

かさ高い置換基を持つアルコールの分子形状と水素結合性会合体

(筑波大院数物) ○延平 恩, 山村泰久, 安塚周磨, 齋藤一弥

【序】水素結合は強い指向性をもつため、水素結合を形成する水酸基周辺のかさ高い置換基によって分子間水素結合が制限されることがある。分子が小さい水の場合は液相で分子間水素結合が網目状に広がっている。一方、Tricyclohexylmethanol (TCHM) はその立体障害のため、結晶中では水素結合二量体を形成しているが液相では会合体が解離し、単量体として存在している¹⁾。最近、置換基のかさ高さの程度が水と TCHM の中間である Dicyclohexylmethanol (DCHM) が液相で局所的な会合体構造をとることがわかった²⁾。DCHM は結晶中で水素結合が環状に形成された四量体構造をとるが、液相においてもこの閉じた四量体構造が一部保持される。

本研究では適度にかさ高い置換基を有するアルコールが液相において、DCHM と同様な閉じた会合体を取り得るのかを調べるため、液相中で閉じた会合体をとる化合物の探索を行った。対象としたのは、DCHM と同様に結晶中で閉じた四量体構造をとる 4 種のアルコール、3-ethyl-3-pentanol (3E3P), 1-phenyl-1-cyclohexanol (1P1C), 2-biphenylmethanol (2BPM), 1,1-diphenylethanol (DPE) である。さらに、直鎖のアルコールなど物性が既知のアルコールと物性の比較を行い、分子形状と液相における会合状態の関係を考察した。

【実験】4 種のアルコールについて熱容量, 誘電率, 赤外吸収スペクトルの測定を行った。室温で液体の 3E3P については市販の試料 (純度 99%) をそのまま測定に用い, 他は昇華法により精製を行った。熱容量は温度変調 DSC により冷却方向に測定を行った。測定には約 5–10 mg の試料を用い, 走査速度 5 K/min で測定した。誘電率は自作の誘電率測定装置を用い, 冷却方向で測定を行った。赤外吸収スペクトルは 150–370 K の温度範囲で測定を行った。

【結果】4 種のアルコールの熱容量を DCHM の熱容量とともに Fig. 1 に示す。液相の熱容量は一般的に下に凸の単調な温度依存性を示すが, 四種のアルコールはいずれも上に凸の温度依存性を示した。とくに 3E3P と 1P1C は液相で四量体構造をもつ DCHM と似た大きなこぶを示した。Fig. 2 には四種のアルコールのうち 3E3P と、液相で閉じた四量体

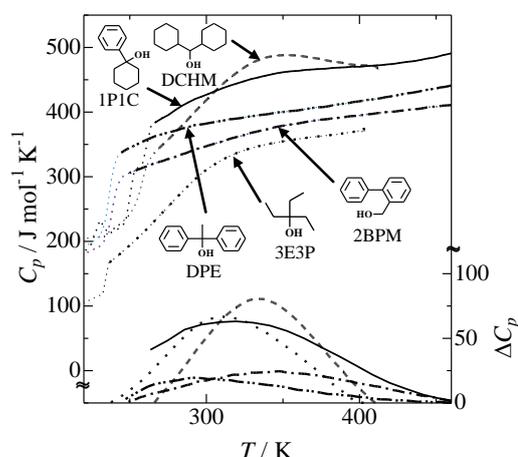


Fig. 1. 3E3P, 1P1C, 2BPM, DPE, DCHM の液相における熱容量と過剰熱容量

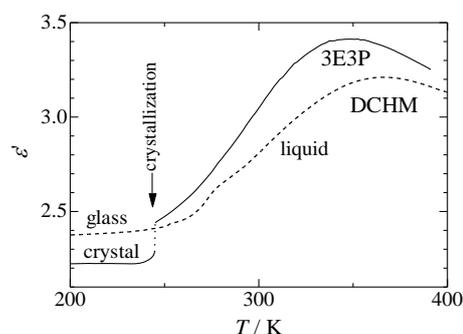


Fig. 2. 3E3P, DCHM の比誘電率

構造をもつ DCHM の液相の誘電率を示した。3E3P の誘電挙動は誘電率の絶対値が非常に小さい点や、液相の領域に極大を持つ点が DCHM とよく似ている。1P1C においても同様の誘電挙動が見られた。赤外吸収スペクトルの測定を行った結果、3E3P、1P1C は液相においても多くの水素結合が保持されていたことから、誘電率の絶対値が小さい理由として液相における閉じた会合体形成が考えられる。

【考察】3E3P について DCHM と同様のモデル²⁾を用いて液相における物性の挙動を再現することができた。さらにモデル解析の結果から、液相においても閉じた四量体が多く存在することがわかった。1P1C においても同様のモデルによる解析で液相に閉じた四量体形成が多く見られた。液相の熱容量にこぶが見られた他のアルコール (2BPM, DPE) についても液相における閉じた四量体が形成されると仮定し、液相の熱容量における熱異常の温度依存性のパラメーターと液相における閉じた会合体の形成しやすさを Fig. 3 にまとめた。DCHM や 3E3P, 1P1C のように置換基が柔軟で、立体配座の数が多い分子は顕著な熱異常を示しており、閉じた会合体を形成しやすいことが分かった。さらに、低級なアルコールほど熱異常のピーク温度が高い傾向が見られた (Fig. 3)。

分子構造の特性のうち立体障害を評価するため、空間充填モデル (CPK model) を用い分子を円錐³⁾ (Fig. 4) に近似し、その円錐角に基づいて整理すると、Fig. 5 のようになった。ここで円錐角は、各分子を構造最適化 (B3LYP/6-31G*) した分子構造に対して求めた。液相で単量体である TCHM の円錐角は、液相で閉じた四量体を形成する他のアルコールより大きいと言える。このことから、閉じた会合体を形成する分子にはかさ高さの程度に円錐角における角度の制限があることが考えられる。

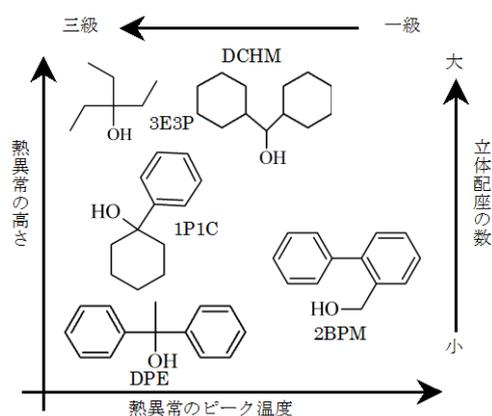


Fig. 3. 熱異常の高さ及び位置と分子形状のまとめ

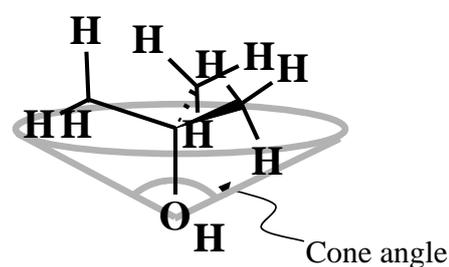


Fig. 4. 円錐角の決め方

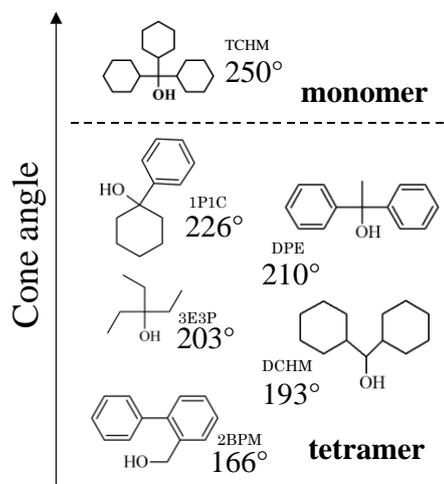


Fig. 5. 6種アルコールの円錐角

[1] 鈴木優太, 筑波大学, 修士論文 (2009).

[2] Y. Suzuki, Y. Yamamura, M. Sumita, S. Yasuzuka, and K. Saito, *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 10077 (2009).

[3] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).