

琉球大学学術リポジトリ

高純度長鎖対称ケトン及び長鎖n-アルカンの合成及び溶解度

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2009-12-18 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/20.500.12000/14107

高純度長鎖対称ケトン及び長鎖 n -アルカンの合成及び溶解度

仲宗根桂子*

*琉球大学理学部物質地球科学科

NAKASONE, Keiko*: Synthesis of Pure Long-Chain Symmetrical Ketone and n -Alkane and their Solubilities

Abstract

Pure long-chain symmetrical ketone, 20-nonatriacontanone has been synthesized from n -eicosanoic acid by means of ketene dimerization reaction. Pure long-chain n -alkane, nonatriacontane has been synthesized from the above ketone by Wolff-Kishner reduction. The solubilities of those in toluene are reported. The solubility of ketone is about two times larger than that of n -alkane.

緒 言

鎖状分子の基本的なモデル化合物として、 n -アルカン(C_n と略称, n :炭素数)の結晶構造, 物性, 分子運動などが古くから研究されてきた。近年, 高純度長鎖 n -アルカン結晶はその鎖長に応じて幾つかの固相転移を経由して融解することが知られてきた。

一方, 直鎖対称ケトン(K_n と略称, n :炭素数)は結晶構造が奇数 n -アルカン結晶と殆んど同じであるにも拘らず, 固相転移を示さずに融解する。両者の融解挙動の鎖長依存性について検討するばかりでなく, これらの混合系について研究することにより, 固相転移や固溶状態に関する知見が得られることが期待される。

対称ケトンの合成法として, 酸塩化物のケテン二量体への縮合反応が古くから知られており, Sauer¹⁾ と Piekarski²⁾ によって詳しく報告されている。モノカルボン酸塩化物のエーテルやベンゼン溶液に3級アミンを加えると脱塩化水素反応が起こり, 生じたケテンは2分子が縮合してアルキルケテン二量体となる。アルキルケテン二量体をアルカリまたは酸で処理すると脱炭酸反応が起こり, アルキルケトンが生成する。

最近, 高見沢らはこの反応を利用して対称ケトンを合成し, それを還元することにより超高純度奇数 n -アルカン(C_{25} , C_{27})の合成に成功している³⁾。

今回は, より長鎖長のモノカルボン酸に対してもこの方法が適用可能かどうか検討するために, 高純度の市販品が入手可能なアイコサン酸を出発原料として K_{39} と C_{39} を合成した。更に, 溶液結晶化に対する基礎データとなる, トルエンに対する溶解度について検討した結果を報告する。

実 験

1 合成

反応経路のスキームを以下に示す。

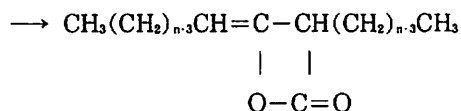
受理: 1996年7月29日

*Department of Physics and Earth Science, College of Science, University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa, 903-01, Japan.

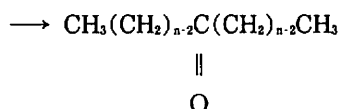
1) モノカルボン酸を塩化チオニルと反応させて酸塩化物とする.



2) 酸塩化物にトリエチルアミンを加えると、縮合してアルキルケテン二量体が生成する.



3) 二量体をアルカリで処理すると、脱炭酸して対称ケトンが生成する.



4) 対称ケトンに Wolff-Kishner 還元すると n -アルカンが得られる.



この最終生成物は熱濃硫酸処理することにより、同族体以外の不純物を取り除くことが可能である.

1.1 アイコサン酸

出発原料として、市販品の中でも比較的高純度で安価なアイコサン酸、 $n\text{-C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$ (SIGMA社製)を用いた。まず初めに、メタノールでメチルエステル化し、再結晶後にガスクロマトグラフによる同族体純度(GC純度) 99.98%の区分を得た。ここで、通常は同族体不純物を除去するために、高速液体クロマトグラフィー若しくは真空蒸留により精製を行なうが、今回は再結晶のみで高純度物が得られたので、引き続き常法により加水分解してアイコサン酸とした(注1)。

尚、純度は島津製作所製キャピラリー・ガスクロマトグラフ GC-14HFSC (キャピラリーカラム CBN1-W-15-020, 日本クロマト工業製)を用い、データ処理装置 CR6A により解析した。

1.2 塩化アイコサノイル

アイコサン酸 9.2g (2.9×10^{-2} mol), 蒸留精製した塩化チオニル 12 ml (1.7×10^{-1} mol) (注2)及び乾燥ベンゼン 55 ml (注3)をナスフラスコに入れ、油浴温度80℃にて約5時間攪拌した。酸化反応を防ぐため、反応はすべてアルゴン雰囲気で行った。過剰の塩化チオニルをベンゼンと共に留去した後、減圧蒸留により塩化アイコサノイルを得た。酸塩化物の生成は赤外吸収スペクトル(IR)の C=O 伸縮(1800 cm^{-1})から確認した。沸点 $190^\circ\text{C}/1.5 \text{ mmHg}$ (Beilsteins $166\text{-}170^\circ / 0.5 \text{ mmHg}$)。収率 65%。

1.3 20-ノナトリアコンタノン(K39)

酸塩化物 6.3 g (1.9×10^{-2} mol), 乾燥ベンゼン 38 ml に、等圧ロートにてトリエチルアミン 15 ml (注4)の乾燥ベンゼン溶液を30分かけてゆっくりと滴下した。溶液は白色沈殿を伴い、初め明るいピンク色を呈しその後黄色味を帯びてきた。油浴温度は50℃にて1時間保持した後、60℃に上げて4時間攪拌を行った。トリエチルアミン塩酸塩(桃色がかった白色)をろ別洗浄し、ベンゼンを留去して黄色い生成物を得た。

この生成物に乾燥ベンゼン 80 ml 及び2%水酸化ナトリウム 10 ml を加え(白濁)、油浴温度80℃にて、20時間還流した。放冷後中和し、黄色みがかった粗ケトンを得た。これをエタノー

ルーパノンの混合溶媒にて活性炭処理した後、再結晶した。ケトンの生成は IR の C=O 伸縮(1700^{-1})から確認した。収率 84%。

再結晶 K39 の一部は、シリカゲルカラムにてシクロヘキサン-ベンゼンを溶離液として 60℃で精製した。精製後の GC 純度は 99.8%であった。

分析値 C: 83.11% H: 13.85%

計算値 C: 83.19% H: 13.96%。

1.4 ノナトリアコンタン(C39)

再結晶 K39 0.89 g (1.6×10^{-3} mol) とトリエチレングリコール 25ml, 抱水ヒドラジン (1水和物) 25 ml 及び水酸化カリウム 1.5 g を200 ml の二口丸底フラスコ中で激しく攪拌しながら, 140℃まで昇温し 2 時間還流した。還流冷却器を水分捕取受器に取り換え, 約 10℃/h の昇温速度で170℃位まで上げた。その後, 油浴を100℃まで放冷し, ナトリウムアルコール(注5)を加えてすぐに昇温, 196℃にて約18時間攪拌した。

反応終了後, 放冷しワックス状に析出した白色結晶を中和するまで洗浄し, ろ別乾燥して粗 C39 を得た。収率 91%。

粗 C39 0.79 g (1.4×10^{-3} mol) の精製は熱硫酸を用いて, 処理温度を50℃から最高118℃まで10℃ステップで昇温しながら処理した。最後に, ヘプタン溶液を40℃でアルミナ(注6)を担体としてカラムで精製し, C39を 0.55 g (1.0×10^{-3} mol) 得た。GC 純度 100.0%, 収率 70%。

分析値 C: 85.26% H: 14.61%

計算値 C: 85.31% H: 14.69%。

2 溶解度

高純度 C39 及び K39 のトルエンに対する溶解度は, 約 40℃に保持しておいた恒温槽を自然放冷させながら, 所定の濃度に調整した試料から結晶が析出してくる温度を観測して求めた。尚, 温度はトルエン溶液中ではなく, 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, C39 で 0.03~0.05 K/min, K39 で 0.02~0.03 K/min 程度であった。

結果及び検討

1 合成

注)

1. けん化は, エタノール溶媒中, 水酸化カリウムを用いて行った。中和の為に 1 mol dm^{-3} 塩酸を加え, 未反応エステルはアセトニトリルからの再結晶で取り除き, 十分に真空乾燥後, 次の反応に用いた。
2. 特級塩化チオニルにキノリン(20%)を加え, 全ガラス製装置中にて, 油浴温度 100~120℃にて蒸留し, 無色透明な塩化チオニルを得た。
3. 特級ベンゼンに塩化カルシウムを入れて一晩放置してから蒸留し, 金属ナトリウム線を入れて, 水素が殆ど発生しなくなる程度まで脱水した。
4. 特級トリエチルアミンに水酸化ナトリウムを入れて蒸留した後, 金属ナトリウム線で脱水した。
5. 金属ナトリウム 1.7g をオクタノール 30ml に溶解させて, 100℃に保持しておく。
6. アルミナは 180℃エアバス中にて一晩放置し, 活性化したもの。

得られた K39 のGC純度は 99.8% , C39 は 100.0% であった。全過程に於ける収率は35% となり、高純度の生成物が比較的高収率で得られた。K39中の不純物はGCでの保持時間がK39 より著しく長く、同族体では無いと考えられる。C39 が GC純度 100.0% で得られたのは、出発原料の精製、蒸留操作及び除湿が完全であったことに帰着される。

この程度の鎖長のケトン及びn-アルカンも高純度試料が得られることが解った。しかしながら、酸塩化物の収率が 65% と低く、高見沢ら⁹⁾ による短鎖酸塩化物での収率が 80% 程度であったことを考えると、より長鎖のケトン、n-アルカンを合成する際に問題となるのは、酸塩化物を精製する際の減圧蒸留であると考えられる。

2 溶解度曲線

得られた溶解度曲線を Fig.1 に示す。同一温度にて K39(●)は C39(○)の約2倍溶け込んでおり、両者の交点は存在しない。Van't Hoff の式から溶解熱(吸熱反応)は、K39で 88.7 ± 1.3 kJ/mol , C39で 107.2 ± 4.1 kJ/mol と求まった。

K39 , C39 の混合物のトルエン溶液から溶液結晶化を試みたところ、析出してきた結晶が固溶体であることを GC測定、熱測定及びX線測定により確認した。今後、結晶化モードの違いによる固溶状態への影響や固溶体の格子定数の変化等を詳細に調べる予定である。

結 論

ケテン二量化法により高純度 K39 及び C39 が高収率で得られた。高純度試料を得るためには出発原料の精製を行うことが重要である。

K39 及び C39 のトルエンに対する溶解度曲線を求めた。K39 は C39 の約2倍の溶解度を示した。溶解熱は K39 で 88.7 kJ/mol , C39 では 107.2 kJ/mol と求まった。

謝 辞

試料の合成及び精製は、九州大学工学部応用理学教室物理化学講座にて1995年に遂行したものである。実験上の有益な助言を頂いた塩川浩三助教授、並びに合成の指導をして頂いた占部美子助手に、また、原稿の校閲をして頂いた理学部海洋自然科学科の堀内敬三助教授に感謝を致します。

引用文献

- 1) J. C. Sauer. *J. Am. Chem. Soc.*, 69: 2444 (1947).
- 2) S. Piekarski. *J. Res. C.N.R.S.*, 40: 197 (1958).
- 3) 高見沢徹一郎・園田豊英・占部美子・九州大学総合理工学研究科報告, 10: 363 (1989).

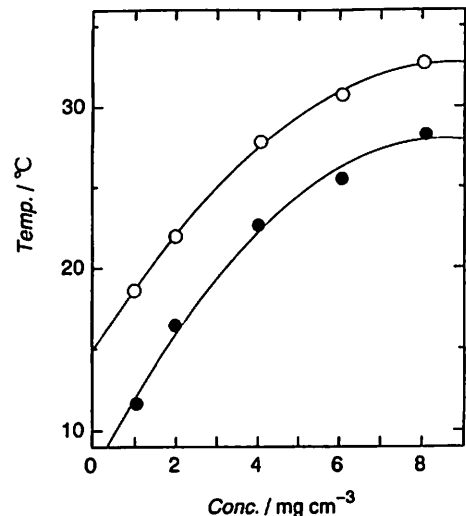


Fig.1 The solubility curves for K39(●) and C39(○) in toluene.