

ケテン二量体法による超高純度奇数 n-アルカンの合成と原料カルボン酸のクロマト分取精製

高見沢, 徹一郎
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

園田, 豊英
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

占部, 美子
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17741>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 10 (4), pp.363-369, 1989-03-31. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :



ケテン二量体法による超高純度奇数 n -アルカンの 合成と原料カルボン酸のクロマト分取精製

高見沢 徹一郎*・園田 豊 英**・占部 美子*

(昭和63年11月30日受理)

Synthesis of Ultra-pure Odd n -Alkanes by Ketene Dimerization Method and Preparative Purification of Carboxylic Acid as a Starting Material through Liquid Chromatography

Kanichiro TAKAMIZAWA, Toyohide SONODA and Yoshiko URABE

Detailed description of preparative synthetic method of ultra-pure odd n -alkanes is given. Both pentacosane and heptacosane were synthesized, respectively, from tridecanoic acid and tetradecanoic acid through ketene dimer. To obtain ultra-pure n -alkanes, the starting materials were purified as their esters through reverse liquid chromatography. Fractionation apparatus of the chromatography, suitable to preparative purpose, is described in some details. Gas chromatographic purities of the samples obtained were over 99.98%. Their phase transition behavior was examined by a heat-flux type DSC. Some effect of homologous impurities in the n -alkanes on the transition temperatures is reported.

1. 序 論

近年、純度の高い奇数 n -アルカン試料は融解前に幾つかの固相-固相転移を示すことが明らかにされて以来¹⁻³⁾, n -アルカン結晶の諸性質に関する研究が再び活発に行われるようになった。一般に、鎖状分子結晶の融解に伴う全エントロピー変化 ΔS_f は通常三つの項からの寄与、すなわち分子の位置と配向の無秩序化、 ΔS_{pos} と ΔS_{or} , および分子鎖形態の無秩序化 ΔS_{conf} から成るとされている。前二者は分子全体に関係し、後者は炭素-炭素の単結合周りの回転に起因するものである。低温固相転移の存在はこれら無秩序化の過程が段階的に進行することを示し、固相転移の研究から無秩序化現象の理解がより深められると期待される。新しく見いだされた固相転移では副格子構造は斜方晶のままであり⁴⁾, 炭素数44までの n -アルカンで観測される回転相転移⁴⁾とは異なる。後者の転移で斜方副格子構造は六方晶充填となり、顕著な分子鎖運動が回転相での特色となる。最近、この問題にも多く

の関心が集中し、実験的また数量物理的な研究が活発に行われている。 n -アルカン結晶中の、かような分子鎖運動に関する研究は線状高分子結晶、とくにポリエチレン結晶の性質についての理解を深めるため有効であろう。

低温固相転移に伴う乱れを対象とするとき、試料中の同族体不純物に十分注意しなければならない。鎖状分子化合物が層状結晶を形成する際、短鎖同族体は層境界近傍に空孔欠陥を、長鎖物は挿入型欠陥を与えるであろう。これらの欠陥は低温からの分子鎖熱運動の要因となり、結晶本来の熱運動とは区別して考察しなければならない。最近では、かなり高純度の試薬も市販されているが、必ずしも十分とは云えない。我々は結晶の性質の研究に用いる超高純度試料を自ら作製するのを方針とした。前報²⁾においてノナヘキサコンタンまでを Dixon らのブレースケトン法⁵⁾で合成し、融解挙動を調べた。なお、それまでの n -アルカン合成法の総括も行った²⁾。然しながら、得られた試料の純度はなお十分ではなく、かつ試料を得るのに高度の合成技術を必要とした。以来合成方法に検討を加え、比較的容易な合成経路により超高純度の奇数 n -アルカ

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士課程

ンを得る方法を確立したので、ここにその詳細を報告する。市販の高純度トリデカン酸を出発物質として得たペンタコサンには GPC 精製により消失する固相転移が出現した⁶⁾。GPC 分離効率が十分でないこと、また鎖長が長くなる程効率が低下することを考慮すると、合成原料である直鎖カルボン酸の段階で完全に精製する必要がある。そのための液体クロマト用分取装置の作製についても述べる。この装置により精製したカルボン酸を原料としてペンタコサン (C25 と略称)、およびヘプタコサン (C27) を合成した。高感度の熱流束型 DSC 装置を用いて、これら結晶の転移挙動を出来るだけ平衡に近い条件で測定した。超高純度の C25 結晶は B 相転移を示さないであろうとの前報の結論⁶⁾を確かめた。また、奇数 n -アルカン結晶の低温固相転移温度は同族体の混入による結晶欠陥に非常に敏感である例を示す。

2. 実 験

奇数 n -アルカンはカルボン酸塩化物のケテン二量体化反応を経て、対称ケトンを得、これを還元して得

る。原料カルボン酸中の同族体不純物の除去には、分取液体クロマト法を採用した。まず、自製の自動注入・分取装置について、ついで合成法について述べる。

2.1 分取液体クロマト

現在、ドコサン酸までのカルボン酸については純度 99% のものが市販されている。これらをほぼ完全に精製するには ODS 固定相と極性溶媒との組み合わせの逆相液体クロマト法によるのが最適と考えられた。液体クロマトの分離効率およびガス・クロマト法による純度検定には、脂肪酸そのままよりエステルの方が好都合であるので、メチル・エステルとして液体クロマト精製を行った。

2.1.1 液体クロマト用自動注入・分取装置

高純度の試料を分画精製して合成原料を得るためには、多数回の同一繰返し操作が必要であり、市販の自動試料注入および分取装置は適当でない。注入装置としては同じ溶液のみを取り扱うので、洗滌作業は不要である。分取に当たっては繰返し分画に適したように設計する必要がある。

Fig. 1 に HPLC 自動装置のブロック図を示す。通

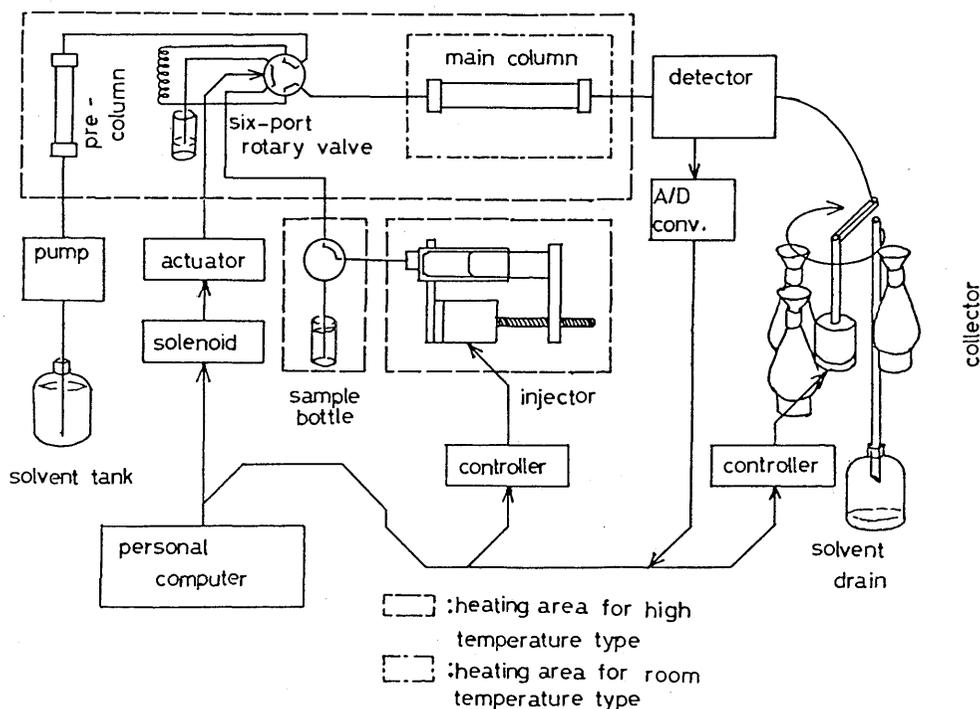


Fig. 1 Schematic diagram of preparative liquid chromatography. Automatic injection and repeated fraction-collection system.

常のように、ポンプ、プレカラム、試料注入部、カラム本体、検出部、及び分取部からなる。ポンプには島津製 LC-6A 送液ユニットを用いた。アセトニトリルを溶離極性溶媒とし、10%程度の溶液で分離操作を行う際に、ペンタデカン酸メチルまでの短鎖化合物は室温で十分溶解するが、それより長鎖のカルボン酸に対しては加熱する必要があった。従って、試料注入部以後の部分で常温型と高温型とした二台の装置を設置した。

試料注入部は試料溶液溜め、溶液供給装置、注入用六方バルブ及び操作用空気バルブからなる。後二者はレオダイン社のものである。試料溶液を溜めより供給装置の 20cc ルアーロック付き注射器に移し、切替バルブにより六方バルブに接続する。溶液供給装置のステッピング・モータでスクリューを回転、前進機構により注射器のピストンを一定距離移動させ、六方バルブのサンプル・ループに溶液を満たす。次の電気信号でその溶液をカラム中に注入する。高温型装置の六方バルブはカラム本体恒温槽中に、切替バルブと溶液溜めとは別の恒温槽中に納め、注射器部分は別途保

温した。高温では、注射器摺合わせより溶媒が蒸発しピストンの移動が困難となるのが問題点として残されている。

カラムには島津製作所製 Shim-Pack PREP-ODS を高温型では空気高温槽中におき、常温型ではカラム周りだけ一定温度に保ち得るようにした。

検出器として、常温型には島津製作所製紫外分光光度計検出器 SPD-6A を、高温型には東洋曹達工業製高感度示差屈折計 RI-8 (最高設定セル温度 50℃) を用いた。

分取部の設計に当たっては、繰返し連続運転に便利であり、また汚染を極力少なくするためバルブを使用しないで分取するように配慮した。検出器から導かれたテフロン・チューブを回転アームの孔に挿入し、回転軸をステッピング・モータで回転して次々に4ヶの容器に分取する。溶離ピークを前部、中心及び後部に分けて繰返し集める。それら以外の部分は溶媒溜めに集める。このような構成で一昼夜の連続運転が可能となった。

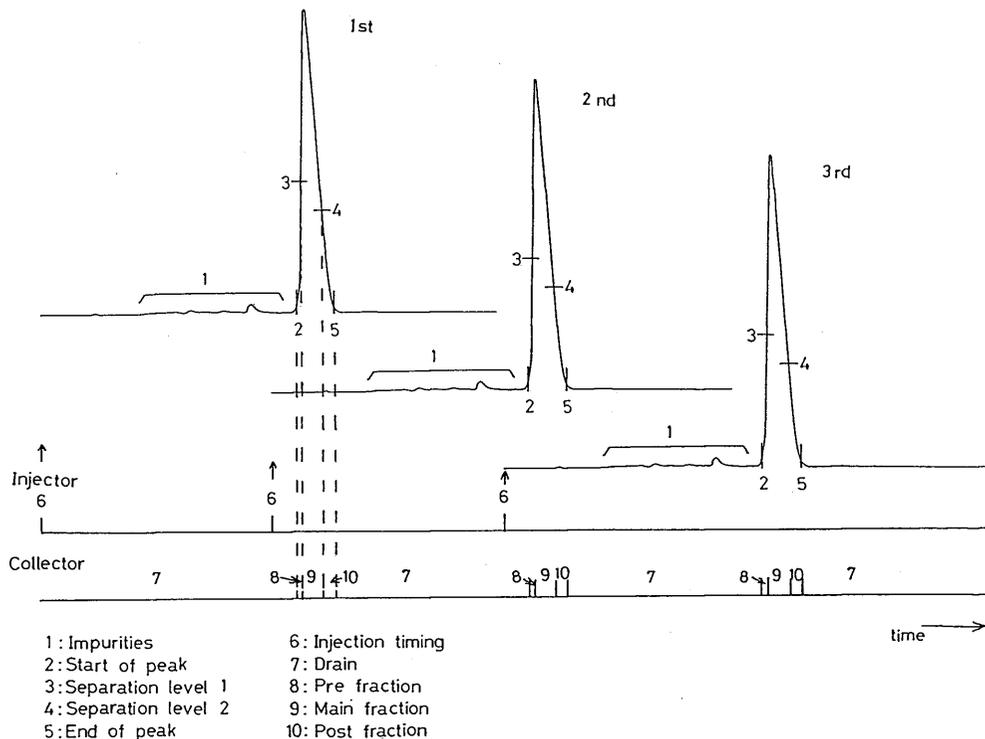


Fig. 2 Operational scheme of injection and fraction collection.

分取運転のコントロールはパソコンによった。

2.1.2 液体クロマト自動分取操作

原料であるカルボン酸に含まれる同族体不純物の炭素数の差が大きいものは、分子蒸留のように分離効率は低い、処理能力が大きいもので予め除去しておく、分取時間を短くできる。

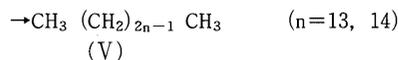
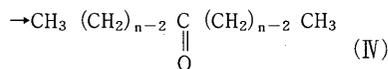
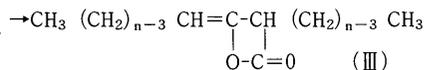
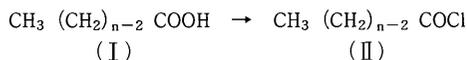
連続運転の方式を Fig. 2 に示す。第 1 回目の注入後、その溶離ピークが現れる前の適当な時刻に第 2 回の注入をおこない、分取時間の短縮をはかる。重なった分離によって主成分に同族体不純物が混入しない適当な時刻を見出して置く。現在迄の実験結果では主ピークの保持時間は一定であったので、注入時刻より直ちにピーク検知を始める。1 秒ごとに検出器から送られて来る信号レベルの変化が或るしきい値を越えた時ピークと判断する。また、このレベルを当該ピークのベースとする。これによりベース・ラインの穏やかな変動は分取の状況に影響しない。なお、前後の区分の分取レベルは、試料純度等に応じてプログラムにより変え得る。

トリデカン酸メチル及びテトラデカン酸メチルはアセトニトリルを溶離液とし、流速 2.8ml/min で 10% 溶液 0.7ml を 1 回毎に注入すると条件で分取を行った。なお、カラム温度は 40℃ とした。1 日当たり約 1.4g の純度 99.99% の精製試料を得た。

試料純度の決定には島津製作所製ガス・クロマトグラフ GC-4B (OV-17 パックド・カラム) または GC-14A (CBP1 キャピラリー・カラム) を使用した。

2.2 奇数 n-アルカンの合成

前報²⁾で総括した鎖延長反応以外に、Sauer⁷⁾によるカルボン酸塩化物からアルキルケテン二量体への縮合反応が挙げられる。この反応は反応機構上の興味から数多くの報告があるが、物性測定試料用としての適用例はなかった。この延長反応は操作が比較的簡単であり、収率も約 70% と良好である^{8,9)}。低級カルボン酸の場合反応はかなり激しいが、鎖長が長くなると反応は穏やかであり、収率もよい。ジカルボン酸から分子量 2700 のジカルボン酸を得たとの報告¹⁰⁾、また Zantour らによるジメトキシ-1, 45-オキソ-23-テトラコンタンの合成報告¹¹⁾もあり、長鎖長アルカンを得るのに有望な合成方法と考えられる。採用した反応のスキームを次に示す。



二量化反応及びβラク톤の加水分解操作に関しては文献¹¹⁾が参考となる。両過程では同族体を与える副反応はないと考えられるが、短鎖同族体を生ずる可能性としては酸化反応における酸化が挙げられる。この点に特に留意した。以下、ヘプタコサンの合成例について述べる。

塩化テトラデカノイル (II) 液体クロマト法で精製したテトラデカン酸メチルを常法により加水分解し、酸とした。テトラデカン酸 (I) 5.0g (0.022mol)、蒸留精製した塩化チオニル 6ml (0.080mol) 及び乾燥ベンゼン 25ml を 60℃ で約 4 時間攪拌反応した。過剰の塩化チオニルをベンゼンとともに留去した後減圧蒸留により塩化テトラデカノイル 4.7g (0.019mol) を得た。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。bp. 95~100℃/1 mmHg. 収率 87%。ドデシルケテン二量体から 14-ヘプタコサノン (IV) 氷冷下、塩化テトラデカノイル 4.6g (0.018mol)、乾燥ジエチルエーテル 50ml に、トリエチルアミン 4.93g (0.02mol) のジエチルエーテル溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後室温で一昼夜攪拌した。トリエチルアミン塩酸塩を濾別洗滌し、ジエチルエーテルを留去し、生成物を得た。これは IR のβラク톤結合バンドから二量体 (III) を含み、さらに GC 分析より一部その加水分解物であるケトンも存在するのが確認された。この混合物に無水メチルアルコール 20ml を加え 1 時間還流後さらにメチルアルコール 20ml および水酸化カリウム 5g を加え 1 時間還流した。空冷後中和し、白色結晶を得た。シクロヘキサン-ベンゼンを溶離液とし 50℃ でアルミナカラムで精製し、14-ヘプタコサノン 2.2g (0.0057 mol) を得た。収率 68% mp. 78.5℃ (文献値 78~79℃) GC 純度 99.99%

分析値 C : 81.78% H : 13.73%

計算値 C : 82.16% H : 13.79%

ヘプタコサン (V) 14-ヘプタコサン 2.2g (0.0057mol) とトリエチレングリコール 20ml、抱水

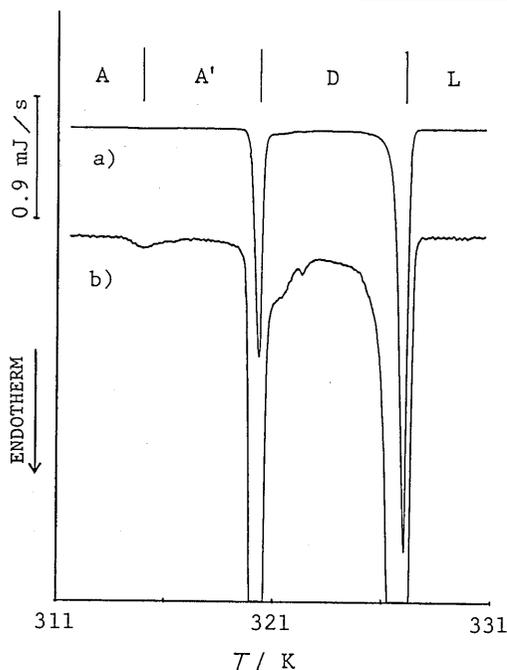


Fig. 3 DSC curves of pentacosane. sample size 1.00mg; heating rate 0.5K/min; crystallized in bulk at a rate of 6K/h.
a) normal drawing and b) enlarged drawing.

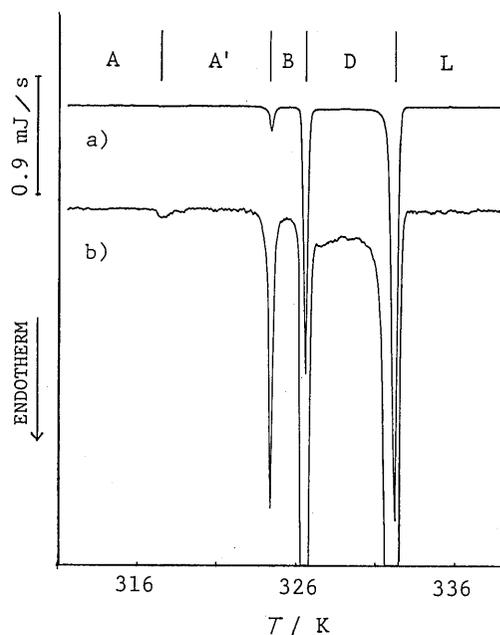


Fig. 4 DSC curves of heptacosane. sample size 1.00mg; heating rate 0.5K/min; crystallized in bulk at a rate of 6K/h.
a) normal drawing and b) enlarged drawing.

Table 1 Thermodynamic quantities of phase transitions of pentacosane and heptacosane.

n-Alkanes		Transition temperature (K)		
C25	314.4/A-A'*		320.5/A'-D	326.8/D-L
C27	316.9/A-A'	324.4/A'-B	326.5/B-D	332.0/D-L
		Transition enthalpy (kJ · mol ⁻¹)		
C25	0.4/A-A'		26.5/A'-D	59.6/D-L
C27	0.2/A-A'	2.9/A'-B	28.8/B-D	65.8/D-L
		Transition entropy (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)		
C25	1 /A-A'		83 /A'-D	182 /D-L
C27	1 /A-A'	9 /A'-B	88 /B-D	198 /D-L

* A-A' はピーク温度, それ以外は立ち上り温度

ヒドラジン 20ml および水酸化カリウム 2g を 200ml 二口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替え約 10℃/h の昇温速度で 196℃ まで油浴温度を上げ, 16時間攪拌反応させた。反応終了後放冷し, ワックス状に析出した白色結晶をピーカーに移し, 中

和するまで洗滌, 濾別後乾燥し粗ヘプタコサン 1.97 g (0.0052mol) を得た。その試料を熱濃硫酸で, 処理温度を最高 118℃ まで逐次上げ処理した。最後にヘキサン試料溶液をアルミナカラムに通して精製ヘプタコサン 1.7 g (0.0045mol) を得た。GC (キャピラリー法) 純度 99.98% mp. 58.8℃ 収率 86%

分析値 C : 84.77% H : 14.77%

計算値 C : 85.18% H : 14.82%

ペンタコサン LC 精製トリデカン酸を上述の反応過程とほとんど同様な手順でペンタコサンを合成した。

mp. 53.6°C GC 純度 (キャピラリー法) 99.99% 収率 30% (トリデカン酸基準)

2.3 熱測定

2.3.1 示差熱測定

理学電機製高感度示差走査熱量計 DSC8240 を制御・記録装置 TAS100 と組合わせて使用した。本 DSC は熱流束型であるので、低走査速度での測定に適している。標準昇温速度として 0.5K/min を採用した。熱量校正には Ga 及び In を使用した。温度校正は In 及び当該アルカンの平衡条件下で決定した融点 (次項参照) を使用した。示差及び温度信号をそれぞれ 1024 点ずつメモリーし、データ処理を行った。なお、ベースラインは 2 次曲線として整理した。

2.3.2 毛細管式融点測定

Francis らの方法¹²⁾ に準拠して作製した毛細管式融点測定装置で平衡融点を決定した。外径 1.2, 内径 1.0mm ϕ の毛細管に試料をつめ、融点近傍で昇温を 0.03K/min 程度に制御し、結晶消失温度を観測した。なお、1/10K 目盛りの校正済み標準温度計を使用し、露出部は補正しないで済むよう保温した。

3. 結果及び検討

Fig. 3 および **4** に C25, C27 の DSC 曲線を示す。

各試料とも 6K/h の冷却速度で塊状結晶化し、重量は約 1 mg である。C25 では室温安定の斜方晶 A から回転相 H に直接移転するのは明瞭である。C25 について B 相転移が存在するとの報告^{3,13)} は試料の同族体不純物効果によると結論できる。一方、C27 になると初めて単斜晶 B を経由して回転相に到る。なお、拡大記録 (曲線 b) すると、C25, C27 それぞれに 314 と、317K とに小さな転移ピークが存在するのが認められる。熱補償型の DSC では試料量を増し、昇温速度を大きくして初めて識別されたが⁹⁾、熱流束型では少量試料で低走査速度でも十分検出された。変化の本質は不明であるが、動的な効果でないのは確かであろう。一応、A' 相と命名する。

Table 1 に C25 及び C27 の転移温度、エンタルピー及びエントロピーを与える。固相転移温度は DSC ピーク立ち上がり温度 (ピーク前端勾配と基線との交

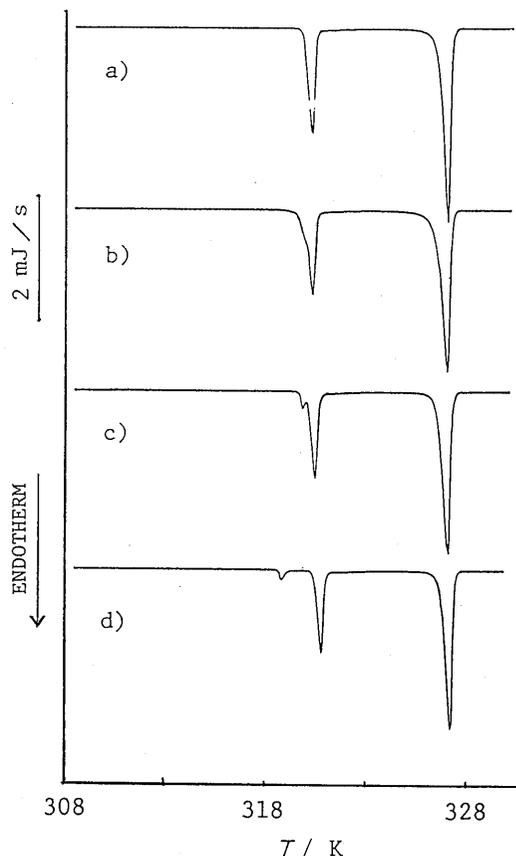


Fig. 5 DSC transition behavior of pentacosane + small amount of hexacosane. a) pure C25 and addition of C26 of b) 0.2, c) 0.4 and d) 0.8mol% to C25.

点温度) をとった。

超高純度 *n*-アルカン結晶の転移挙動に及ぼす同族体混入の効果を以下に示す。C25 に炭素数の 1 つ長いヘキサコサン (C26) を加えた試料の拡大 DSC 曲線を **Fig. 5** に描く。0.2mol% の混入で既に回転相転移ピークの立ち上がり部分に膨らみが観察される。0.4mol% C26 混合物では回転相への転移ピークの立ち上がり部分に小ピークが現れ、0.8mol% となると完全に独立した転移ピークとなる。この新しい相は B 相と帰属できよう。同族体の混入による新相の出現は相の特性を考察するに際し、適切な手掛かりを与えるであろう。

C27 について混入同族体の鎖長が転移挙動に及ぼす効果を **Fig. 6** に、またそれらの拡大表示を **Fig. 7** に

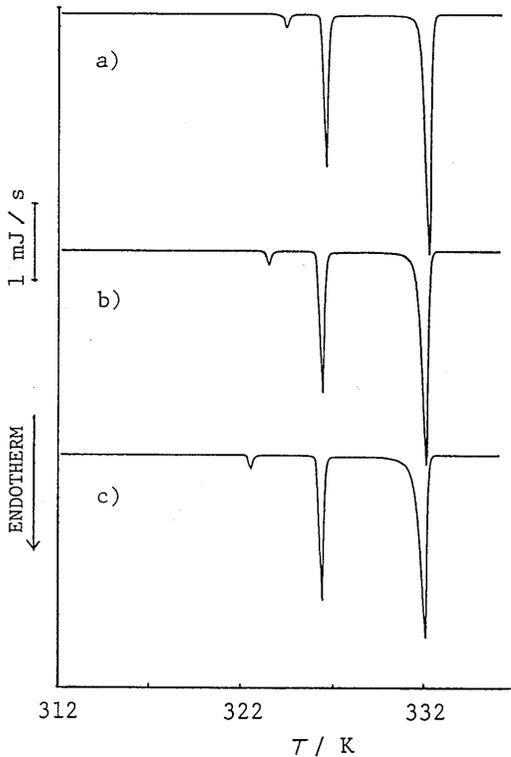


Fig. 6 Effect of small amounts of homologues in heptacosane on their DSC transition behavior. a) pure C27, b) 0.5mol% C26 and 0.5mol% C28.

示す。0.5mol% の混入では融点及び回転相転移温度には殆ど影響を与えないが、B相転移温度への影響は著しい。層状結晶を与える鎖状分子では、短鎖同族体は空孔欠陥を、長鎖同族体はメチル末端面に挿入型の欠陥を生ずるであろう。後者の方がエネルギー的に不安定であるので、より著しい転移温度低下を与えたと解釈される。B相転移では副格子は斜方晶のままであるので、分子鎖末端領域での欠陥が顕著に現れると考えられる。拡大表示にみられるように、A-A'転移は0.5mol% の同族体の存在により殆ど観測出来ないようになる。

以上のように、超高純度 (99.98%以上) の奇数 n -アルカンを合成する経路を確立した。 n -アルカンの固相転移を調べるに当たっては十分に純度の効果を考慮しておかねばならない。

本研究は一部文部省科学研究費総合 (A) 61303012 の援助により行われた。

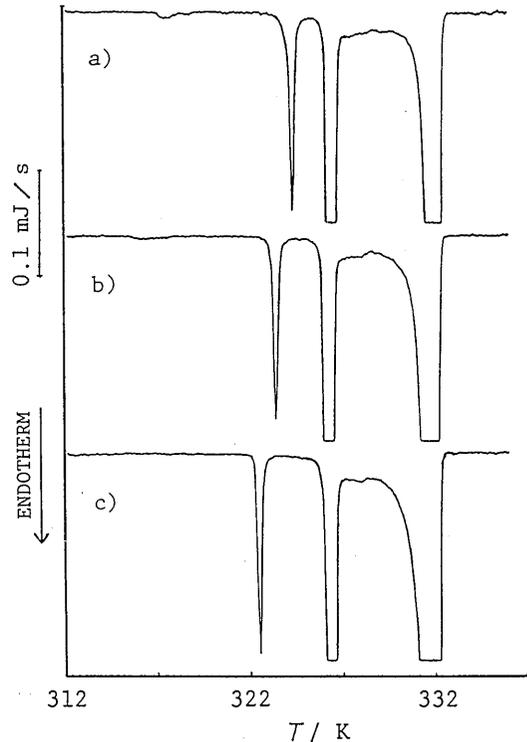


Fig. 7 Enlarged drawings of the DSC curves in Fig. 6.

文 献

- 1) W. Piesczek, G. R. Strobl, and K. Malzahn, *Acta Crystallogr. B*, **30**, 1278 (1974).
- 2) K. Takamizawa, Y. Ogawa and T. Oyama, *Polym. J.*, **14**, 441 (1982).
- 3) R. G. Snyder, M. Maroncelli, S. P. Qi and H. L. Strauss, *Science*, **214**, 188 (1981); M. Maroncelli, S. P. Qi, H. L. Strauss and R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6237 (1982).
- 4) M. G. Broadhurst, *J. Res. Natl. bur. Stand.*, **66A**, 241 (1962).
- 5) R. R. Reinhard and J. A. Dixon, *J. Org. Chem.*, **30**, 1450 (1965).
- 6) K. Takamizawa, Y. Nagao and Y. Urabe, *Polym. J.*, **19**, 981 (1987).
- 7) J. C. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2444 (1947).
- 8) A. T. Blomquist, J. R. Johnson, L. I. Diuguid, J. K. Shillington and R. D. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4203 (1952).
- 9) S. Piekarski, *J. Res. C. N. R. S.*, **40**, 197 (1958).
- 10) A. H. Frazer and J. Shivers, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5595 (1955).
- 11) H. Zantour, A. Pousse and M. Brini, *Bull. soc. chim. France*, **1972**, 4715.
- 12) F. Francis and F. J. E. Collins, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 137.
- 13) J. Doucet, I. Denicola, A. Craievich and A. Collet, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5125 (1981).