

【緒言】O-CH₂結合に隣接する OCH₂-CH₂CH₂または OCH₂-CH₂O 結合のコンホメーションは、凝集状態ではゴーシュ形が安定である。しかし最近アルキル/オリゴオキシエチレン/アルキルトリブロック化合物 H(CH₂)_n(OCH₂CH₂)_mO(CH₂)_{n'}H (C_nE_mC_{n'}と略)において、アルキル鎖がオキシエチレン(OE)鎖に

比べて長い場合には、分子全体が全トランス平面構造のγ形と呼ばれる分子形をとることが明らかになった。興味深いことに、γ形の分子形態は *n*-アルカン類と類似しているにもかかわらず、γ形 C_nE_mC_{n'}の融点が *n*-アルカン類に比べて数十 K 以上も低いなど、その熱物性が *n*-アルカン類と大きく異なることが分かった。C_nE_mC_{n'}で観測されるこのような特異な分子構造や熱物性が他の直鎖脂肪族関連化合物においても発現するのかを調べるために、本研究では 1-アルカノールの炭素骨格の一部を酸素原子 O または OE で置換したオキサアルカノールについて、固体状態におけるコンホメーション及び融解挙動を調べた。

【実験】1-ドデカノール(C₁₂OH)の O 置換同族体 H(CH₂)_nO-(CH₂)_{11-n}OH (*n* = 5, 7) (C_nO-C_{11-n}OH と略), OE 置換同族体 H(CH₂)_nOCH₂CH₂O(CH₂)_{8-n}OH (*n* = 2, 4, 5, 6) (C_nE₁C_{8-n}OH), 及び 1-テトラデカノール(C₁₄OH)の O 置換同族体 H(CH₂)_nO-(CH₂)_{13-n}OH (*n* = 7, 8) (C_nO-C_{13-n}OH), OE 置換同族体 H-(CH₂)_nOCH₂CH₂O(CH₂)_{10-n}OH

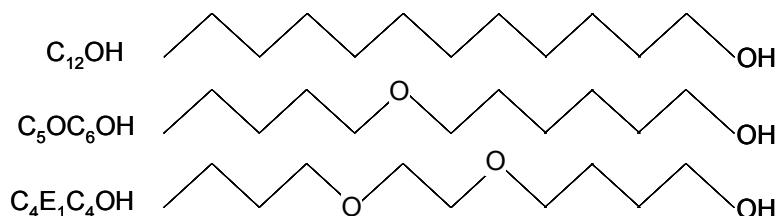


図1. 1-アルカノール及び置換同族体の模式図

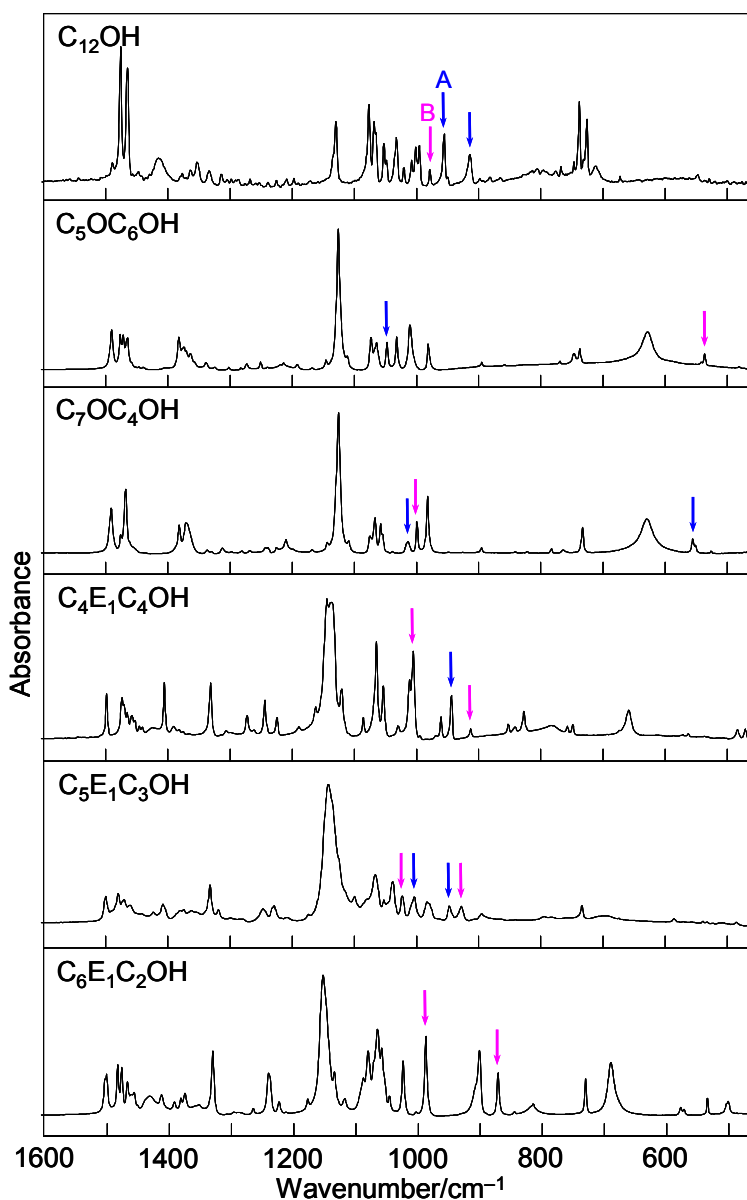


図2. C₁₂OH及び置換同族体の赤外スペクトル

($n = 2, 4, 6, 8$) ($C_nE_1C_{10-n}OH$)について比較検討した。これらオキサアルカノール同族体分子の模式図を図1に示す。試料は当研究室で合成し、純度99.7%以上に精製した。分子コンホメーションは赤外およびラマンスペクトルにより決定し、融点や融解エンタルピーなどの熱物性は示差走査熱量計(DSC)により測定した。

【結果・考察】 $C_{12}OH$ 置換同族体の100 Kにおける低温結晶赤外スペクトルを図2に示す。 $C_{12}OH$ は固体状態では、図3に示したような基本的に平面構造の二種の分子形A, Bが対になっている。これらはOH末端部の $CH_2CH_2-CH_2OH$ 結合のコンホメーションのみが異なっている。赤外スペクトルの基準座標解析により、 $C_{12}OH$ のOおよびOE置換同族体は、図2に矢印で示した分子形A, Bに特徴的なバンドから、 $C_6E_1C_2OH$ を除き $C_{12}OH$ と同様の二種のコンホマーが混在していることが明らかになった。一方、 $C_6E_1C_2OH$ は結晶中で単一の分子形Bをとり、末端 OCH_2-CH_2OH がゴーシュで、他の骨格 CH_2-CH_2 および $O-CH_2$ 結合はすべてトランスであることが分かった。

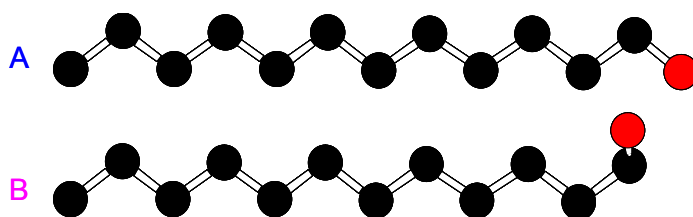


図3. $C_{12}OH$ の結晶中における分子形

オキサアルカノール同族体の融解挙動を比較するためDSC測定を行った。図4に昇温DSC曲線を示す。オキサアルカノール同族体は融点直下の固相転移を経て融解する。この固相転移は回転相転移であると考えられる。O置換同族体の融点は $C_{12}OH$ の融点に比べて約35 K低下し、OE置換同族体では約65 K低下する。分子内のOまたはOEの置換位置依存性は小さい。融解エンタルピーは、 $C_{12}OH$ に比べO置換体では約25%、OE置換体では約40%減少することが分かった。これは、隣り合った分子間でのO原子による分子間静電反発により、分子間の凝集力が低下したためと考えられる。

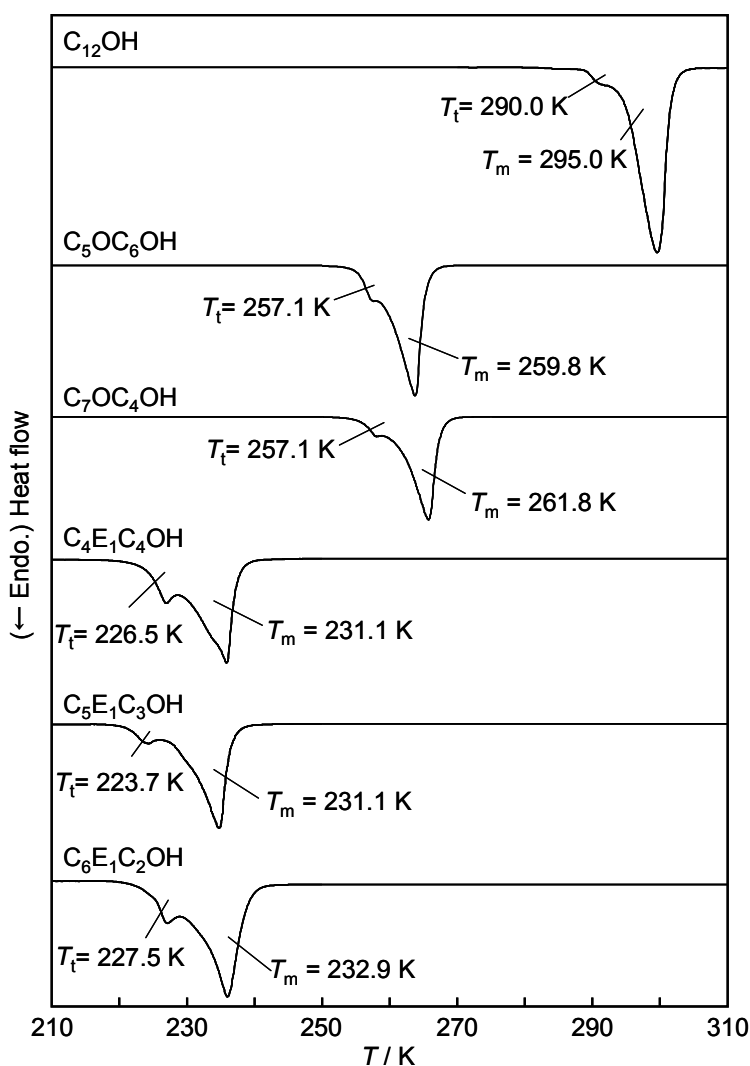


図4. $C_{12}OH$ 及び置換同族体昇温DSC曲線