直鎖長鎖状第一臭化物の相転移 (第 3 報)^{注1)}偶数炭素数の 1-ブromo-*n*-アルカン ($C_{22} \sim C_{28}$)
の熱的研究

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. III.

Thermal Study of 1-Bromo-*n*-Alkanes with Even Carbon
Numbers ($C_{22} \sim C_{28}$)

Naotake NAKAMURA and Akira WATANABE

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

The phase transition phenomena of four normal higher primary bromides containing 22, 24, 26 and 28 carbon atoms were investigated using a differential scanning calorimeter (Perkin Elmer DSC-1B), and irreversible transformation phenomena which take place on prolonged storage at constant temperature were also studied.

The rotational phase transitions expected from the results of previous X-ray and dielectric studies of these bromides are observed as a first order phase transition accompanying latent heat.

The recrystallized sample (β_0 form) shows only one endothermic melting peak on heating DSC. This form is most stable one and reveals no phase transition phenomena. The molten sample shows two exothermic peaks on cooling. These peaks correspond to freezing and transition phenomena. The low temperature phase which first appears below the transition point (β_1 form) shows phase transition phenomenon on heating. This β_1 form is metastable one and gradually transforms to another form (β_2 form) on storage spontaneously. The β_2 form shows no transition phenomenon on heating and is more stable than the β_1 form. However, this β_2 form transforms to most stable one (β_0 form) irreversibly, on prolonged storage at constant temperature. The β_0 form melts at higher temperature than the melting point of β_2 form. These irreversible transformations occur a wide temperature range below the transition points.

The complicated thermal behaviors of these bromides is interpreted using a free energy-temperature diagram.

1 結 言

炭素数が20を超える直鎖長鎖状臭化物に対する熱的研究は1950年代前半にHoffmanら^{1)~2)}により行われ、固相相転移に関する熱力学的考察が報告された。その後直鎖長鎖状臭化物に対する熱的研究は行われていない。

最近、筆者らにより、炭素数が22から28までの偶数系列の直鎖長鎖状臭化物に対するX線の研究³⁾、誘電的

研究⁴⁾が行われ、これらの臭化物の室温相、高温相の結晶構造ならびに誘電的挙動、更に高温相はいわゆる分子回転相であることなどが報告された。同時に固体構造の経時変化に対する興味ある誘電的挙動についても報告された。

本報告では1-ブromoドコサン ($C_{22}Br$)、1-ブromoテトラコサン ($C_{24}Br$)、1-ブromoヘキサコサン ($C_{26}Br$)、1-及び1-ブromoオクタコサン ($C_{28}Br$)を対象に、主として固体構造の経時変化に関する熱的研究を行ったので、その結

注 1) 前報: 油化学, **25**, 485 (1976)

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。試料に含まれる不純物、特に同族体の混入は種々の物性に大きな影響を及ぼすことが知られている³⁾ので、本研究に使用した試料は減圧蒸留と再結晶法とを繰り返し行って精製した。純度の確認はガスクロマトグラム、元素分析値、融点による。元素分析値は実験誤差の範囲内で計算値と一致していることを確認した。毛細管法によって測定した融点を **Table-1** に示す。

Table-1 Melting temperatures of bromides.

Carbon number	mp (°C)
22	44.5~44.7
24	50.0~50.8
26	56.3~57.0
28	61.0~61.3

熱測定にはパーキンエルマー社製示差走査熱量計 DS-C-1 Bを用い、装置の示す温度と熱量は半井薬品(株)製 99.9999% インジウム及び三和薬品(株)製 99.9999% ガリウムの融点、融解熱により校正した。走査速度は 2.5°C/min とした^{注2)}。測定時の冷媒として液体窒素又はドライアイス-エタノールを用いた。試料はアルミニウム製液体試料用サンプルパンに密封して装置に設定し、測定は乾燥窒素気流中で行った。

測定は通常の昇降温測定のほか、固体構造の経時変化を研究するために、試料を低温相で一定時間保持したのち昇温させる測定も行った。また保存温度と経時変化の関係を調べるため、保存温度が 7~10°C、27~35°C の場合について測定を行った。つぎに、高温相の安定性を調べるために、相内のある温度で試料を一定時間保持する実験を行った。

測定の際に融解、凝固を繰り返すため、試料が熱分解などの影響を受けてないか調べるため、数回にわたり測定後のサンプルパンを開封し、毛細管法による試料の融点測定を行った。その結果いずれも異常のないことを確認した。

3 結 果

3.1 昇降温測定

溶液から析出させた粉末状態の $C_{22}Br$ を昇温させると融解ピークのみ観測され、液体状態から降温させると凝固ピークと転移ピークが観測された。10°C まで測定後

^{注2)} 本研究においては走査速度はなるべく遅い方が望ましい。本装置で設定可能な低速側三種類の走査速度、すなわち 0.625, 1.25, 2.5°C/min により $C_{28}Br$ の融点測定を行い走査速度依存性のないことを確認したのち、本研究の走査速度を 2.5°C/min とした。

15 min この温度に保ったのち昇温させると、小ピークが2つと融解ピークが観測された。この2つの小ピークのうち低温側のピークを第一ピーク、高温側のそれを第二ピークと呼ぶことにする。また、この融解ピークは溶液析出結晶の融解ピークより立ち上りがややなだらかであった。この過程の模式図を **Fig.-1** に示す。

Fig.-1 Schematic DSC curves of $C_{22}Br$. Run 1 shows the heating curve of the recrystallized powder sample. Run 2 shows the cooling curve from liquid state. Run 3 shows the heating curves from solid state after being maintained 15 min at 10°C.

$C_{24}Br$, $C_{26}Br$ は $C_{22}Br$ と同じ形式の DSC 曲線を示した。ただし、第二ピークと融解ピークの間隔は炭素数増加と共に狭くなる傾向にあり、 $C_{28}Br$ ではこれらのピークは完全には分離していなかった。

$C_{22}Br$, $C_{24}Br$, $C_{26}Br$ に対する測定で観測された転移温度、融点などの値を **Table-2** に示す。

Table-2 Transition, melting, and freezing temperatures of bromides, (°C).

Compound	$C_{22}Br$	$C_{24}Br$	$C_{26}Br$	$C_{28}Br$
Heating	1-st peak (T_t)	35	41	47
	2-nd peak (T'_m)	42	49	55
	mp (T_m)	44	about 50	about 56
Cooling	tr. p.	31	36	42
	fp	42	49	55

$C_{28}Br$ は一たん溶融後固化した試料の昇温過程で唯一つの転移ピークが観測される以外は $C_{22}Br$ と同様の挙動を示した。この熱的挙動の模式図を **Fig.-2** に示し、転移温度、融点などの値を **Table-2** に示す。

3.2 経時変化

$C_{22}Br$ は一たん溶融後固化した試料を室温(約 27°C)で約 30 min 間保存した場合、昇温過程では小ピークは

Fig.-2 Schematic DSC curves of $C_{28}Br$. Run 1 shows the heating curves of the recrystallized powder sample. Run 2 shows the cooling curves from liquid state. Run 3 shows the heating curve from solid state maintained 15 min at about $20^{\circ}C$.

全く観測されなかった。また保存温度を $10^{\circ}C$ とし、DSC 装置のサンプルホルダー内で一定時間保存した場合の保存時間と 2 つの小ピークの面積の関係、すなわち 2 つのピークの消滅過程を **Fig.-3** に示す。第一ピークは約 4 h, 第二ピークは約 6 h の保存により消滅した。

Fig.-3 S/S_0 plotted as a function of storage time of $C_{22}Br$. S means heats of 1-st and 2-nd peaks observed in heating process by DSC after the storage. The subscript 0 means that the storage time is zero.

$C_{24}Br$ は室温 (約 $27^{\circ}C$) 保存の場合約 1 d で小ピークが消滅した。また $10^{\circ}C$ 保存の場合には第一ピークは約 1 d, 第二ピークは約 2.5 d で消滅した。

$C_{26}Br$ は冷蔵庫 (約 $7^{\circ}C$) で保存すると第一ピークは約 40 d, 第二ピークは約 56 d で消滅した。

$C_{28}Br$ は冷蔵庫 (約 $7^{\circ}C$) で保存すると約 80 d で転移ピークは消滅した。また $35 \pm 1^{\circ}C$ の恒温空気浴中で保存した場合には、約 6 d で消滅した。溶液析出粉末試料は、**Fig.-2** に示すように、やはり昇温過程で転移を示さず、また、一たん溶融後固化した試料の融解ピークに比べてよりシャープな立ち上がりの融解ピークを示した。溶融後固化した試料の融解ピークも、保存時間が長

くなると徐々に鋭くなる傾向が見られた。

3.3 高温相安定性

降温過程で観測される高温相の相内のある温度で試料を保持することにより、DSC 曲線の変化を観察した。その結果、転移点側の約 $2^{\circ}C$ の範囲 (例えば $C_{28}Br$ では $47 \sim 49^{\circ}C$ の間) では相は不安定であり、この温度域で保持すると転移ピークとほぼ同じ熱量を示す発熱ピークが観測された。一方、これより高温側の高温相は安定であり、たとえば 2 h 保持してもベースラインの変化は認められず、その後ひきつづき降温させると通常の測定時の転移温度で転移ピークが観測された。

この現象は、実験しなかった $C_{26}Br$ を除く他の全試料について共通であり、不安定な領域は $C_{22}Br$ では $31 \sim 33^{\circ}C$ の間、 $C_{24}Br$ では $36 \sim 39^{\circ}C$ の間、 $C_{28}Br$ では $47 \sim 49^{\circ}C$ と測定された。

4 考 察

$C_{22}Br$, $C_{24}Br$, $C_{26}Br$ の降温過程で観測される相転移は、昇温過程で測定された二つの小ピークの温度やこれらの臭化物に対する誘電測定結果¹⁾ から判断して、第一ピークに対応すると判断される。従って第二ピークは後で説明するように、融解に伴う発熱ピークと考えられる。

Fig.-1 に示した $C_{22}Br$ の熱的挙動及び **Fig.-3** に示した $C_{22}Br$ の転移消滅の過程は、 $C_{24}Br$, $C_{26}Br$ の場合も含め、**Fig.-4** に示す自由エネルギーと温度との関係図により説明できる。

Fig.-4 Free energy-temperature diagram. T_m : melting temperature (stable phase). T_m' : melting temperature (metastable phase). T_t : transition temperature. α : high temperature phase. β_1 : metastable low temperature phase. β_2 : metastable low temperature phase. β_0 : stable low temperature phase.

溶液から析出させた粉末試料は低温安定相 (β_0 相) であり、これを昇温させると T_m で融解する。液相にある試料を降温させると T_m' で凝固し、高温相 (α 相) に固化する。更に降温させると T_t で低温準安定相 (β_1 相) に相転移する。この β_1 相は、徐々に同じ低温準安定相である β_2 相に、更に低温安定相である β_0 相に転移する。昇温過程で観測される第一ピークは T_t に相当

し、未転移 β_1 相の α 相への相転移点である。また第二ピークは T_m' に相当し、 β_2 相の融点に対応していると考えられる。第一ピーク、すなわち転移点が約 4 h で消滅することは β_1 相の寿命が比較的短いことを意味し、こう考えると β_2 相の寿命は約 6 h と推定される (Fig.-3)。一般に第一ピークの方が第二ピークより早く消滅する。これは β_1 相より β_2 相の方がより安定であることを示す。完全に β_0 相に転移すれば (約 6 h 後)、昇温過程で相転移は観測されない。この β_0 相は溶液析出結晶相に相当する。低温準安定相の低温安定相への変化は、炭素数の増大に伴い、また保存温度が低いほど長時間を要する。 $C_{22}Br$ の誘電測定の結果⁴⁾、昇温過程で転移が観測されなかったのは、他的高级臭化物に比べて β_1 相、 β_2 相から β_0 相への転移が速く進行したためであろう。

T_m' は β_2 相の液相への融点であり、当然この点で誘電率の増大が予想される。事実、速い昇温速度による $C_{24}Br$ の誘電率測定結果⁴⁾によれば、融点における誘電率の増加のし方は、遅い昇温速度による測定の場合に比べて、ややなだらかである。このことは T_m' と T_m との間隔がわずか 1 °C であることと合わせて考えると、 T_m' における β_2 相の融解に伴う誘電率の増加と T_m における β_0 相の融解に伴う誘電率の増加が相ついで測定された結果と理解される。また、昇温過程で測定される転移ピーク、融解ピークの示す熱量から、測定開始条件下の試料の組成、すなわち β_1 相、 β_2 相、 β_0 相の割合を推定することができる。

$C_{28}Br$ の場合、Fig.-2 に示すように、昇温過程で観測される現象は、Fig.-4 において、 β_1 相の一部分が β_2 相、 β_0 相に転移している状態であると考えれば説明できる。Table-2 によれば、 T_m' と T_m の間隔は炭素数増大と共に小さくなっており、 $C_{28}Br$ の融解ピークは β_2 相と β_0 相の融解が重なっていると解される。従って、Table-1 ではこの融点は低級臭化物における第二ピークとして分類される。約 7 °C の条件下では β_1 相から β_0 相へ転移するのに約 80 d を要し、 35 ± 1 °C の条件下では約 6 d を要する。これはすでに $C_{22}Br$ 等について考察したように、炭素数の増大と共に、また保存温度の低下とともに転移消滅に要する時間が長くなるという傾向と一致する。前報⁴⁾によれば、 $C_{28}Br$ に関する同種の誘電測定実験により、保存温度約 27 °C の場合、転移消滅に要する時間は約 7 d と報告されている。保存温度は今回の実験の方がやや高い (約 7 °C) ので、転移消滅に要する時間が約 7 d から約 6 d に短縮されたのであり、両実験結果は良く一致していると考えられる。また完全に β_0 相に転移した試料は T_m' よりわずかに高い温度 T_m でとける。

降温過程で観測される転移点は、試料の炭素数に対して直線関係にあることをすでに報告した⁴⁾。昇温過程で

観測される転移点も、Fig.-5 に示すように、試料の炭素数に対して直線関係を示すことがわかる。又、転移点

Fig.-5 Melting and transition points versus carbon numbers of bromides. The temperatures are from heating DSC.

の炭素数依存性から、前報⁴⁾にも記したように、 $C_{18}Br$ に相転移の存在する可能性があることが示唆される。降温過程で観測される高温相内の転移点 (約 2 °C の範囲内) のある温度で試料を一定時間保持したとき観測される発熱ピークは、その示す熱量から転移ピークと判断される。この範囲では α 相は不安定であり、自発的に β_1 相へ転移すると考えられる。これは、すでにこの領域に達した分子は全て転移をひき起こすに充分な状態に至っており、いつ転移がおきるかという問題は、この領域においては、試料の本質的な問題ではなく、たとえば実験時における降温速度などの外的要因によるのであろう。一方、 α 相のこれより高温側の領域では安定で、すでに X 線の研究³⁾、誘電の研究⁴⁾により、六方又は擬六方構造をとり、分子回転相であることが報告されている。

これらの臭化物の経時変化に関する X 線の研究³⁾によれば、溶液から析出させたままの試料は、一たん溶融後固化した試料と異なった構造をとる。しかし、溶融後固化した試料は、保存時間が長くなると徐々に溶液析出試料の構造に近づく。ここに考察した熱測定結果はこの X 線による実験結果とよく一致している。

(昭和 52 年 11 月 10 日受理)

文 献

- 1) J.D. Hoffman, *J. Chem. Phys.* **20**, 541 (1952)
- 2) J.D. Hoffman, B.F. Decker, *J. Phys. Chem.* **57**, 520 (1953)
- 3) 中村尚武, 渡辺 明, 油化学, **24**, 645 (1975)
- 4) 中村尚武, 渡辺 明, 油化学, **25**, 485 (1976)
- 5) 例えば A. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 1728 (1961)
- 6) 渡辺 明, 中村尚武, 第 13 回油化学討論会(大阪)(1974)