

微量DTA, DSCの有機合成への応用

安西弘行*, 小沢丈夫**

1. まえがき

熱測定討論会が初めて開催された1965年頃に、示差熱分析(DTA)に著しい変化が見られた。それは微量化であり¹⁾、それまで数百mg以上の試料が使われていたのに対し、数mgで測定できる微量示差熱分析装置が作られ始めた。同じ頃、同様に微量試料の測定が可能な示差走査熱量測定(DSC)装置が市販され始めた。筆者の一人、小沢もこの時期に微量示差熱分析装置を試作し、その性能を確かめた²⁾。この手作りの装置は、有機合成研究者のもう一人の筆者、安西に渡され、以後、有機超伝導化合物の研究や有機電子材料の研究に活用された^{3~8)}。その経験から、従来の水銀温度計と毛細管と硫酸浴あるいはオイルバスによる融点測定と異なるいくつかの有用性が見出された。

この講座は、このような経験を中心に、微量示差熱分析と示差走査熱量測定の有機合成への応用について解説する。これらの技法を初めて知る読者もあると考えられるから、初めに技法の原理を簡単に説明する。その理解の上に、有機合成における応用を、事例によって解説し、これらの技法で初めて得られる知見を示す。さらに、純度決定への応用もできるから、これについても述べることにする。

2. DTA, DSCの原理

物質の融解や転移は、大きな潜熱を吸収し、一定温度で起きることはよく知られている。このような転移や融解を測定しようとする試料と測定温度領域で転移・融解を示さない物質(例:流動パラフィン、 α アルミナ、これを基準物質と言う)とを、炉内に対称的に置き、定速で温度上昇させると、初めは両者は同じような温度上昇を示し、その温度差は僅かであるが、試料の転移や融解が

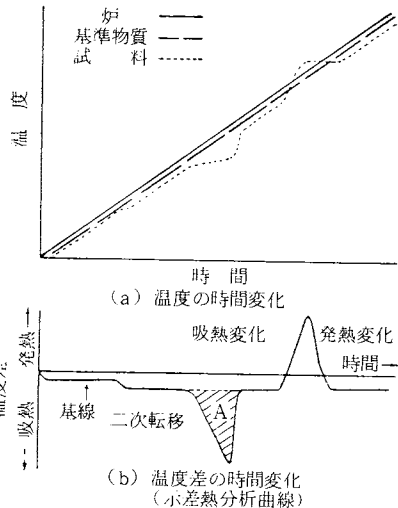


図1 示差熱分析の原理

起きると、試料の温度上昇が遅れ、温度差が増大する。その様子を示したのが、図1である。転移や融解が終了した時点では、熱源と試料との温度差が増大しているから、熱の伝達も大きく、試料の温度は基準物質の温度に急速に近づく。こうして、温度差はピーク状の変化を示す。

冷却時でも同様な測定ができ、転移や結晶化は、潜熱の放出による逆方向のピーク状温度差として検出される。加熱過程での分解のような発熱反応も、同じように逆方向のピークとなる。以上がDTAの原理である。したがって、DTA装置の基本的な構成は、図2のようになる。ここで、温度制御装置はなくてもよく、単に電圧調整器により、温度が滑らかに(定速でなくてもよい)上昇するようにしてもよい。また、記録計には、X-Yレコーダーあるいは2ペン記録計を用い、温度と温度差を記録する。温度は試料温度でも基準物質温度でもよい。

すでに、多くの市販の装置があるが、手作りの装置も十分利用できる。たとえば、筆者らの手作りの装置本体は、図3のようなものである。黄銅丸棒を図のように切削加工し、シース電熱線を巻き、ガラス布テープで保温して炉とした。試料容器は、アルミニウム製で、金型で図のような容器をプレス加工してつくり、ふたをして上部をかきつけて用いる。熱電対接点部分を輪にし、この中

* 電子技術総合研究所材料部材料物性研究室: 茨城県桜村梅園1-1-4 〒305

** 電子技術総合研究所エネルギーシステム部エネルギー貯蔵研究室: 茨城県桜村梅園1-1-4 〒305

Hiroyuki Anzai, and Takeo Ozawa: Electro-technical Laboratory, 1-1-4 Umezono, Sakuramura, Ibaraki, 305 Japan

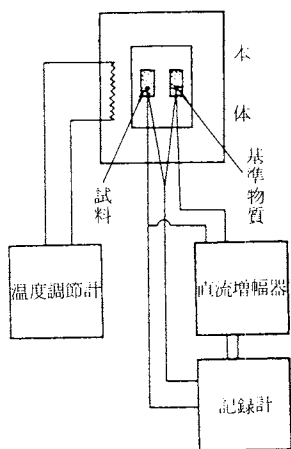


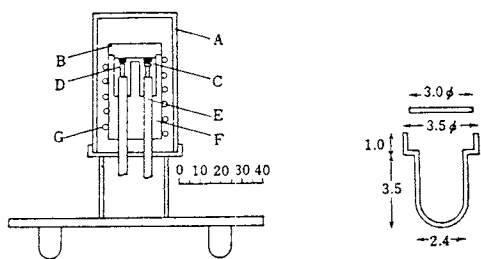
図2 示差熱分析装置のブロック図

に試料容器を挿入し、炉内に保持する。本体部全体は、ガラス鐘をかぶせ、風などによる外からの熱的攪乱がないようにした。次の実験のため、本体部分を急いで冷すときには、小型ヘアドライヤーを用いている。また、低温からの測定のためには、通常のふたの代わりに、冷媒容器つきのふたを用いて予冷している。

この他、市販されている微量DTAあるいはDSC用の直径数mmのアルミニウム製浅皿状容器をそのまま用いた手作りの装置もつくることできる。たとえば、熱電対素材の薄板を、ダンベル状に切り、試料容器と基準物質容器との支持台とすると共に、温度差測定用熱電対としても利用するなど、さまざまな装置が試作できる⁹⁾。図2でも明らかのように、微小な温度差を記録するため、一般には直流増幅器が必要となるが、フルスケールが1℃の温度差に対応する程度の増幅を行えばよい。この点からも高感度のアルメル・クロメルもしくはプラチネル熱電対が便利である*1。熱電対は劣化するので、時折り交換する必要がある。

次に、DSCの原理を説明しよう。DTAと同じように、試料と基準物質とを炉内に対称的に置き、定速昇降温させるが、このとき、試料と基準物質とを別個に加熱するヒーターが、それぞれに設けられている(図4参照)。このヒーターへの電力供給量を

*1 アルメル・クロメル熱電対もプラチネル熱電対も、熱起電力が温度とほぼ直線関係にあり、40μVがほぼ1℃に対応する。したがって、4mVが100℃に対応するから、熱起電力から温度を概算するのが容易である。



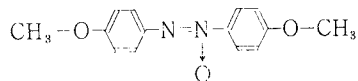
(a) 装置本体 (b) 試料容器
A: シールドケース, B: 金属ブロックのふた, C: 基準物質側熱電対, D: 試料側熱電対, E: 熱電対導管, F: 金属ブロック, G: シースニクロム線

図3 微量示差熱分析装置の一例(図中単位: mm)

制御して、試料と基準物質との温度差が常に零となるようにする。両者への供給電力量の差は、両者の熱容量の差に対応する。供給電力量の差は、DTAの場合と同様、試料の転移、融解、反応のときピーク状に増大し、これらの現象が検出される。このように、DTAとDSCとでは、制御や記録の内容が異なるが、機能的にはほぼ同様である。

3. 転移、融解の挙動と精製による変化

初めの例は、液晶状態となる物質、4,4'-ジメトキシアゾキシベンゼン、



の測定結果である(図5)。熱電対の熱起電力をそのままX-Yレコーダーの横軸に記録しているチャートを示した。したがって、横軸は温度をアルメル・クロメル熱電対の熱起電力 E_t としてmV単位で示してある。たて軸は

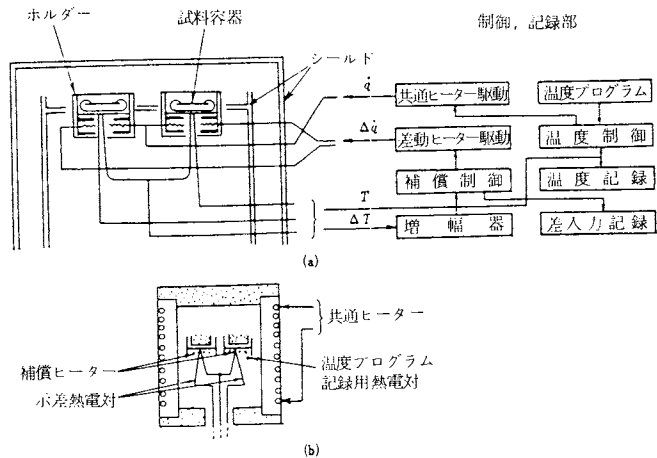


図4 DSC装置の概念図

(a) 内部加熱型, (b) 外部加熱型

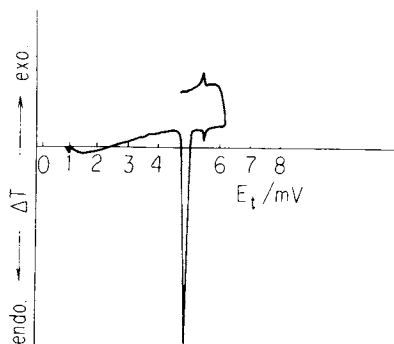
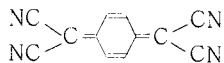


図5 4,4'-ジメトキシアゾキシベンゼンのDTA曲線

温度差 ΔT であり、吸熱を下向きに、発熱を上向きに示す慣例に従って表示している(慣例確立前の一部の古いチャートは逆向きになっている)。

模式的に図1に示したように、潜熱の吸収を伴う転移と融解が、ピーク状の温度差の変化として観察されている。低温側の大きなピークは、結晶から液晶への転移であり、高温側の小さなピークは、液晶から等方性液体への融解である。ピークの大きさ(図1(b)のA)は、大略、潜熱の大きさに対応する。この測定では、等方性液体となった後、冷却して等方性液体から液晶への変化が、上向きの小さな発熱ピークとして観測されている。従来の毛細管につめ硫酸浴や油浴中で目視する方法では、このような転移は観察されない。DTAやDSCを用いるときの第一の利点はここにある。さらに、潜熱の大きさから、未知試料が極性が無極性かのおよその判定ができ、たとえば、再結晶のための溶媒の適否を判断できる。

次に、精製過程を観測した例を示そう。試料は市販のテトラシアノキノジメタン(TCNQ)。



これはアセトニトリルを溶媒として再結晶されるが、再結晶後乾燥した試料のDTA曲線がFig.6の曲線aである。大きな鋭い吸熱ピークが記録されているが、その低温側に幅広い発熱ピークが見出される。この理由は不明であるが、試料をベンゼンで洗うとこのピークは消失する。その結果は、曲線bおよびcに示されている。曲線bではまだ僅かに小さな発熱ピークが見られる。

曲線bの試料をさらにベンゼンで洗うと、曲線cになり、発熱ピークが消失する。しかし、残留ベンゼンの蒸発の吸熱ピークが、その沸点付近に観測され、乾燥が不十分であることが示された。この試料を十分に乾燥したのが、曲線dである。試料の融解だけが観測される。こうして精製したTCNQは、テトラチアフルвален(TTF)

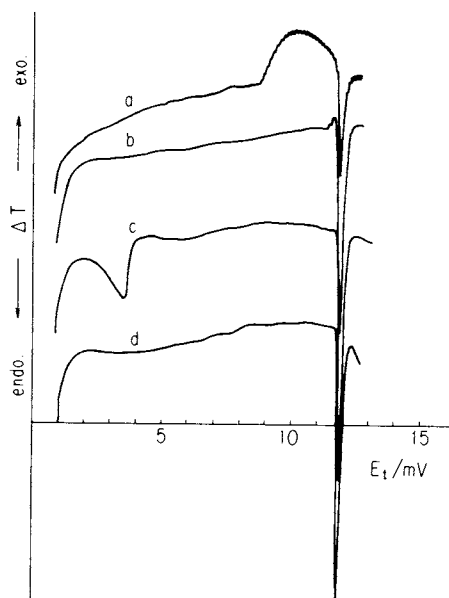
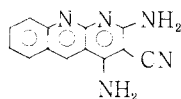


図6 テトラシアノキノジメタンのDTA曲線

と共に、TTF・TCNQの大きな結晶をつくるのに供せられた⁷⁾。この大きな結晶を用いて、電気伝導率の大きな異方性が測定され、さらに、一次元金属のパイエルズ転移が観測された⁸⁾。

精製過程でのDTA曲線の変化は、このように、精製を行う上で一つの目安を与えるが、図7は別のタイプの例である。これは、次の物質、2,4-ジアミノ-*p*-シアノベンズ(b)[1.8]ナフチリジン、



の酢酸から再結晶した試料である。DTA曲線aは再結晶後の試料である。この試料を炭酸ナトリウムの水溶液で洗うと、曲線bとなり、吸熱ピークは消失する。これは、再結晶直後の試料では、上記化学式のアミノ基と核のNに酢酸が結合しており、その解離に対応して吸熱ピ

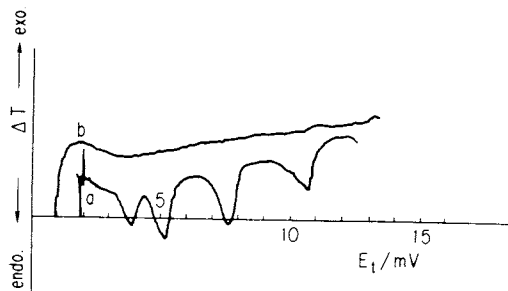


図7 2,4-ジアミノ-*p*-シアノベンズ(b)[1.8]ナフチリジンのDTA曲線

ークが現われたものと考えられる。炭酸ナトリウムによる洗浄が不十分であれば、これらのピークは消失しない。

以上の例で明らかなように、従来の目視による方法と異なり、DTA、DSCによる融点測定法は、単に融点の測定にとどまらず、転移の存在を検出でき、不純物などの影響を見ることにより、精製過程を逐一チェックできる利点をもっている。

4. 純度の測定

精製過程でのピークの出現と消失は、きわめて重要な知見を与えるが、試料自身の融解のピークの形も、その純度に関する重要な知見を与える。目視による方法でも、融解が一定の温度で起こるか、広い温度域にわたって起こるかを観察するが、DTA、DSCでは、これがピークの形、とくに立上り部分のピークの形となって表われる。これは、不純物による融点降下によるためである。

初めにアントラセンの例を示そう²⁾。図8はアントラセンの精製の各段階を追って試料を採取し、そのDTA測定を行った結果である。曲線aは精製前の試料、bはこれをクロマトグラフで精製したもの、cはさらに帯域融解により精製したもの、dはもう一回帯域融解により精製したものである。曲線aからdに行くにつれ、純度が上がり、ピークの温度が高くなるばかりでなく、立上りが鋭くなっている。これに対し、eはcの帯域融解のときの試料管の最上部より得たものであり、dより純度が低いことは、立上り部分の形からもわかる。fは同様に帯域融解の試料管の最低部より得たもので、不純物が集められたため、aよりも純度が悪い。

このように、ピークの温度および立上り部分の鋭さか

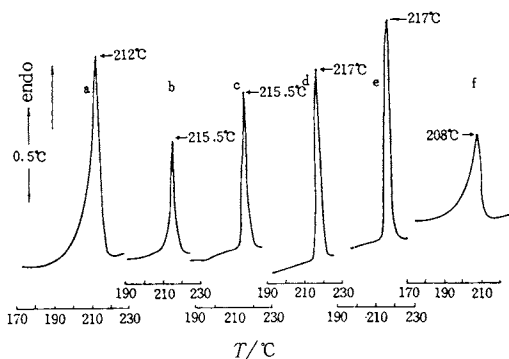


図8 アントラセンの純度と示差熱分析曲線

a, 精製前の試料; b, aをクロマトグラフで精製したもの; c, bを帯域精製したもの; d, cをさらにもう1回帯域精製したもの; e, 2回目の帯域精製の試料管の最上部より採取したもの(dよりピークの立上りが鈍い); f, 1回目の帯域精製の試料管の底より採取したもの。試料量はaを除き、いずれも1~2mgであり、昇温速度は約50°C/minである⁷⁾。

ら、定性的に純度をみることができ、相互比較ができる。しかし、このようなピーク形状の変化は、不純物と主成分が、融解時に相互作用することに原因がある。場合によっては、必ずしもこのような立上り部分の曲線形状の変化が見られない場合もある。筆者らの経験した例を示すと、図9である。これは2,3-ビス(プロモメチル)ナフタレンである。曲線aの試料とこれをクロロホルムから2回再結晶させた曲線bの試料とを比較すると、曲線aでは主成分の融解ピーク(図中のII)の他に、不純物によるピークIが観察されるが、ピークIIの立上りはいずれも鋭い。したがって、融解ピークIIの立上りの形だけでは、a, bいずれが純度が高いかきめにくい。

しかし、一般には不純物と主成分との相互作用がある。さらに、固溶体を形成せず、融解液体中に不純物が溶解すれば、ファントホフの式が適用でき、ピークの形は定量的な純度決定に利用することができる。これを行うためには、DSC曲線やDTA曲線の性質についてやや立ち入った理解が必要である。このため、定速昇温で得られた二つの実例を下に示そう。

第一の例は、純度99.999%の半導体用Inの試料量を変えてDSC測定を行った場合である。結果は図10に示されている¹¹⁾。たて軸は、試料への供給熱量 q である。図8の最も純度の高いアントラセンについても試料量を変えて、手作りのDTA装置²⁾で測定すると、図11のような結果となる。いずれの結果も、立上りの勾配は試料量によらない。したがって、得られるDTA曲線あるいはDSC曲線は、相似三角形になる。しかも、この勾配は、測定装置が同一であれば、試料の種類によっても、あまり変化しない。

第二の例は、やはり高純度のInを用いて得られた¹⁰⁾。この例では、試料容器とそのホルダーとの熱接触を変えている。図12の曲線aは試料容器とホルダーの間にシ

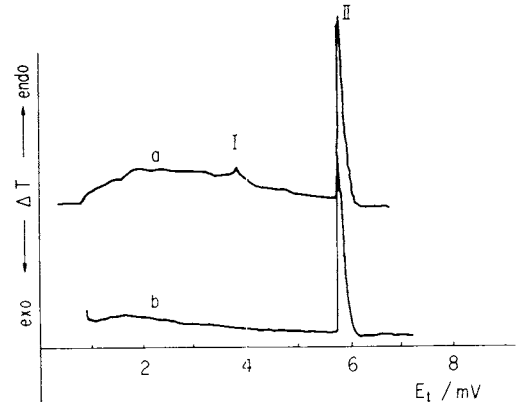


図9 2,3-ビス(プロモメチル)ナフタレンのDTA曲線

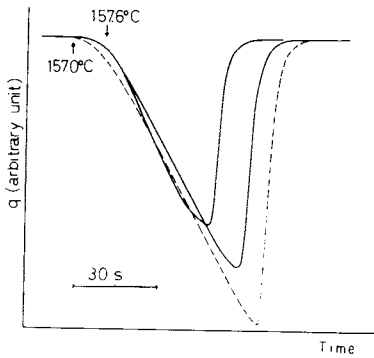


図10 高純度インジウムの試料量を変えたときのDSC曲線の変化

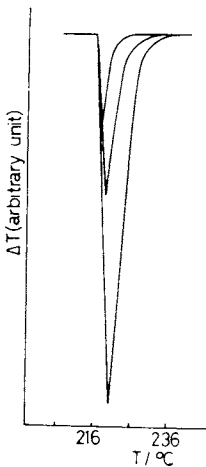


図11 高純度アントラセンの試料量をかえたときのDTA曲線の変化

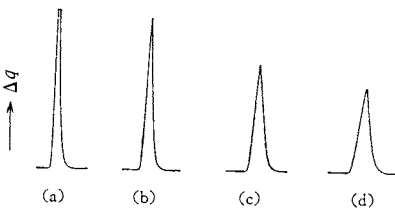


図12 高純度インジウムの融解に対するホルダー・試料容器間の熱抵抗の影響

リコーングリースが塗られ、熱接触が改善されている。bは通常の測定法によっているため、一部空気が介在している。c, dは融解状態のポリエチレンが、0.12mmと0.25mm挿入されている。ここから明らかなように、高純度試料の立ち上りの勾配をきめるのは、試料の種類や量ではなく、試料への熱伝達である。

これらの結果をどう解釈したらよいであろうか。それは、およそ次のように考えると理解できる。試料内に温

度分布がほとんどなく、高純度試料の融解開始から終了まで試料の温度は、その融点にほぼ一定に保たれる。一方、熱源側は定速で昇温している。このため、試料と熱源の温度差も定速で増大し、温度差に比例して熱伝達が行われる。したがって、ピーク前半の各点での試料温度はいずれも一定である。その温度を知るためには、高純度試料の立ち上りの勾配を用いて外挿した点の温度を求めなければならない。

具体例を示そう。図13の曲線aは高純度InのDSC曲線である。曲線bは純度99.9%のトリフェニルメタンのDSC曲線である。ここで、曲線bの頂点の温度は、ここから垂線をおろしたA点ではなく、曲線aと同じ勾配で描いた直線と空試料容器での基線との交点B点の温度である。それまでに融解した試料の量は、Aにおろした垂線より左側のピークの面積に比例する。この操作をピークの各点で行えば、温度Tと融解分率Fとの関係が求められる。両者の間には、次のような関係が成立つ。

$$T = T^{\circ} - \frac{RT^{\circ 2}(1-x)}{\Delta H} \cdot \frac{1}{F}$$

ここで、 T° 、 R 、 ΔH 、 x は、それぞれ、純粋な試料の融点、気体定数、融解熱、純度(モル分率)である。この関係を用いて、純度決定が可能である。IBMの研究所では、前述のTTF・TCNQなどの研究に、この方法による純度決定が適用されているという。

また、このことは、有機化学実験で分子量決定に使われるラスト法と同様に、この手法が分子量決定にも応用できる可能性があることを示唆しているが、報告例はない。図12からも明らかなように、この測定は試料容器の熱接触など実験上注意すべき点も多く、昇温過程での結果を上式のような定温での理論式に適用している点で限界もあるので、さらに詳しい解説等^{12,13)}を参照していただきたい。ここでは方法の概略の説明にとどめる。

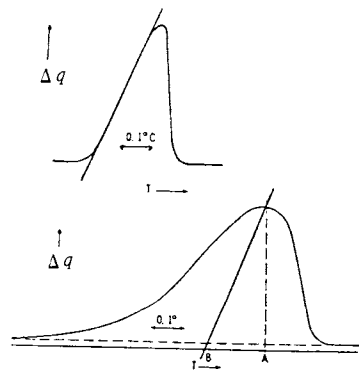
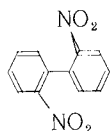


図13 熱抵抗に基づく試料温度の時間的遅れ
(a) 高純度インジウム、(b) トリフェニルメタン(99.9%)

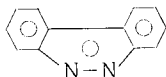
5. 反応生成物の観測

精製過程でのDTA曲線の変化の例から、DTAやDSCが混在する2種以上の物質を見分けるのに応用できることが明らかである。いわばガスクロマトグラフ的に、各成分ごとの融解(および転移)ピークを観測することである。これは反応生成物中の副生成物の存在とその量を見るのに応用できよう。ここでは、二つの実例を示そう。

図14は、2,2'-ジニトロフェニル、

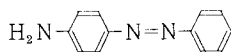


の亜鉛末と水酸化カリウムによる還元反応の後、主生成物のベンゾ[C]シンノリンジオキソドを除いた母液の濃縮物のDTA曲線である。ピークIは反応物、ピークII、IIIは副生成物で、それぞれ、ベンゾ[C]シンノリンモノオキソドとベンゾ[C]シンノリン、



であり、還元が高次の段階まで進行していることが示されている。ピークの大きさは、大略試料量に比例するから、反応条件や時間によるピークの消長により、最適条件のおよその目安をつけることもできよう。

第二の例は、p-アミノアゾベンゼンの過酸化水素による酸化生成物のDTA測定である。結果は図15に示した。低温側の小さなピークは、副生成物4-アミノアゾベンゼン、



であり、大きいピークが主生成物4,4'-ビス(フェニルア

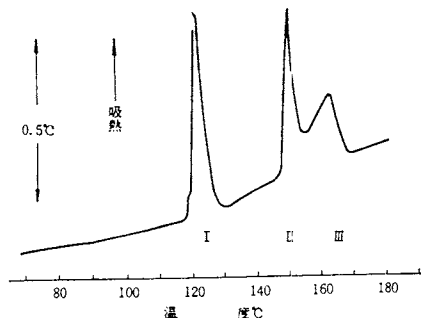


図14 2,2'-ジニトロフェニルの還元反応混合物の示差熱分析

1, 2,2'-ジニトロフェニル II, ベンゾ[C]シンノリンモノオキソド III, ベンゾ[C]シンノリン

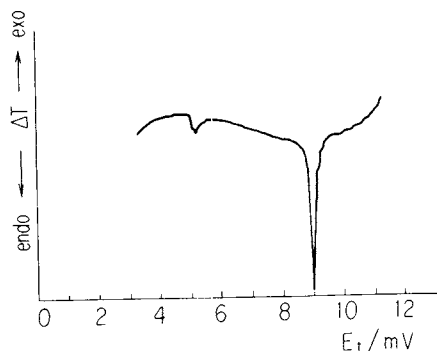
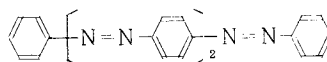


図15 p-アミノアゾベンゼンの酸化生成物のDTA曲線

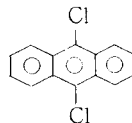
ゾ)アゾベンゼン、



である。

6. 多形の観察

DTAやDSCが微量試料で測定できることは、多形の観察にも便利である。9,10-ジクロロアントラセン、



の結晶を、偏光顕微鏡で観察すると、2種類の結晶が混在していることがわかる。各結晶共mg程度のきわめて小さい針状結晶であるが、これを偏光顕微鏡下で観察しながら選別した。その一方(α形と呼ばれる)のDSC測定を行った結果が、図16である。他方の結晶(β形と呼ばれる)のDSC曲線は、約485 Kを融点とする鋭い吸熱ピークを示すだけである。このことと対比して図16のDSC曲線を解釈すると、α形はβ形より不安定な結晶であり、約484 Kで融解すると共に、すぐにβ形に再結晶して安定な結晶となる。この安定なβ形が再び約485 Kで融解するとみることができる。このような観測は、微量DTA、DSCがmg程度の試料でも測定できることから初めて可能になったと言える。

7. まとめ

これまで、DTA、DSCの有機合成への応用例の中から、これらの技法の有機合成への応用可能性をみてきた。われわれの経験にはないが、この他にも、従来の目視法で行われていた2種の試料を混合して融解させ、同一であることを確認する混融による同定法が可能である。また、DTAやDSCはこれまででも有機反応、とくにその速

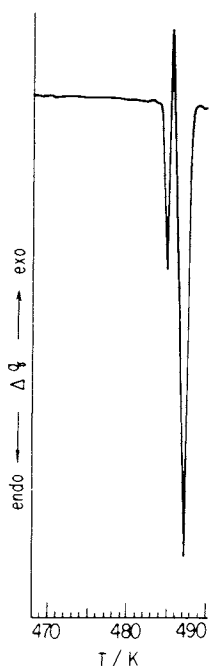


図 16 9,10-ジクロロアントラセン(α 形)のDSC曲線

度論的解析に応用されてきたから¹⁴⁾、合成反応に先立って、微量試料によるDTA, DSCを行い、その反応温度域と反応時間の目安を得るのに利用することも可能と思われる。

以上の観点から、水銀温度計、硫酸浴あるいはオイルバス、毛細管試料容器による従来の目視法とDTA, DSC法とを比較すると、次のようになる。

従来の目視法	DTA, DSC
○試料の充てんが困難	○試料の充てんが容易
○融解まで凝視する必要があり、目の疲労が大きい	○省力化でき、目の疲労がない
○融点の昇温速度依存性が大きい	○融点の昇温速度依存性が少ない
○融解の様子が目視できる	○融解の様子が目視できないが、その挙動が記録される
	○融解挙動が解析できる
	○純度決定に応用できる
	○分子量測定の可能性がある
	○融解以外の変化が観察できる
	○副成分の融解、転移も観察でき、その量を半定量的に推定できる
	○反応過程の解析に応用でき、速度論的解析も可能である
	○潜熱が少なくとも半定量的に測定でき、未知試料が極性が無極性が判定できる

このようにみえてくると、DTAまたはDSCを有機合成に応用することが、きわめて有益であることがわかる。われわれは、有機合成の各段階でDTA, DSCをもっと大幅に応用することを提案したい。そのためには、従来のDTA, DSCとは違い、有機合成実験者一人に一台ずつ設置できるような有機合成専用の簡便、安価、迅速なDTA, DSC装置が開発されることを期待したい。

この小文では、DTA, DSC技法の詳しい解説は行わなかったため、これらの技法につき、さらに詳しい解説を必要とする読者は、単行本^{1,9,10,12)}や解説^{16~18)}を参照されたい。

文 献

- 1) たとえば、小沢丈夫“熱・温度測定と示差熱分析”(関集三、藤代亮一編)、p.89、南江堂、東京(1967)
- 2) 小沢丈夫、日化誌 **88**, 532(1967)
- 3) T. Ishiguro, H. Sumi, S. Kagoshima, K. Kajimura, H. Anzai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **48**, 456(1980)
- 4) H. Anzai, *J. Crystal Growth* **47**, 733(1979)
- 5) 安西弘行、電総研彙報 **39**, 667(1975)
- 6) 安西弘行、齊藤省吾、応用物理 **45**, 808(1976)
- 7) H. Anzai, *J. Crystal Growth* **33**, 185(1976)
- 8) T. Moriya, 電総研彙報 **45**, 129(1981)
- 9) 小沢丈夫、“新実験化学講座2、基礎技術1、熱・圧力”(千原秀昭編)、p.87、丸善、東京(1977)
- 10) 三田 達、“新実験化学講座2、基礎技術1、熱・圧力”(千原秀昭編)、p.109
- 11) 小沢丈夫、熱測定 **4**, 45(1977)
- 12) 神戸博太郎編、“熱分析”講談社サイエンティフィック、東京(1975)
- 13) 篠田孝子、熱測定 **2**, 124(1975)
- 14) H. J. Borchartdt, F. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 41(1957)
- 15) 大坪義雄、熱測定 **1**, 107(1974)
- 16) 金綱久明、熱測定 **2**, 11(1975)
- 17) 中川英昭、市原祥次、熱測定 **7**, 11(1980)
- 18) 畠山立子、熱測定 **7**, 18(1980)