点の直線性から推定すると、従来相転移点の観測されていない $C_{18}Br$ ³⁾ において、降温過程で相転移点の見いだされることが期待される。

4.2 降温過程における高温相

降温過程で現れる高温相は試料により異なった挙動を示す。 $C_{22}Br$ と $C_{24}Br$ では誘電率が相内で一定であり、

凝固により発現した構造がそのまま転移点まで保持されていると考えられる。これらの試料の著者らのX線の研究結果⁹⁾によれば、この相では分子は末端基面に対して垂直に並び、また結晶型は六方格子をとっている。この相の誘電率が低温相の値より大きいことは、この相における分子配向の自由度が大きいことを意味し、長軸のまわりの分子回転を考えることができる。

一方、 $C_{26}Br$, $C_{28}Br$ では、高温相の誘電率が転移点に近づくにつれてごくわずかではあるが上昇している。これはこの相の構造が温度によりわずかに変化し、単位体積当たりの極性基の数がわずかに増加するためであろう。これらの試料のこの相におけるX線の研究結果⁹⁾によれば、分子は末端基面に対して傾いて配列している。しかし、X線回折強度の考察や誘電率の値が低温相に比べて高いことなどから、やはり分子回転を考えることができる。従って、この相における分子回転に注目すると、高温相内のわずかな誘電率の温度依存性は、分子回転のわずかな様式の変化、たとえば分子回転が分子自身のねじれを伴うなどに起因するのかもしれない。この点に関して、これらの試料に対する熱解析結果¹⁰⁾などから、筆者らは一つの可能性として分子自身の回転に伴うねじれなどを仮定したが、結論を出すにはさらに種々の実験結果をまたなければならない。

また、**Table-2** に示したように、降温過程における高温相は安定であり、高級アルコールに関する同種の実験結果¹¹⁾とは対照的である。

4.3 昇温過程における高温相

昇温過程で現れる高温相は、温度変化速度が $0.1^{\circ}C/min$ の場合、 $C_{26}Br$ と $C_{28}Br$ にのみ観測される。しかし、 $1.0^{\circ}C/min$ で測定した場合には $C_{24}Br$ にも観測される(**Fig.-4**)。これは昇温過程での高温相の発現が測定時の温度変化速度に関係があることを示している。また低温相における保存時間と高温相の現れ方にも何らかの関係があると考えられたので、 $C_{28}Br$ を例にとり、保存効果を調べた。その結果(**Fig.-5**)から、 $55^{\circ}C$ における誘電率と保存日数との関係を求め **Fig.-7** に示した。

Fig.-7 Dielectric constant at $55^{\circ}C$ on heating plotted as a function of stored period.

この関係を日数 0 に内そうすることにより、誘電率の値として 2.75 を得る。この値は低温相における存在時間が 0, すなわち降温過程の高温相の値と考えられる。事実この値は降温過程の高温相の 55°C における値 2.75 や 2.77 (温度変化速度がおおの 0.1°C/min と 0.3°C/min による測定値) とよい一致を示す。従って、昇温過程で観測される高温相も本質的には降温過程で観測される高温相と同じ, すなわち分子回転相と考えられる。

昇温過程で観測される高温相は試料の熱履歴に大きく依存すると共に, **Table-2** に示したように, 時間に対して準安定な相であることがわかる。これは降温過程における高温相が安定相であることと対照的であるが, このことは, 高温相が液相から現れるか固相から現れるかによる違いと考えられる。分子の運動の自由度の大きい液相から現れるときは, 分子は比較的容易に自分の安定な位置を占め得るために安定な相が現れるのであろう。

4.4 低温相

低温相は, **Fig.-5** に示したように, この相での存在時間によって構造が変化しているといえる。降温測定直後の構造は, 低温相で一定時間保存することにより ($C_{28}Br$ の場合は約 27°C で約 7 日間), 安定な構造に変化すると考えられる。これは保存試料が昇温測定で高温相を発現するかどうかという点や, 低温相の誘電率が少しではあるが低下するなどの事実から推論できる。 $C_{28}Br$ の場合, 昇温速度が速く, 低温相での存在時間の短い場合の測定では高温相が観測されるという実験結果 (**Fig.-4**) を含めて考えると, $C_{28}Br$ の昇温過程でも本質的には高温相が発現するといえる。ただ, 降温測定で到達した低

温相がごく短時間に安定化するために通常の測定には観測されないのであろう。

温度変化速度が早い降温測定では, 通常の転移点のほかにもう一つの不連続点が観測される (**Fig.-4** の A 点)。これはいわば試料の急冷により高温相の分子回転の停止や鎖軸の傾きの変化が温度変化に追従できないための現象と考えられる。

終わりに, 本研究を進めるにあたり御協力いただいた文官秀氏に感謝いたします。

(昭和 51 年 4 月 22 日受理)

文 献

- 1) L.M. Kushner, R.W. Crowe, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1091 (1950)
- 2) R.W. Crowe, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1098 (1950)
- 3) J.D. Hoffman, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 171 (1950)
- 4) J.D. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **20**, 541 (1952)
- 5) J.D. Hoffman, B.V. Decker, *J. Phys. Chem.*, **57**, 520 (1953)
- 6) 中村尚武, 渡辺 明, 油化学, **24**, 645 (1975)
- 7) たとえば A. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. JPN.*, **34**, 1728 (1961)
- 8) 岡 小天, 中田 修, “固体誘電体論” 岩波 (1960) p. 18
- 9) J.D. Hoffman, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 178 (1950)
- 10) 渡辺 明, 中村尚武, 第 14 回油化学討論会 (名古屋) (1975).
- 11) J.D. Hoffman, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 431 (1949)