

琉球大学学術リポジトリ

鎖状分子混合系の溶液結晶化

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2009-04-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 仲宗根, 桂子, Nakasone, Keiko メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/9687

鎖状分子混合系の溶液結晶化

仲宗根 桂子

琉球大学理学部物質地球科学科

Keiko Nakasone

Solution Crystallization for the Symmetrical Ketone/*n*-Alkane Systems

Department of Physics and Earth Sciences, Faculty of Science,
University of the Ryukyus, Okinawa 903-0213, Japan

Abstract

The concentration dependence of the solution-crystallized samples of two long-chain symmetrical ketones (Kn) and *n*-alkanes (Cn) with the same carbon numbers of $n = 25$ and 39 from differential scanning calorimetry (DSC) measurements and a capillary gas chromatograph is reported. Toluene was used as the solvent for crystallization of K39/C39 samples. They are found to form a solid solution and to be close to mixing molar ratios of K39 to (K39+C39) in respective solutions.

緒言

n-アルカン, $H(CH_2)_nH$ (Cnと略称, n :炭素数) は, 直鎖パラフィン炭化水素の総称であり, 安定な有機化合物である。構造的に, ポリエチレン $[-CH_2CH_2-]_n$ と同形として取り扱い得ることから, そのモデル化合物としての研究¹⁻⁷⁾ は, 物性, 構造, 分子運動など, あらゆる分野に及んでいる。熱挙動の特徴として, 高純度な長鎖*n*-アルカン結晶は, その鎖長に応じていくつかの固相-固相転移を経由して融解する。固相転移における構造変化は, 結晶中の分子が熱運動によって再配列することで起こると理解されている。なお, 奇数*n*-アルカンの室温安定相は斜方晶系であり, 分子鎖末端のメチル基が平面状に並んでできるメチル末端面は, 分子鎖軸に対し垂直な構造をとり, 積み重なった層間の境界面を形成している。

一方, 直鎖対称ケトン (Knと略称) は, 奇数*n*-アルカン鎖中央のメチレン基を, カルボニル基 (極性基, $C=O$) に置換したものである。構造的には, 連鎖炭素数の等しい奇数*n*-アルカンと同様な斜方晶系に属し, その単位格子の大きさもほぼ等しい。しかし, 熱的な特徴として, 固相転移を起こさずに融解し, 炭素数の等しい奇数*n*-アルカンよりも高い融点と1割程度の高い融解エンタルピーを示す⁸⁾。このような熱特性は, 分子鎖中央のカルボニル基による安定化の効果, 特に鎖軸に沿っての運動を妨げる効果によると考えられる。

このような2種類の分子からなる混合系をモデルとして, その相図や結晶構造に関する実験結果から, 鎖状分子結晶の固溶状態や固相転移挙動に関する理解を深めることを目的とする研究を展開させてきた。

表1 直鎖対称ケトンと*n*-アルカン試料の分子式及び同族体純度

略称名	直鎖対称ケトン	分子式	純度/%
K25	13-Pentacosanone	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	100.0
K39	20-Nonatriacontanone	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	99.7

略称名	<i>n</i> -アルカン	分子式	純度/%
C25	Pentacosane	$\text{C}_{25}\text{H}_{52} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{23}\text{CH}_3$	100.0
C39	Nonatriacontane	$\text{C}_{39}\text{H}_{80} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{37}\text{CH}_3$	99.9

その一つの例として、K25/Cn ($n = 25 \sim 29$) 系、K29/C29系、及びK39/C39系に対して、熱分析(DSC)と偏光顕微鏡観察により決定した一連の相図は、いずれも同様な形態を示し、Knの低濃度域に固溶限界が存在し、この固溶限界濃度以下では固溶体が形成され、その高濃度側には共融混合体が存在した。更に、同一鎖長混合系では、分子鎖長の増加と共に固溶限界の濃度が高くなった。特に、K25/Cn系列において、K25とCnとの鎖長差の増加に伴い固溶限界濃度が高くなる現象を、三次元配置の混合エントロピーの寄与という観点から説明し、鎖状分子結晶において、混合エントロピーが結晶の熱力学的安定性に大きな役割を演ずることを、これらの系をモデルとして明らかにした⁹⁾。

上で述べた混合物結晶の作製は、混合試料の融液を徐冷することによって過冷却状態とし、多結晶を成長させる方法、即ち塊状結晶化法に依った。従って、上述の相図の特徴は、塊状結晶化物に対するものである。さて、長鎖の*n*-アルカン結晶 ($n \geq 31$) では、分子鎖の平行移動を伴いメチル末端面が鎖軸に対して傾斜する固相転移(C相転移、単斜晶)を経由して融解に到る。このC相転移は、著しい不可逆性を示すことから、塊状結晶化法ではこの不可逆性に起因する欠陥を導入させてしまうという問題が生じる。但し、この問題は、溶液結晶化を行なうことによって解決できる。混合物の希薄溶液を徐冷することによって過飽和状態とし、室温安定相領域で単結晶を成長させる方法である。つまり、C相を経由させないで結晶化させることが重要となる。

本稿では、Kn/Cn系の溶液結晶化に対する実験結果を報告する。特に、溶液結晶化の条件である仕込み濃度(調整濃度)と得られた単結晶との濃度依存性について記述する。DSC測定により決定したK39/C39系の溶液結晶化物に対する相図は、C39が支配的な固相転移を示す固溶体と、K39が支配的な固溶体との2つの固溶体領域を有し、上で述べた塊状結晶化物に対する相図とは基本的に異なる形態を示した。

なお、K39/C39系の溶液結晶化物に対する相図及び結晶構造について^{10, 11)}は、既に報告をしてある。何故、固溶体が得られたのか、その理由についても、溶解度曲線から求めた各パラメータの値と、Flory-Hugginsの理論から導かれる相互作用パラメータの値とを比較することで、説明を行なった¹⁰⁾。

実験

1 試料

本研究で用いた、直鎖対称ケトン及び奇数*n*-アルカンは、高純度出発原料から合成した¹²⁾。対称ケトンは、酸塩化物を経てケテン二量化反応により合成し、最終的な精製は、再結晶及びシリカゲルカラムにて行った。奇数*n*-アルカンは、対称ケトンをWolff-Kishner還元することによって合成し、熱硫酸処理の後にカラムにて精製した。

全試料名、分子式、及び純度を表1に示す。純度は、ガスクロマト法（島津GC-14A）による同族体純度であり、全試料の純度は99.7%以上であった。

2 混合系の溶液結晶化

初めに、トルエン溶媒に対するK39とC39の溶解度曲線を各々求めてから¹⁰⁾、混合物の溶液結晶化を行った。結晶の析出が室温近傍で起こるように、トルエン溶液の濃度は約0.85%に調製した。トルエン溶液を大型試験管にとり、恒温槽につけ、徐冷させながら、結晶が析出してくる様子を観察した。析出後、数度低温になった状態で、しばらく一定温度に保持してから、ろ過して真空乾燥させた。なお、ろ過する際には、保持した温度と等しい温度の溶媒を用い、析出温度は、溶液中ではなく、恒温槽内で基準温度計を用いて計測した。結晶が析出してきたときの恒温槽の冷却速度は、0.02~0.05 K/minであった。

このようにして得られたK39/C39結晶中のK39濃度検定は、ガスクロマト法により、DSC測定後に、試料をサンプルパンから取り出して行った。

K25/C25系の結晶化を行う際には、ヘキサン及びエタノールを溶媒として用い、同様な手法で行なった。

実験結果及び考察

合成した試料は全て高純度なので、炭素数違いの同族体不純物の影響は殆ど無いと考えられる。

K39/C39系に対して、図1に、結晶が析出を始めた温度と、その得られた結晶中のK39のモル比、 f_m との関係を示す。全結晶の析出温度(▲)は、25~30℃(平均27℃)で観測されている。なお、同時にプロットしてあるC39(○)とK39(□)の析出温度は、先に求めた溶解度曲線の値から、独立に溶解しているものと仮定して求めた値である。全濃度域において、混合物結晶の析出温度は、各成分が単独で溶解していると仮定した場合の両者の析出温度の間で観測されている。

その一つの例として、 $f_m=0.204$ の結晶について見ていくと、C39が単独で溶解している場合には、C39の結晶が31.4℃で析出してくるが、混合溶液であるために、単独なら16℃の低温まで溶解可能なK39と固溶体を形成して、27.0℃で析出してきたことになる。

次に、仕込みの際のK39の(K39 + C39)に対する混合比と、トルエン溶液から得られた結晶中のK39モル比、 f_m との関係を図2に示す。得られた結晶の各 f_m 値は、溶液結晶化の際に仕込んだK39の混合比に近い値を示した。

一方、K25/C25系に対して、純粋なK25とC25のヘキサン溶媒に対する溶解度曲線を比較すると、C25の溶解度が極めて高く、両者の析出温度には約20℃の開きがあった。実際、混合物の溶液結晶

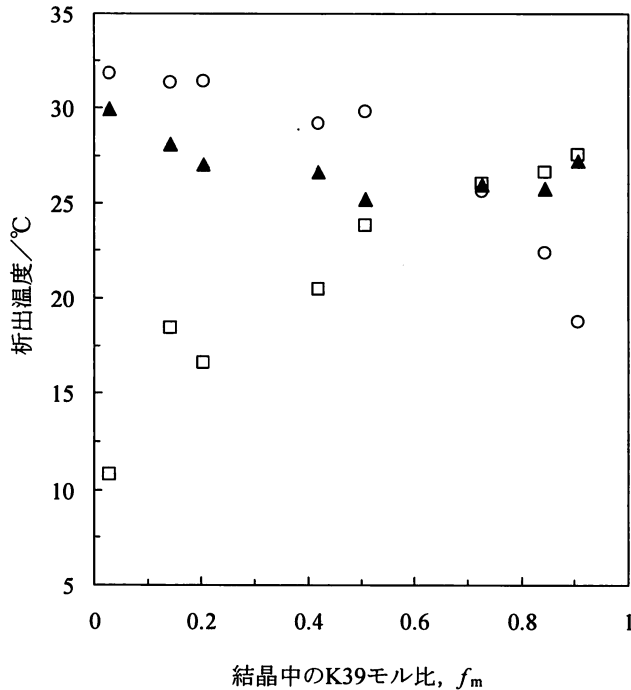


図1 K39/C39系に対するトルエン溶液からの結晶化における析出温度(▲)と、得られた結晶中のK39のモル比, f_m との関係を示す。同時にプロットしてあるC39(○)とK39(□)の析出温度は、先に求めた溶解度曲線の値から、独立に溶解しているものと仮定して求めた値である。

化を行って得られた結晶中には、形状の異なる2種類の結晶が共存することが肉眼でも確認されたので、K25とC25に富むと思われる結晶とに選別して、DSC測定試料とした。

次に、エタノール溶媒に対するK25とC25の溶解度曲線については、ヘキサンの場合とは対照的に、両者の析出温度は約3°Cと接近していた。K25/C25系に対して、エタノール溶液からの結晶化において、固溶体結晶が得られ、前者とは異なる形態の相図を示した。仕込みの際のK25の混合比と、得られた10種類の結晶のK25モル比との間には、図2と同様な傾向が観測されている。但し、K25/C25系に対する溶媒の影響については、検討の余地がある。

さて、希薄溶液中で伸びきり鎖結晶の成長が行なわれるためには、分子鎖が結晶の成長面に付着し、分子鎖軸方向に自己拡散運動により移動する必要がある。この結晶化過程において、分子鎖が伸びきった状態で、横方向に互いに平行に配列し、分子鎖末端を平面状に揃えた凝集構造が形成されると考えられる。

Kn/Cn系の溶液結晶化において、ともに室温での安定な結晶系が斜方晶であり、その格子定数もほぼ等しいことから、置換型固溶体を形成することが可能であったと考えられる。その際、Kn分子の側鎖は、占有体積が比較的小さく、結晶化の妨げにならなかったことが推測される。

他方、長鎖対称2級アルコール/ n -アルカン系(A39/C39)の相図に関する研究からも、溶液結晶化に依って、固溶体結晶が得られることを既に見出している。以上のことより、混合物単結晶の結晶化法として、一般的に適用できる可能性があるといえよう。

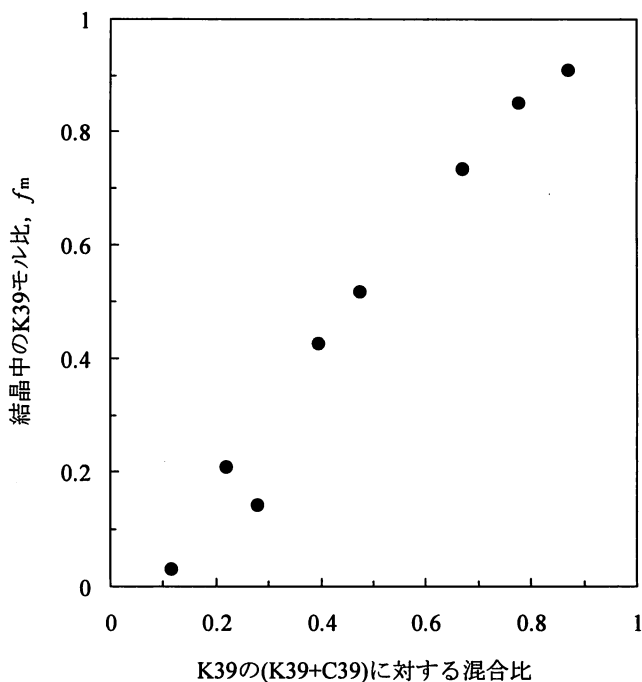


図2 仕込みの際のK39の (K39 + C39) に対する混合比と、トルエン溶液から得られた結晶中のK39のモル比, f_m との関係を示す。得られた結晶の各 f_m 値は、溶液結晶化の際に仕込んだK39の混合比に近い値を示している。

結 論

K_n/C_n混合系に対する溶液結晶化を行なって、混合物単結晶を得た。長鎖のK39/C39系においては、得られた結晶中のK39のモル比, f_m と、溶液結晶化の際に調整したK39の混合比とは、近い値を示した。一方、K25/C25系に対しては、溶媒の影響が認められた。混合物の溶液結晶化において、単体同士の溶解度曲線が十分に近い位置にあれば、固溶体が形成される可能性があるといえる。

謝 辞

原稿の校閲をして頂いた理学部物質地球科学科の深水孝則准教授に感謝を致します。

引用文献

- (1) A. Müller, *Proc. Roy. Soc. London*, A138, 514 (1932).
- (2) C. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 482 (1939).
- (3) M. G. Broadhurst, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 66A, 241 (1962).
- (4) P. K. Sullivan, J. J. Weeks, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 74, 203 (1970).

- (5) W. Piesczek, G. R. Strobl, K. Malzahn, *Acta Crystallogr.*, B30, 1278 (1974).
- (6) K. Takamizawa, Y. Ogawa, T. Oyama, *Polym. J.*, 14, 441 (1982).
- (7) L. Mandelkern, A. Prasad, R. G. Alamo, G. M. Stack, *Macromolecules*, 23, 3696 (1990).
- (8) K. Nakasone, Y. Urabe and K. Takamizawa, *Thermochimica Acta* , 286, 161 (1996).
- (9) K. Takamizawa, K. Nakasone and Y. Urabe, *Colloid & Polymer Science*, Vol.272, No.3, 293 (1994).
- (10) K. Nakasone, K. Shiokawa, Y. Urabe and N. Nemoto, *The Journal of Physical Chemistry B* , Vol.104, 31, 7483 (2000).
- (11) K. Nakasone and N. Nemoto, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol. 80, No. 7, 1316 (2007).
- (12) 仲宗根桂子, 琉球大学理学部紀要 第62号, 1 (1996).