直鎖長鎖第一臭化物の相転移 (第 4 報)^{注1)}

1-ブロモオクタデカンの熱的, 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. IV.

Thermal and Dielectric Studies of 1-Bromooctadecane

Naotake NAKAMURA and Akira WATANABE

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

A differential scanning calorimeter (Perkin Elmer DSC-1B) has been applied to the thermal investigation for phase change phenomenon of 1-bromooctadecane, and different behavior in the transition of this bromide has been observed at different thermal treatments.

The phase transition phenomenon was found at cooling process. The transition temperature, 19°C, was consistent with that expected from the result of previous studies in a series of normal higher primary bromides containing 22, 24, 26 and 28 carbon atoms. The value of transition entropy is close to those of 1-bromodocosane and 1-bromotetracosane. This transition behavior could be explained by the example of these compounds. The phase transition of this bromide can be regarded as rotational one.

The behavior of these DSC curves is explained by the aid of free energy-temperature schematic diagram. The metastable low temperature phase which first appeared below the transition point at cooling changed into stable one, irreversibly. The sample of this stable state, as well as the recrystallized sample, revealed no phase transition phenomenon in heating process.

In cooling process, a exothermic peak have been observed when the sample is held at a constant temperature on high temperature phase. The energy calculated from this peak was nearly equal to the latent heat of phase transition of this bromide. The high temperature phase is considered to be metastable one and changes to stable phase spontaneously.

Dielectric constant measurements were carried out using a transformer bridge at 10 kHz. No phase transition phenomenon was observed both in cooling and heating processes.

There was the discrepancy between the results of DSC measurement and that of dielectric constant one, This is possibly due to the metastable state of high temperature phase and the difference of precision in temperature control for both measurements.

1 緒 言

直鎖長鎖状臭化物の固相相転移^{注2)}に関する研究は、多くの研究者によって誘電率測定^{1)~5)}, X線回折⁶⁾, 比熱測定^{2)~4)}, 示差走査熱量測定⁷⁾などにより行われてきた。その結果、偶数炭素数系列においては、炭素数が 22~

30 の臭化物に相転移現象が見いだされている。この現象は Hoffman らの理論的考察^{1), 2)}によって回転性転移, すなわち分子が鎖軸のまわりに回転するものとして説明されている。一方, このような相転移現象がいくつかの炭素数の臭化物から起こり始めるかという問題は大変興味深い問題である。すでに筆者らは偶数炭素数系列の高級臭化物の誘電率測定, 熱測定実験による凝固点及び転移点の炭素数依存性から, 炭素数 18 の臭化物に相転移現象の存在する可能性があることを示唆した³⁾。しか

注1) 前報: 油化学, 27, 103 (1978)

注2) 本報告では「転移」を可逆な現象と不可逆な現象に対して特に区別せずに用いる。

し、Hoffman らによるこの臭化物の誘電率測定実験¹⁾においては、相転移現象は見いだされていない。

本報告では、この点に着目して、炭素数が 18 の臭化物、すなわち 1-ブロモオクタデカン ($C_{18}Br$) を対象に示差走査熱量計 (DSC) による熱的研究を詳細に行った結果、相転移現象の存在を確認したので報告する。また、この臭化物の誘電率の温度変化を測定し、その結果についても考察したので合わせて報告する。

2 実 験

本研究に使用した試料、 $C_{18}Br$ は純度に充分注意を払って合成した。すなわち、市販特級 1-オクタデカノール ($C_{18}OH$) を純ベンゼンから 8 回再結晶を行って精製し、ガスクロマトグラムで純度確認ののち、三臭化リンを用いて臭素化した。得られた臭化物は減圧蒸留とアセトンからの再結晶法とを繰り返し行うことにより精製した。臭化物の純度の確認は融点と元素分析値によった。これらの値を Table-1 に示す。

Table-1 Melting point and elementary analysis data of 1-bromooctadecane.

mp (°C)	28.5~29.0		
Element	C	H	Br
Calcd. (%)	64.85	11.19	23.97
Found (%)	64.62	11.33	24.26

熱測定にはパーキンエルマ社製 DSC-1B を使用した。装置の示す温度及び熱量は、三和薬品 (株) 製 99.9999% ガリウムと半井薬品 (株) 製 99.99999% インジウムの融点及び融解熱を用いて較正した。走査速度は 2.5°C/min を原則とした^{注3)}。測定は乾燥窒素気流中で行った。

実験は通常の昇降温測定の外、降温過程において凝固後直ちに温度変化を止めてその温度で試料を一定時間保持する実験、凝固後直ちに昇温させる実験を行った。測定のたびに融解、凝固を繰り返すため、試料が熱分解などを起こしていないか確認するために数回にわたり測定済みのサンプルパンから取り出した試料について融点測定し異常のなかったことを確認した。

誘電率測定実験にはヒューレットパッカード社製 3310 A 型発振器、安藤電気製 TR-1C 型変成器ブリッジ及び自作高感度選択増幅器、検出器を使用した。用いたセルは前々報²⁾に記した。温度制御は試料を新日本電工製サーモボックス II 型に入れて行い、その内は五酸化リンで乾燥した。測定周波数は 10 kHz で、温度変化速度は

注3) 走査速度を 0.625, 1.25, 2.5°C/min と変えて行った実験の結果は、実験誤差の範囲内で一致した。従って本論文では前報²⁾との比較を考慮して 2.5°C/min の結果を使用した。また、特に必要な場合に限り 10°C/min による実験も行った。

0.1°C/min 及び 0.5°C/min で行った。実験は試料をセル内で一たん溶融し、約 1 h 保ったのち降温過程を測定し、ひきつづいて昇温過程を測定した。

3 結 果

3.1 DSC 測定

昇降温測定の結果を Fig.-1 に示す。降温過程では凝

Fig.-1 DSC curve of $C_{18}Br$. Arrows indicate direction of temperature change.

固ピーク (A) の外に明らかに別の発熱ピーク (B) が観測された。このピークの示す温度と熱量はそれぞれ 19°C, 5.2 kcal/mol であった^{注4)}。一方昇温過程では融解による吸熱ピーク (C) のみ観測された。また、溶液から析出させたままの状態の粉末試料は、図示していないが、昇温過程で融解ピークのみ示した。

降温過程で、凝固直後に温度変化を止め、その温度で試料を一定時間保持した場合の DSC 曲線を Fig.-2 に示す。E 点は温度変化を止めた点であり、その温度は約 20°C であった。凝固ピーク (D) の外に観測されるもう一つの発熱ピーク (F) の示す熱量は 5.7 kcal/mol であった。多数の測定結果のなかには F ピークに相当する発熱ピークに小さな肩ができることもあったが、その示す熱量は F ピークと実験誤差の範囲内で一致した。F ピーク観測後ひきつづきこの温度から昇温測定を行うと融解ピーク (G) のみ観測された。

降温過程で、凝固点直下から直ちに昇温測定を行うと、Fig.-3 に示すように、非常に複雑な DSC 曲線が観測された。凝固による発熱ピークを H とし、つづいて

注4) 1 cal=4.184 J

Fig.-2 DSC curve of $C_{18}Br$. Arrows indicate direction of temperature change. The sample was cooled in the usual way to about $20^{\circ}C$ (E), and was held at this temperature for about 16 min. Immediately after that, the sample was heated.

Fig.-3 DSC curve of $C_{18}Br$. The scanning rate is $2.5^{\circ}C/min$. The sample was cooled just below the freezing point (I), and the sample was heated immediately.

I 点より昇温測定を行い、現れるピークを順に J (吸熱), K (発熱), L (吸熱), M (発熱), N (吸熱) とする。このうち L, M 両ピークは非常に小さく、観測されないこともあった。走査速度が速い場合 ($10^{\circ}C/min$) には、Fig.-4 に示すように、P 点からの昇温測定により Q (発熱), R (吸熱), S (吸熱) の三つのピークが観測された。なお、O ピークは凝固による発熱ピークである。

Fig.-4 DSC curve of $C_{18}Br$. The scanning rate is $10^{\circ}C/min$. The sample was cooled just below the freezing point (P), and the sample was heated immediately.

3.2 誘電率測定

誘電率の温度依存性を Fig.-5 に示す。凝固点でわず

Fig.-5 The temperature dependence of dielectric constant of 1-bromooctadecane at 10 kHz. Arrows indicate direction of temperature change ($0.1^{\circ}C/min$).

かに過冷却現象が観測される外、固相ではとくに変化が見いだされなかった。この結果は Hoffman らの誘電率測定結果¹⁾とよい一致を示した。温度変化速度の違いによる結果の相異は、過冷却現象の程度の差を除き観測されなかった。

4 考 察

偶数炭素数系列の高級臭化物の凝固点及び転移点の炭素数依存性⁹⁾から、 $C_{18}Br$ に存在が予想される相転移温度は $19\sim 20^{\circ}C$ である。一方、Fig.-1 に示したように B ピークは $19^{\circ}C$ に観測され、この温度は予想された温度によく一致する。このピークは通常の温度変化速度で

は降温時のみ観測される。鎖状化合物の相転移に関する研究では、このような場合その同族体の相転移に関する研究から、相転移として取り扱ってきている^{9)~10)}。従って降温時に観測されたBピークは相転移に伴う発熱ピークであると考えられる。

Fig.-1~4 に示した、異なった条件下で測定されたDSC 曲線は **Fig.-6** に模式的に示す自由エネルギー-温度図により説明される。**Fig.-1** に示した通常の昇降温過程は、はじめ液相にある C_{18} Br が凝固点(T_m)で高温相(α 相)へ固化し、これを更に降温させると転移点(T_t)

Fig.-6 Free energy-temperature schematic diagram. T_m : melting temperature. T_t : transition temperature. α : high temperature phase. β_1 : metastable low temperature phase. β_0 : stable low temperature phase.

で低温準安定相(β_1 相)に相転移する。この β_1 相は直ちに低温安定相(β_0 相)へ転移する。これはこれより高級の偶数炭素数臭化物に関する研究⁷⁾からも予想されることである。すなわち、約 $7\sim 10^\circ\text{C}$ の温度下で、 β_1 相が β_0 相に転移するのに要する時間は 1-ブロモテトラコサン ($C_{24}\text{Br}$) で約 2.5 d、1-ブロモドコサン ($C_{22}\text{Br}$) で約 6 h と炭素数減少と共に急速に短くなる。この結果から、 $C_{18}\text{Br}$ では β_1 相から β_0 相に転移するのに要する時間は極く短いと推定される。 β_0 相は低温安定相であり、昇温させると相転移は示さず T_m で融解して液相に至る。また、溶液から析出させたままの粉末試料は β_0 相と考えられる。

Fig.-2 に示したFピークは、その示す熱量が **Fig.-1** のBピークの示す熱量と一致すること、またFピークが現れてのち直ちに昇温した場合のDSC 曲線は通常の昇温測定結果と同様にただ一つの吸熱ピーク(G)を示し、その熱量は融解の熱量と実験誤差内で等しいこと、更にBピークは先に考察したように相転移ピークと考えられることなどから、Fピークは相転移に伴う発熱ピークであると考えられる。従って、高温相は相内のある温度(E)で保持されることにより相転移を起こすと考えられる。著者らは前報⁷⁾において、 $C_{22}\text{Br}$ から1-プロモ

オクタコサン ($C_{28}\text{Br}$) までの偶数系列化合物の降温過程における α 相について、転移点側約 2° の範囲の高温相(例えば $C_{22}\text{Br}$ では $31\sim 33^\circ\text{C}$ の間)はこれより高温側の高温相(例えば $C_{22}\text{Br}$ では $33\sim 42^\circ\text{C}$ の間)に比べて安定性が悪く、高温相の低温側 $2\sim 3^\circ$ の範囲内のある温度で試料を保持すると自発的に α 相から β_1 相へ相転移すると報告した。 $C_{18}\text{Br}$ の α 相の温度域は約 3° であり、 α 相全体が準安定状態であると考えられる。これと類似の現象はトリパルミチンの相転移の研究における β' 相に関してすでに報告されている¹¹⁾。

Fig.-3 に示した複雑な挙動は次のように説明される。走査速度方向の切り替えと昇温開始と共に α 相の融解と β_0 相の結晶化がおこる。この際の吸発熱がそれぞれ J, K ピークに対応する。 β_0 相はその後の昇温により T_m で融解し、Nピークはこれに対応する。L, M 両ピークは再現性も悪く、ピーク自身も小さくて定量に大きな誤差を伴うので断定できないが、Kピークで起こった急速な結晶化に伴って結晶内に一種のひずみが残ったような場合の融点近傍における分子の再配列によるものではないかと考えられる。

β_1 相での存在時間を極めて短くするために、特に走査速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で実験した結果を **Fig.-4** に示した。凝固ピーク(O)につづいて、P点で走査速度方向を切り替えると、それまでの降温速度の影響により α 相から β_1 相への相転移ピーク(Q)が観測される。この β_1 相はすでに昇温過程にあり、昇温に伴い β_1 相から α 相への相転移ピーク(R)と融解ピーク(S)を示す。Qピークに比べてRピークが小さいのは、すでに β_1 相の一部が β_0 相に転移していたためであろう。昇温過程にも相転移が存在する可能性は、偶数炭素数系列高級臭化物の融点及び転移点と炭素数の関係⁷⁾からも推定することができる。

$C_{18}\text{Br}$ の転移のエントロピーは 17.5 e.u. ^{注5)} と計算された。この値は $C_{22}\text{Br}$ の転移のエントロピー値 17.8 e.u. や $C_{24}\text{Br}$ の転移のエントロピー値 17.5 e.u. ¹²⁾ とよい一致を示す。この一致はこれらの臭化物の分子が鎖軸のまわりに回転しているという考えを支持するものと考えられ、更にこれらの臭化物の炭素数に対する相転移温度の直線性をも合わせて考慮することによって、 $C_{18}\text{Br}$ の相転移はこれより高級の臭化物において見いだされている相転移と同様の回転性転移である可能性を認めることができる。

誘電率測定からは相転移は見いだされなかった。これは、例えばモノグリセリドの多形に関する研究¹³⁾に見られるIR及びX線回折結果とDSC測定結果の相違に似ている。この臭化物の誘電率測定結果とDSC測定結果との相違は主として測定時の温度制御と α 相の準安定性

注5) $1\text{ e.u.}=4.184\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

とに起因すると判断される。

終わりに、本研究費の一部を立命館大学理工学 研究所から仰
いだことを記し、ここに謝意を表する。

(昭和 52 年 11 月 10 日受理)

文 献

- 1) J.D. Hoffman, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 171 (1950)
 - 2) R.W. Crowe, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1098 (1950)
 - 3) J.D. Hoffman, *J. Chem. Phys.*, **20**, 541 (1952)
 - 4) J.D. Hoffman, B.F. Decker, *J. Phys. Chem.*, **57**, 520 (1953)
 - 5) 中村尚武, 渡辺 明, 油化学, **25**, 485 (1976)
 - 6) 中村尚武, 渡辺 明, 油化学, **24**, 645 (1975)
 - 7) 中村尚武, 渡辺 明, 油化学, **27**, 103 (1978)
 - 8) K. Tanaka, T. Seto, T. Hayashida, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **35**, 123 (1957)
 - 9) A. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **34**, 1728 (1961)
 - 10) A. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 338 (1963)
 - 11) T. Seto, K. Asai, A. Mito, *Memoirs Coll. Sci. Univ. Kyoto, A* **28**, 1 (1956)
 - 12) N. Nakamura, A. Watanabe, Proc. 5th Inter. Conf. Thermal Analysis, Kyoto. p. 30 (1977)
 - 13) 丸山武紀, 新谷 勲, 今村正男, 松本太郎, 油化学, **26**, 104 (1977)
-