ノ ー ト

高級アルコールの融点と転移点への水の影響

福島 正二・山口 道広

(株)資生堂研究所(横浜市港北区新羽町 1050)

Effect of Water on Melting Point and Transition
Point of Higher Alcohols

Shoji FUKUSHIMA and Michihiro YAMAGUCHI

Shiseido Laboratories

(1,050, Nippa-cho, Kohoku-ku, Yokohama)

The effect of added water on the decreasing in the transition point and the elevation of the melting point of higher alcohols were studied. Their crystal structure was analysed by using an X-ray diffractometer. It was suggested from experimental results, that the formation of the strong hydrogen-bonding networks of the hydroxyl groups between two alcohol and one water molecules is responsible for the changes in transition or melting points.

1 緒 言

1-ヘキサデカノールを溶融状態から冷却していくと 49.5°C で固化し、43°C で他の結晶相へ転移する。高温安定型の結晶を α -結晶と呼び、これは hexagonal 構造である。低温安定型の結晶には β -結晶と γ -結晶があり、いずれも monoclinic 構造であるが β 角にちがいが¹⁾ある。

ところで 1-ヘキサデカノールの α -結晶から β あるいは γ -結晶への転移温度は、その中に他の高級アルコール特に 1-オクタデカノールが含まれると大きく低下することが知られている²⁾。水も高級アルコールの転移点を大きく下げる物質であることが知られている^{3)~5)}。しかしいずれの場合もその理由はまだ明らかではないように思われる。ここでは水が高級アルコールの転移点を下げる理由について述べる。

2 実 験

2.1 実験材料

1-ヘキサデカノール ($C_{16}H_{33}OH$) と 1-オクタデカノール ($C_{18}H_{37}OH$) (いずれも東京化成試薬特級) をそのまま用いた。両者共 GLC で単一のピークを与えるようなものであり、水分含有量は 0.3 wt% 以下であった。DSC 冷却法(後述)で決定した固化温度と転移温度は、 $C_{16}H_{33}OH$ に対しては 50°C と 43°C、 $C_{18}H_{37}OH$ に対しては 59°C と 52°C であった。これらの測定結果はいずれのアルコールも充分に純度が高いことを示

す。

水はいったん脱イオンし、シリカ製蒸留装置を用いて 2 回蒸留したものを用いた。

2.2 試料の調製方法

試料としては $C_{16}H_{33}OH$ 、 $C_{18}H_{37}OH$ 、及びこれらの混合物の中で最も低い転移点を与える 3:2 混合物(重量比)を用いた。水を含むアルコールの調製は、上記のアルコールと水をいろいろな割合で試験管中にひょう取り、密せんした後室温下に 1 週間以上保存するという方法によった。

2.3 測定方法

融点と転移点の測定は理学電機製 DSC 装置を用いて行った。いったん室温から融点を越える温度まで 1.25 °C/min の昇温速度で昇温法により測定し、引き続いてドライアイスを用いて約 1°C/min の冷却速度で測定した。

試料の溶融、固化、転移などによる吸熱・発熱はレコーダによって記録した。それらが始まる温度は、記録されたピークの立ち上がりとベースラインの交点から決定した。

X線回折は理学電機製 RU-3 型装置を用い、Cu-K α 線によって行った。測定温度は水を含むアルコール、含まないアルコールともに $C_{16}H_{33}OH$ は 47°C、 $C_{18}H_{37}OH$ は 56°C、3:2 混合物は 43°C とした。いずれの温度も試料が α -構造をとる温度である。試料はそれぞれの温度に長期保存したもので、測定中の試料の乾燥や吸湿を防ぐために、試料をガラス製試料ホルダーに充てん

した後ポリエチレン薄膜で覆った。

3 結果と考察

Fig.-1 は各アルコールの転移点と凝固点、水と共存することによって変化する様子を示したものである。いずれの場合も転移点は 10°C から 15°C 低下しており、凝固点は 1°C から 5°C 上昇している。そして水分量が 5% を越すあたりから一定となっている。

Fig.-1 Change in the freezing point and transition point of $C_{16}H_{33}OH$, $C_{18}H_{37}OH$, and the 3:2 mixture with the content of water.

1-ヘキサデカノールと 1-オクタデカノールに対する同様な結果は Brooks によっても報告されており³⁾, 1-ドデカノールと 1-テトラデカノールに対しても Lawrence らによって報告されている⁴⁾。そして Lawrence らは, 1,1,2,2-テトラメチル-1-プロパノール 1/2 水和物の中心部の構造が正四面体構造であったという Pachler と Stackelberg の報告⁵⁾を引用して, 水分子が α -アルコールの水素結合系にはまり込むことは比較点容易であろうと述べている。

しかし, α -アルコールと 1/2 水和物の関係についてはまだ結論は出されていないように思われる。Lawrence は水が存在すると 2 分子層間の水素結合がより強くなり, そのために容積の収縮が起こるとも述べているが, その根拠の一つとして, 無水の 1-ドデカノール (β 型結晶) と含水 1-ドデカノール (α 型結晶) のユニットセルの長さはそれぞれ 35.4 Å と 35.07 Å であったこ

Table-1 Interplanar spacings observed for dry and wet α -alcohols.

Alcohol (Temp., °C)	Dry		Wet	
	Interplanar spacing	Miller index	Interplanar spacing	Miller index
$C_{16}H_{33}OH$ (47±1)	4.2 Å	(2200)	4.2 Å	(100)
	15.2	(0006)	15.6	(006)
$C_{18}H_{37}OH$ (56±1)	4.21	(2200)	4.17	(100)
	16.2	(0006)	16.5	(006)
3:2 Mixture (43±1)	4.14	(2200)	4.14	(100)
	15.7	(0006)	16.1	(006)

とを挙げている。しかしこの場合, 無水のアルコールも α 構造をとる温度で結晶の大きさを比較するのが妥当のように思われる。そこで水を含むアルコールと含まないアルコールの α 型結晶を用いて X 線回折により結晶の大きさを調べた結果を **Table-1** に示す。

水を含む α 型のアルコールは, 正四面体の中心に水の酸素を置き, 頂点にアルコールの酸素を置いた構造であろうとする Lawrence らのモデルに基づいて分子模型を組んでみると, アルコールの OH 2 に対して水分子 1 この割合できれいな網目構造の模型が完成する。**Fig.-2** (B) にこの網目構造の一部を示してあるが, アルコールの親油基はこの網目構造に対して垂直方向に, 上下に配向しているものと思われ, このような結晶は正方晶である。ちなみにアルコールと水の重量比は, ヘキサデシルアルコールとステアリアルアルコールに対してそれぞれ 3.58%, 3.22% となり, これらの値は, **Fig.-1** において, 転移点が一一定となる最低水分量にほぼ一致する。

●, ○, and ○ are the oxygen atoms below, in, and above the plane of the paper, respectively. ●, hydrogen atom; —, covalent bond; ····, hydrogen bond. In (B), ○ are the oxygen atoms of water.

Fig.-2 Possible hydrogen bond networks built up with (A) hydroxyl groups in the dry α -alcohol, and (B) hydroxyl groups of the alcohol and water in the wet α -alcohol.

水を含まないアルコールは六方晶であるが, 正四面体の 3 つの頂点と中心にアルコールの酸素を置き, 水素結合させながら模型を組んで行くと **Fig.-2** (A) に示すような網目構造が完成する。ただしこの場合, 隣接する OH 基が必ずしも水素結合し得ず, この網目は (B) の網目に比較して変形しやすいことがわかる。このような考察から想定される α -アルコールの構造を **Fig.-3** に示す。

これらのモデルの妥当性を調べるために面間隔の比較を行った。アルコールが水を含む前後で炭化水素基の形態に変化がないものと仮定すると, X 線回折における長面間隔は

$$\frac{d_D}{2} = \frac{a_D}{2\sqrt{6}} + l \quad (1)$$

Fig.-3 Possible molecular arrangements of (A) dry and (B) wet α -alcohols.

$$\frac{d_W}{2} = \frac{a_W}{\sqrt{2}} + l \quad (2)$$

と書くことができる。ただし、 d_D と d_W はそれぞれ水を含まないアルコール (dry alcohol) と含むアルコール (wet alcohol) の (0001) 面と (001) 面の面間隔であり、 a_D と a_W は、おのおのの場合の網目構造中にある正四面体の一辺の長さである (Fig.-3 参照)。 l は炭化水素層の厚さを示し、平均炭化水素基の長さの 2 倍をとった。

一方、Fig.-2 に示すように、 S_D と S_W をそれぞれ dry alcohol の (2200) 面と wet alcohol の (100) 面の面間隔とすると、 a_D と a_W は

$$a_D = \frac{2}{\sqrt{3}} S_D \quad (3)$$

$$a_W = S_W \quad (4)$$

という関係にある。これらの式の中で、 d_D , d_W , S_D , S_W は X 線回折法によって実験的に求められる。したがってまた、 d_D , S_D , S_W の測定値があれば、計算によって d_W を推定することができる。Table-2 は Table-1 に示した測定値を用いて計算された S_W と実測のそれを比較したもので、いずれもよく一致している。

水を含むことにより高級アルコールの融点が増加し、

Table-2 Comparison between observed and expected values for (006) planes of the wet α -alcohol.

Alcohol	Temp. (°C)	Observed value (Å)	Expected value (Å)
$C_{16}H_{33}OH$	47 ± 1	15.6	15.53
$C_{18}H_{37}OH$	56 ± 1	16.5	16.53
3:2 Mixture	43 ± 1	16.1	16.02

転移点が低下するという興味ある現象は、このような構造を考慮に入れることによって理解することができるように思われる。 α 型アルコールの炭化水素基は、その長鎖軸の回りを自転しているといわれ⁷⁾、このことは結晶中の炭化水素の層は半溶融状態であることを意味する。一方、 β 型や γ 型のアルコールは炭化水素の層も結晶状態にある。このように、 α 型から β または γ 型への転移は炭化水素層の転移をも意味している。しかしこの転移に対してそれを起こりにくくするような要因が働けば、転移温度はより低くなるであろう。その要因としては、極性基部分のアルコールヒドロキシル基と水によって組まれる網目構造が考えられる。この網目構造は、アルコールヒドロキシル基だけで組まれる網目構造よりも、隣接する酸素原子間には必ず水素結合が介在するために、しっかりしており変形しにくい。水の含有による融点の上昇に対しても同様な理由が考えられる。

(昭和 55 年 2 月 28 日受理)

文 献

- 1) M. Tasumi, T. Shimanouchi, A. Watanabe, R. Goto, *Spectrochimica Acta*, **20**, 629 (1964)
- 2) F.H.C. Stewart, *Australian J. Appl. Sci.*, **11**, 157 (1960)
- 3) J.H. Brooks, "Retardation of Evaporation by Monolayers," (Victor K. La Mer Ed.) Academic Press, New York (1962) p. 255
- 4) A.S.C. Lawrence, M.A. Al-Mamun, M.P. McDonald, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2789 (1967)
- 5) A.S.C. Lawrence, A. Bingham, B. Capper, K. Hume, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3470 (1964)
- 6) K. Pachler, M.V. Stackelberg, *Z. Kristallogr.*, **119**, 15 (1963)
- 7) J.D. Hoffman, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 431 (1949)