

1. n-高級アルコール (β 相) の構造解析

吉 川 祥 一

n-高級アルコールは、固体状態で大きく分けて3つの相変態 α , β , γ を持つ。そのうちの1つ (α 相) は、高温での安定相である。残りの2つ (β , γ 相) は、低温での安定相であり炭素数に依存する。温度上昇に伴って、 β , γ 相は、 α 相へ転移する。 γ 相については、n-オクタデカノール ($C_{18}H_{37}OH$; C_{18}) についてその構造は、詳しく調べられている。 β 相については、n-ヘプタデカノール ($C_{17}H_{35}OH$; C_{17}) について写真法で構造解析がなされているが精度があまり良くない。そのため、構造の詳細は未だに分かっていない。そこで我々は、 C_{17} について $T=25, -100^\circ\text{C}$ で再解析を行った。また、 C_{18} と C_{17} の binary mixture で発見された β' 相についてもモル比 $C_{17}:C_{18}=1:1$ の試料で構造解析を行った。

C_{17} の解析の結果、 C_{17} の subcell は、ポリエチレン型からのずれが観測された。また、 γ 相 (C_{18}) で観測されたような水素結合水素の disorder は、観測されなかった。

binary mixture ($C_{17}:C_{18}=1:1$) は、C軸が C_{17} の約半分になることを除けば C_{17} と良く似た構造を示した。解析の結果、mixture にも C_{17} と同様な水素結合が存在し、 $-\text{CH}_3$ 側の end だけが乱れており、layer の stacking が C_{17} と異なることが分かった。我々は、最小自乗法のパラメーターに C_{17} の分子だけを用い、差合成により $-\text{CH}_3$ 側の end の乱れを観測した。(fig.1) また C_{17} と mixture の layer の stacking の違いは、n-パラフィンにおける低温相 (PO 相) と回転相 (FCO 相) の stacking の違いと類似点があることに気付いた。 C_{17} と mixture の layer の stacking の違いを fig.2 に示す。

fig. 1 mixture の -CH 側の end の電子密度分布
(差合成より得る)

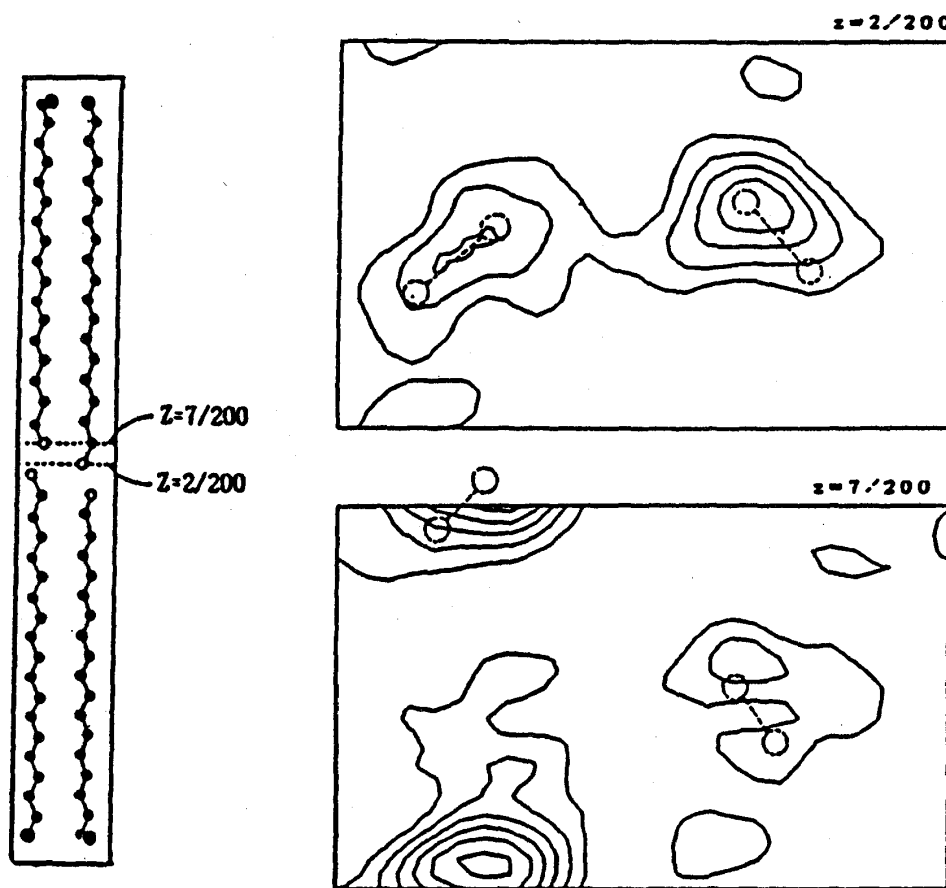


fig. 2 C_{17} と mixture の layer の stacking の違い

