

長鎖分子の分子鎖長の異なる 固溶体の結晶構造と相転移

理学部 原 哲彦

1. はじめに

生体膜, LB膜などの有機薄膜系、あるいはポリエチレン (PE) など結晶性高分子系の固体構造のモデル物質として, n-アルカン, n-アルコール等の基本的長鎖分子の固体構造や相転移に我々は興味を持ち, 研究してきた。

長鎖分子系は基本的な構造単位は共有結合で結ばれたメチル基 $-CH_2-$ の連鎖であり, それが充分長い場合はポリエチレンに他ならない。分子の両端の末端基が様々であり, その末端の効果が無視できない分子鎖長のとき, 構造や物性は多様に変化に富んでいる¹⁾。

長鎖分子物質として基本的に重要であり、最も簡単なn-アルカンの純粋物については分子鎖長や温度の関数として結晶構造と相転移についての多くの研究がある。その結果として、炭素原子数20程度のとき奇数偶数で顕著な構造の交互変化を示し、

- 1) 分子鎖は層状に配列するが層の中の配置の仕方
- 2) 分子鎖層の積層の仕方
- 3) 分子軸と層面とのなす角度

も異なる。単位格子は奇数のときは斜方格子であり、偶数のときは三斜格子となる。この構造の交互変化は以下のような分子鎖の対称性の違いを反映している。即ちn-アルカンの分子構造は一平面内に炭素原子がジグザグに配列し、奇数炭素原子数の分子鎖は鏡映面をもち偶数原子数の分子鎖は対称心をもつ(図1)。さらに、温度上昇に伴い、低秩序の一つないし二つの相(分子鎖の軸回りの回転運動の大きくなった相とのイメージから回転相と呼ばれている)が融点前に存在することが知られている。

n-アルコールも奇数偶数での顕著な構造の交互変化を示す。さらに末端OH基の水素結合の仕方も炭素原子数の偶奇で異なる。

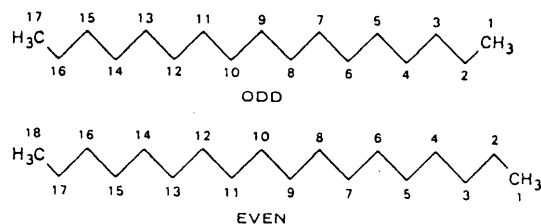


図1 奇数炭素数と偶数炭素数のアルカン

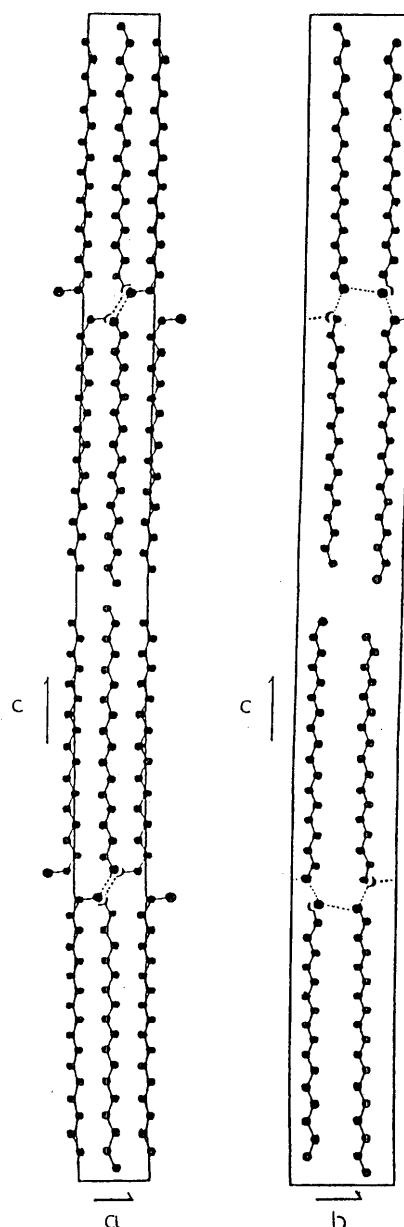


図2 $C_{17}H_{35}OH$ (β) の結晶構造

ここでは、以上のような分子鎖の炭素原子数の偶奇の分子鎖が分子的に混合した固溶系の構造がどうなるかをn-アルコール、n-アルカンについて調べ、その結果の一端を報告する。

2. n-アルコールの結晶構造

アルカンに比べ、単結晶試料の得やすいn-アルコールの4軸回折計を用いたX線的研究から始めた。長鎖分子結晶の回折実験における特長は、

- 1) その分子鎖軸方向(慣用的にc軸とされている)の100 Åにもなる格子定数の大きさ
 - 2) 水素原子の相対的重要性
 - 3) 薄片層状の力学的に弱い単結晶試料
- などがあり、低分子結晶とは異なる取り扱いと注意が必要である。

n-アルコールは、融点直前の回転相(α)の出現、低温安定相(β , γ)の結晶構造の分子鎖炭素原子数の奇偶による交互変化などn-パラフィンと類似な振る舞いを示す典型的な長鎖分子化合物である。純数奇数炭素数の低温安定相である β 相と偶数の低温相 γ 相の結晶構造は1960年代のX線回折写真法で既に決定されているが²⁾、我々は改めて4軸型単結晶自動回折計により、 β 相として $C_{17}H_{35}OH$ (C17), γ 相として $C_{18}H_{37}OH$ (C18)のバラキシレン溶液からの蒸発法により得た単結晶試料の精密構造解析をした。またそれらの結晶構造の温度変化なども調べた(図2)。

β は分子鎖層面に分子鎖はほぼ垂直に配列し、 γ は分子鎖層に対して大きく傾斜している。さらに、OH基近傍の水素結合部分の構造が β と γ は違うが、両相とも CH_2 単位の構造である副格子(subcell)はPE単位胞と同じ斜方格子をとる。

3. n-アルコールの混晶系

n-アルコールも基本的な長鎖分子系であるにもかかわらず炭素数の偶奇の分子の固溶体の結晶構造はいまだ不明確である。そこで、我々は $C_{17}H_{35}OH$ (C17), $C_{18}H_{37}OH$ (C18), $C_{19}H_{39}OH$ (C19)のアルコールC17-C18, C18-19の混晶系の固溶体の室温状態を調べ、これらの固溶系はかなり広い成分比の範囲で、subcellはPE型の斜方相を示すが、純粋奇数の結

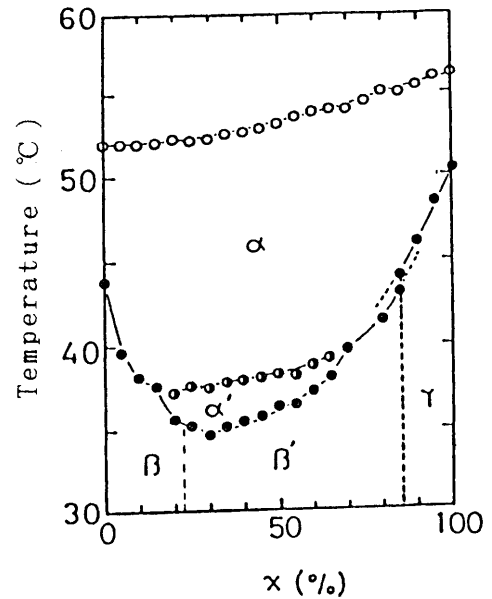


図3 C17-C18の冷却過程の相図

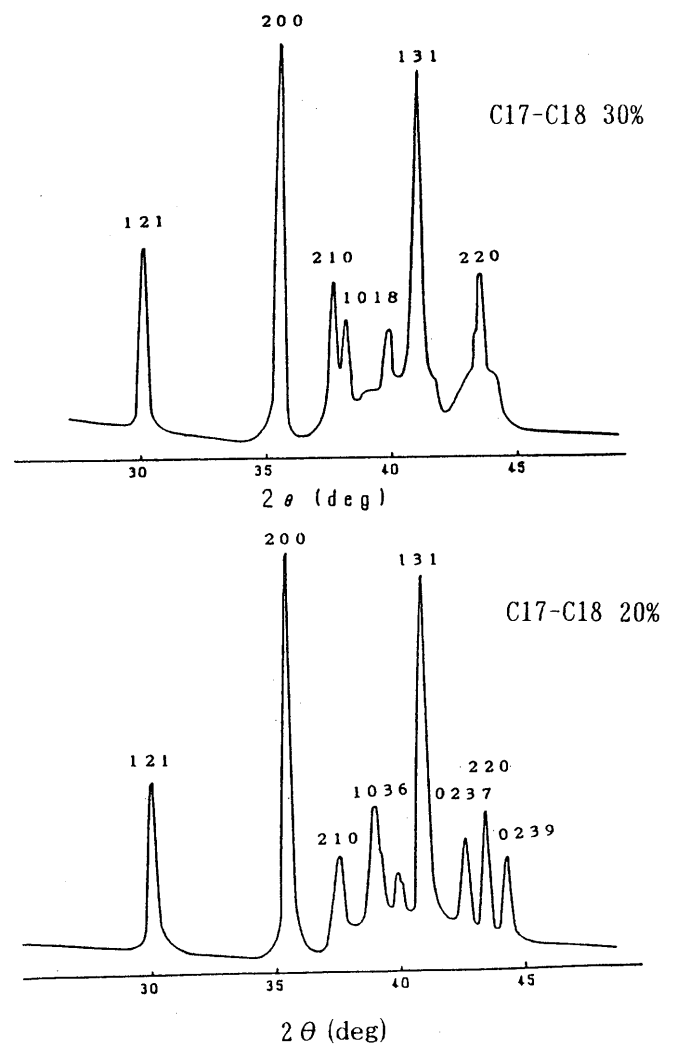


図4 C17-C18の粉末X線回折図形

晶構造とは異なることを見だし、その結晶構造を β' と呼び、この構造を求めることにした。

混合融解したものを固化し、成分比 5% 間隔の各固溶系の相図を熱測定 (DSC) と粉末 X 線回折により求めた。

図 3 は決定した相図の例である。固溶体は奇数炭素の純粋物と大きくは差がない粉末 X 線図を示し、 β と β' 双方とも副格子は PE と同じである。しかし、差は粉末 X 線図形 (CuK α) の 2θ 35-45度の精度良い測定で明確に認められ、空間群の違いを示唆している (図 4)。さらに混晶系では回転相の温度域が広がる。C17-C18 の冷却過程の相図ではアルカンの低温側の回転相 R I (FCO) 相に対応した新しい相の出現が見い出された³⁾。

混晶系の β' 領域の長周期 (分子鎖層の層の厚さ) は成分比とともに直線的に変化しているが a, b の格子定数は成分比によらない。

この β' の構造を明らかにするために、C17-C18, C18-C19 の 1:1 の混合物の有機溶媒からの蒸発法により得た固溶体の単結晶試料の結晶構造解析を行い、純粋奇数 β 構造との比較をした。測定は X 線単結晶四軸型回折計を用いて、解析は UNICS あるいは増山による AXS 89 のブロック近似最小二乗法を用いて行った。R 因子は C17 では 5.5%, C17-C18 の場合は 7.2%, C18-C19 の場合は 10.0% となった。

C17-18 の 1:1 の β' 相 (25°C) は格子定数 $a=5.087, b=7.358, c=48.87(\text{\AA}), \beta=90.63 \text{ deg}$ の単斜晶系で空間群 P21 が得られた (図 5, 6)。

C18-C19 の 1:1 は $a=5.041, b=7.371, c=51.49(\text{\AA}), \beta=91.19 \text{ deg}$ 空間群 P21 である。奇数分子が短い C17-C18 の場合と偶数分子が短い C18-C19 のときは本質的な構造の差はないことが判明した。

また、粉末 X 線回折からの長周期と単結晶試料の格子定数からの長周期は誤差の範囲で一致しており成分比は単結晶の場合でも仕込みの成分比と同じと考えて良いことになった。

β と β' は OH 基近傍の水素結合部分の構造は違いはなく、差は末端メチル基側での上下の分子層の積層の仕方の違いによるものであり図 7 に分子鎖方向から見たメチル基側の stacking を示した。

最末端メチル基の電子分布を差合成で見ると 1:1

mixture (β' form)

○ : 存在確率が、1/2 の炭素を表す。

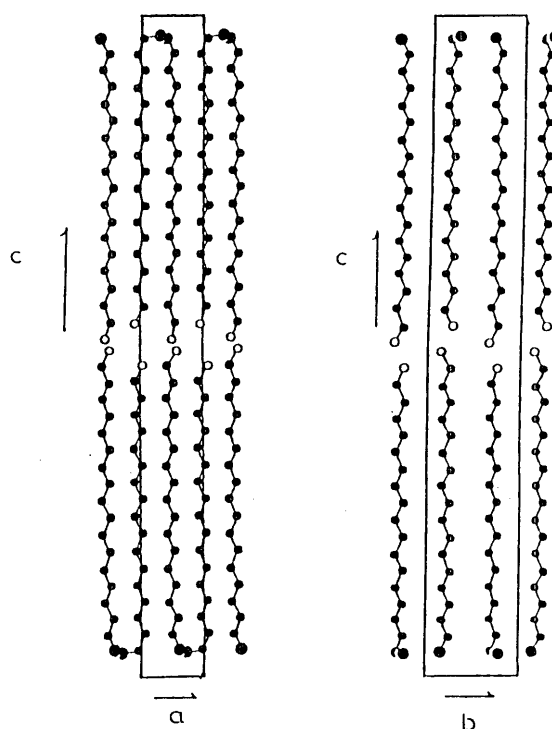


図 5 C17-C18 固溶体の結晶構造

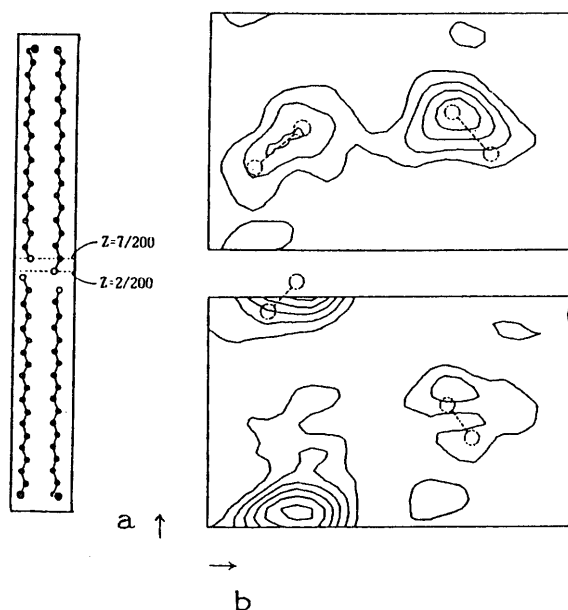


図 6 差合成による末端メチル基の電子密度分布

混晶のときはメチル基の炭素原子は占有率 $1/2$ となっている (図6)。結論として、アルコール分子固溶系の末端メチル基の炭素原子は成分比に応じてその占有率を変化させるだけであろう。分子の軸方向の凸凹は統計的に成分比に依存し、局所的な秩序構造は考え難い、少なくとも 1:1 混合比のものは秩序構造は観測されなかった。

この様な長鎖分子系 (β , γ) の構造解析の過程で得られた結果も付記しておく。

- 1) C-C 結合長が平均 $1.515(0.005)$ Å となり、通常採用されている 1.54 Å より短い。
- 2) C-C 結合長が分子鎖に沿って交互に 0.01 程度の変動をする。
- 3) 酸素原子間の水素結合による電子分布のピークを観測した。

4. n-アルカンの混晶系

n-アルカンの混晶の固溶体の熱的、X線の研究はすでにかなりある。成分比のかんりの範囲で純粋奇数に類似の粉末X線回折図形を示す。しかし、アルコールと同様、 2θ が40度付近の回折図形は純粋な奇数のものと違い、異なる空間群であることは明かである (図8)。アルカンは純粋なものでも単結晶試料の作成がアルコールに比べ非常に困難であり、明確な構造を得た結果は少ない。Luth 達は偶数同士の $C_{20}H_{42}$ (C20) と $C_{22}H_{46}$ (C22) の融液から数週間かけて徐冷した単結晶的な試料についてのX線的研究からアルコールの β' と同じような分子鎖

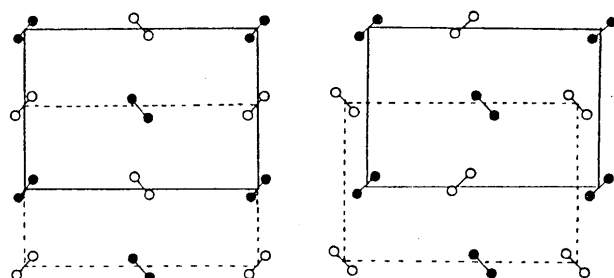


図7 β と β' の分子鎖方向から見たメチル基側の分子鎖の積層の仕方

黒：上側の分子鎖、白：下側の分子鎖

層のstackingになる構造モデルを示し、空間群として $Bb21/m$ を与えた⁴⁾。しかし、これを用いて、C2

3-C24, C24-C25の我々のデータは解析出来なかった。我々はリートベルト解析によりアルカン固溶系の構造を調べようとしているが結果はまだ得ていない。

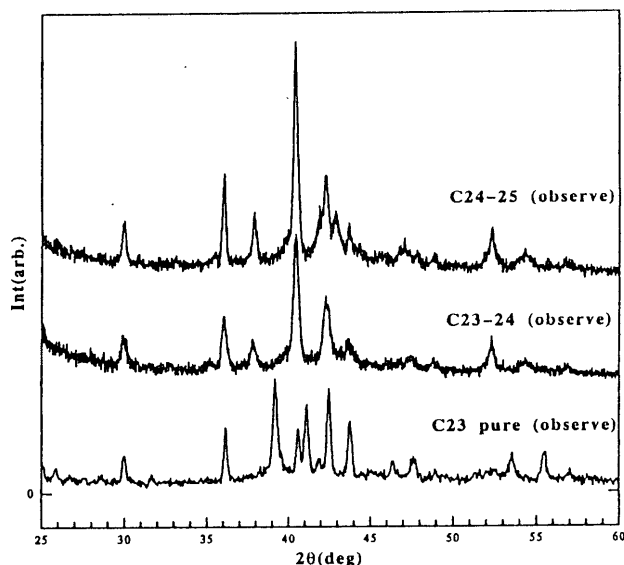


図8 n-アルカンの粉末X線回折図形

参考文献

- 1) B. M. Craven, Y. Lange, G. G. Shipley, and J. Steiner, (1986); Handbook of Lipid Research, edited by D. M. Small (Plenum, New York), Vol.4.
- 2) T. Seto, (1962); Crystal structures of n-higher alcohols. Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto Ser. A, 30, 89-107.
- 3) T. Yamamoto, and T. Hara, (1990); X-ray and thermal studies on the rotator phases of normal higher alcohols and their mixtures. J. Chem. Phys., 92, 631-641.
- 4) H. Luth, S. C. Nyburg, P. M. Robinson, and H. G. Scott, (1972); Crystallographic and calorimetric phase studies of the n-eicosane, $C_{20}H_{42}$: n-docosane, $C_{22}H_{46}$ system. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 27, 337-357.