

偏光赤外スペクトル測定によるオキサアルカノール結晶の構造推定

～結晶構造と融点降下能の相関～

(広島大院・理) ○中山駿, 福原幸一, 江幡孝之

Study on structure of oxaalkanol crystal by polarized-infrared spectroscopy

～correlation between crystal structure and melting-point-depression～

○Takashi Nakayama, Koichi Fukuhara, Takayuki Ebata

【 序 】

直鎖アルキル鎖のメチレン基の一部を酸素原子で置換した直鎖オキサアルキル鎖は、結晶や液体などの凝集状態では通常屈曲構造をとる。平面構造のオキサアルキル鎖は、延伸ポリマーやシクロデキストリン包接化合物などで知られていたが、我々はアルキル鎖の特定の位置を酸素原子で置換し

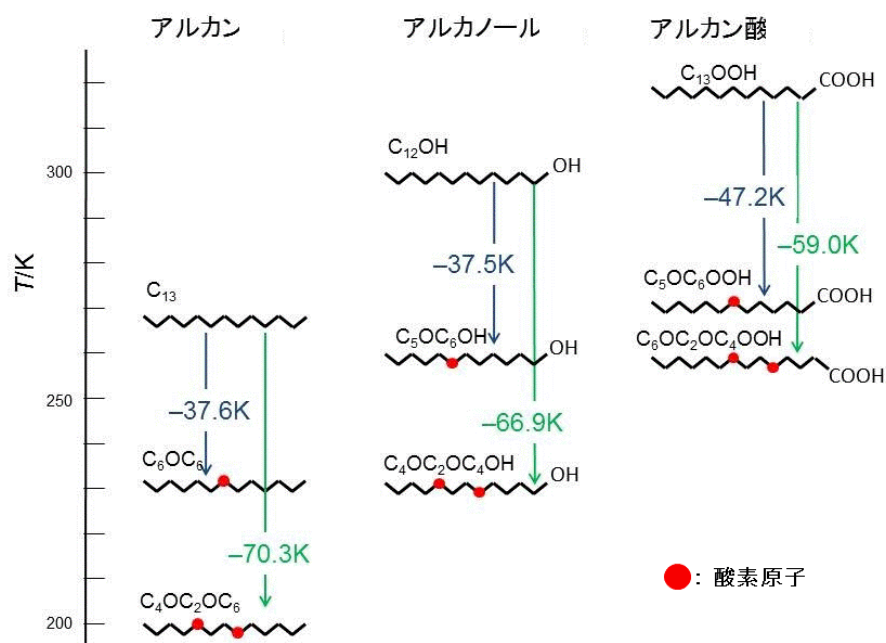


図1：種々のオキサアルキル化合物の融点と融点低下能

たオキサアルキル鎖は結晶状態で平面構造をとることを見出した。さらに、この平面構造のオキサアルキル鎖を持つ化合物は、類似構造のアルキル鎖を持つ化合物に比べ特異な熱物性を示すことが明らかになった。図1にいくつかのオキサアルキル化合物の融点を示す。オキサアルキル化合物はアルキル化合物に比べ低融点であり、アルキル化合物に対する融点降下能は酸素原子数や酸素置換位置に依存することが明らかになった。

平面オキサアルキル化合物の特異な熱物性はエーテル酸素原子の分子間静電反発に起因し、分子配列に依存すると考えられる。しかしオキサアルキル化合物は一般に低融点で結晶は薄片状であるため、X線結晶構造解析に適した単結晶試料作成が困難で、結晶状態の分子パッキングに関する研究はあまり行われていない。本研究では、オキサアルキル化合物の熱物性と結晶内における分子配列との相関を調べるために、比較的高融点のオキサアルキル化合物であるオキサアルカノールの単結晶について、偏光赤外スペクトルを測定することにより結晶内の分子パッキングを調べた。

【実験】

オキサアルカノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$ ($\text{C}_{14}\text{OC}_5\text{OH}$, $T_m = 321 \text{ K}$), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$ ($\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$, $T_m = 317 \text{ K}$) は Williamson 法により合成し、水・エタノール混合溶媒から再結晶することにより赤外スペクトル測定用の単結晶を得た。得られた結晶は平行四辺形状で、サイズは $2\text{mm} \times 1\text{mm}$ 程度である。偏光赤外スペクトルはワイヤーグリッド偏光子を用い、結晶を赤外光軸や偏光面に対し回転、傾斜させることにより測定した。

【結果・考察】

図 2 に本研究で用いた結晶と赤外偏光との配置関係を模式的に示す。偏光赤外スペクトルは薄片状のオキサアルカノール結晶面を入射赤外光に垂直になるように配置し、透過法により測定した。結晶と偏光面の相対角度 (θ) は結晶長辺の稜線(LS)を基準にし、偏光面と LS が平行な場合を 0° とした。スペクトルの基準座標計算により、

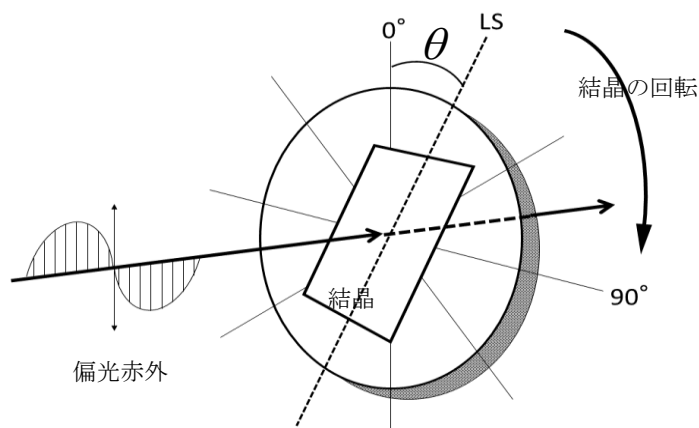


図 2：結晶と赤外偏光の配置模式図

$\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ 分子のオキサアルキル鎖は平面構造であることが分かった。

図 3 ($1150 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ 領域)、図 4 ($3400 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 領域) に $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ の偏光赤外スペクトルを示す。(a)は電場の偏光面に対し LS が $\theta = 90^\circ$ 、(b)は $\theta = 0^\circ$ に配置して測定したスペクトルである。 $1150 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ の C-O, C-C 伸縮振動に基づく領域 (図 3) や $3400 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ の O-H 伸縮振動 (図 4) で赤外二色性が観測された。 1128 cm^{-1} の C-O-C 逆対称伸縮振動は(a)が赤外活性で(b)がほぼ不活性であり、明確な偏光を示している。これにより、 $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ は分子面が結晶中で互いに平行配列しており、分子面は LS に垂直であることが分かった。一方 O-H 伸縮領域については、図 4 より偏光性の異なる 2 種の成分の存在が示唆されるが、 3210 cm^{-1} の吸収の偏光挙動は、C-O 伸縮振動の場合と類似しており、分子面に平行な O-H 結合が存在することを示している。 $\text{C}_{14}\text{OC}_5\text{OH}$ についても同様の測定を行い、分子パッキングを考察した。

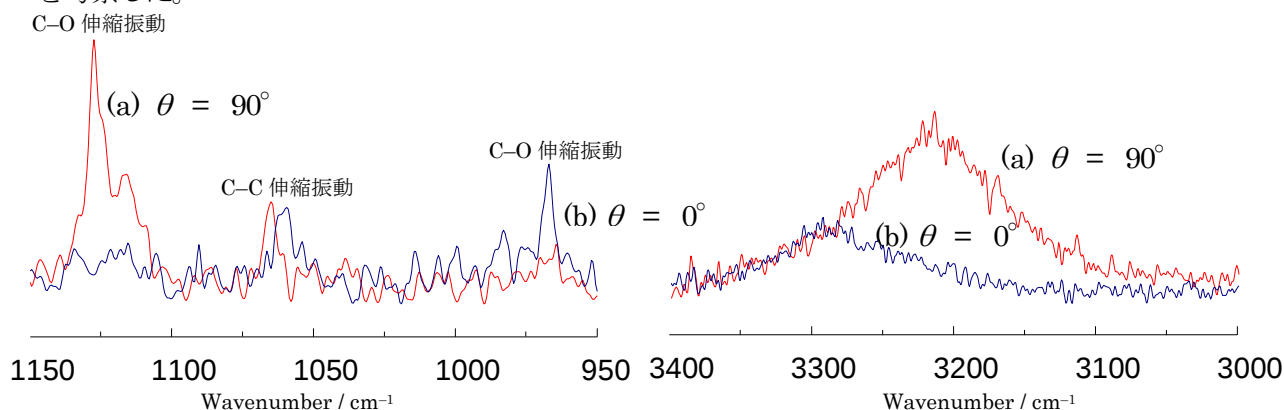


図 3： $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ の偏光赤外スペクトル (C-C, C-O 伸縮振動領域) 図 4： $\text{C}_{14}\text{OC}_6\text{OH}$ の偏光赤外スペクトル (O-H 伸縮振動領域)

参考文献：福原幸一「抑泡剤および可塑剤の製造方法、ならびに抑泡剤および可塑剤」, 特許第 5223087 号, 2013