

α 、 ω ジハロゲノアルカンの結晶構造と双極子相互作用

高見沢， 徹一郎

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

児玉， 雅弘

九州大学大学院総合理工学研究科応用物理学専攻： 石原産業

松永， 慎也

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻： 三井石油化学工業

塩川， 浩三

九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17244>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告．13（4），pp.341-347，1992-03-01．九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン：

権利関係：



α , ω ジハロゲノアルカンの結晶構造と双極子相互作用

高見沢 徹一郎* ・ 児 玉 雅 弘**

松 永 慎 也*** ・ 塩 川 浩 三*

(平成3年11月30日 受理)

Crystal Structures of α , ω dihalogenoalkanes and Effects of the Dipole Moments

Kan'ichiro TAKAMIZAWA, Masahiro KODAMA, Shinya MATSUNAGA,
and Kohzoh SHIOKAWA

The crystal structures of α , ω dihalogenoalkanes, having the number of carbon atoms n of 20 and 26, were studied. The lattice parameters of those chloro-, bromo-, and iodo-compounds (abbr. Cl₂C_n, Br₂C_n, and I₂C_n) were determined by the Weissenberg method. The atomic coordinates for I₂C₂₀ and Br₂C₂₆ were determined. The crystals of I₂C_n belong to the space group P2₁/a, while the crystals of Cl₂C_n and Br₂C_n to P2₁/n. Though the difference in the space group is due to the cell choice, the packing of the methylene chains entirely differs. The I₂C_n molecules packs with a herringbone arrangement, while the chains in the Cl₂C_n and Br₂C_n crystals dispose in parallel. The Br₂C₂₆ chains show a zigzag alignment with each other along the c axis. It is shown that this packing is favorable to the electrostatic interaction between dipole moments of the halogen-carbon bond. It seems that the dipole-dipole interaction does not play an important role in the I₂C_n crystal, for the arrangement of the chains.

1. 緒 言

鎖状分子はその結合力の異方性のために液晶、分子膜等の特異な物性を示すものが多いことが知られている。このような鎖状態分子の充填様式を決定する因子を知ることは、分子設計を論ずるに際して必要不可欠である。しかしながら鎖長、末端基、分子の対称性などがどのような役割を果たすか理解できる段階に致っていない。例えば最も基本的な鎖状分子である n -アルカンの室温安定相は、炭素原子数が奇数の場合は斜方晶、偶数の場合は、炭素原子数が26以上では単斜晶、それより短い分子は三斜晶であることが知られている。このような鎖状分子の凝集構造や物性を理解する際にメチレン連鎖の寄与と末端の寄与に分離して考えることは有効と考えられる。

本研究では n -アルカンの両末端を、大きさと結合

モーメントが異なる一連のハロゲンで置換した α , ω ジハロゲノアルカン合成し、充填状態の差が最も検出しやすい結晶構造を調べ、末端基の体積と双極子能率が結晶構造に及ぼす効果を検討した。Table 1 に各ハロゲン及びメチル基の体積と結合モーメントの値を示す。

2. 実 験

エイコサン二酸(岡本油脂)をジメチルエステルとしたのち分子蒸留により精製した(同族体純度99.8%以上)。これを還元し、モノエステルモノ酸塩化物としたのち1-モルホリノ-1-シクロヘキセンと縮合し、還元、エステル化してヘキサコサン二酸ジメチルを得た。これらのジメチルエステルを水素化ホウ素ナトリウムで還元し、対応するジオールを得た。

これらのジオールに塩化チオニール、三臭化リン、三ヨウ化リンを反応させて、それぞれ1,26-ジクロロエイコサン(Cl₂C₂₀)、1,26-ジクロロヘキサコサン(Cl₂C₂₆)、1,20-ジブロモエイコサン(Br₂C₂₀)、

*材料開発工学専攻

**工学研究科応用物理学専攻修士課程(現在 石原産業)

***材料開発工学専攻修士課程(現在 三井石油化学工業)

Table 1. van der Waals Volume¹⁾ and Bond moment²⁾

Atom (Group)	Cl	Br	I	Me
Volume/nm ³	0.019	0.024	0.032	0.023
Bond Moment/D	1.46	1.38	1.19	~0

Table 2. Crystal data for X2C20 series.

	Cl2C20	Br2C20	I2C20	Me2C20
Space Group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /a	P $\bar{1}$
<i>a</i> /nm	0.547	0.548	0.577	(0.428)
<i>b</i> /nm	0.534	0.538	0.746	(0.482)
<i>c</i> /nm	6.665	6.719	3.151	(2.997)
α	90	90	90	(86.1)
β	146.3	146.2	122.9	(68.5)
γ	90	90	90	(72.6)
Volume/nm ³	1.079	1.103	1.139	0.548
N	2	2	2	1
Density/ (cal.)	1.080	1.325	1.557	0.937
gcm ⁻³ (obs.)	1.074	1.317	1.556	0.936

The values in parentheses are taken from ref 3.

Table 3. Crystal data for X2C26 series.

	Cl2C26	Br2C26	I2C26	Me2C26
Space Group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
<i>a</i> /nm	0.546	0.549	0.569	(0.557)
<i>b</i> /nm	0.535	0.539	0.742	(0.742)
<i>c</i> /nm	7.185	7.248	3.789	(3.818)
α	90	90	90	(90)
β	139.7	139.5	118.3	(119.6)
γ	90	90	90	(90)
Volume/nm ³	1.358	1.392	1.408	1.373
N	2	2	2	2
Density/ (cal.)	1.064	1.250	1.458	0.954
gcm ⁻³ (obs.)	1.062	1.250	1.454	0.948

The values in parentheses are taken from ref 3.

1,26-ジブromoヘキサコサン (Br2C26), 1,20-ジヨードエイコサン (I2C20), 1,26-ジヨードヘキサコサン (I2C26) を得た。

各試料の単結晶はヘプタンを溶媒とする溶液蒸発法により作成した。Weissenberg 法により格子定数を決定した。理学電機製のカメラを用い, Ni 濾過 CuK α

を X 線源とした。Br2C26 及び I2C20 については中央分析センターの Enraf-Nonious CAD4 自動 X 線回折計により結晶構造解析を行なった。X 線源は Br2C26 では CuK α を, I2C20 では MoK α でいずれもグラファイトモノクロメーターで単色化した。測定中は 2 時間おきに 2 個の標準反射濃度をモニタし, 反射千個ごと

に結晶方位をチェックした。I2C20の場合は最初透明であった結晶がしだいに着色したが、Br2C26では変化は見られなかった。測定した強度はローレンツ補正、減衰補正、吸収補正を行なった。

分析センターのDEC PDP11/23, プログラムパッケージSDPを用い、構造解析を行なった。

赤外吸収スペクトルは日本分光A202赤外分光光度計を用い、錠剤法により測定した。

3. 結 果

Weissenberg法から求められた格子定数をTable 2及びTable 3に示す。参考のために対応するアルカンの値(文献による推定値³⁾)も示した。Table 2, 3から塩化物と臭化物はハロゲン、炭素数によらず同じ空間群に属し、 a , b 軸長もほぼ等しく、同じ充填様式であることが示される。なお後述の結晶構造解析結果に基づいて分子が単位胞に収まるように c 軸を選んだ。その結果 c 軸長が長く β が大きくなった。空間群も構造解析により確定されたものである。ヨウ化物も炭素数によらず同じ空間群に属し、 a , b 軸長もほぼ等しい。またこれらの値は長鎖偶数アルカン単斜晶のそれとも良く似ている。ヨウ素のようにかさ高い末端

を持つヨウ化物の方が、塩化物、臭化物より n -アルカンに近い充填様式を持つことは非常に興味深い。

メチレン鎖の充填状態を知るために赤外吸収スペクトルを測定した。結果をFig. 1に示す。塩化物、臭化物とドコサン(Me2C22)は 720cm^{-1} 領域ではシングレットであるが、ヨウ化物、オクタコサン(Me2C26)は明らかに分裂してダブルレットになっている。この領域の分裂は、長鎖アルカンのようにいわゆるherringbone型充填で単位胞の同じ高さの面に2つのメチレン基が隣接しているとき、そのよこ揺れ振動がカップリングして生じることが知られている。従っ

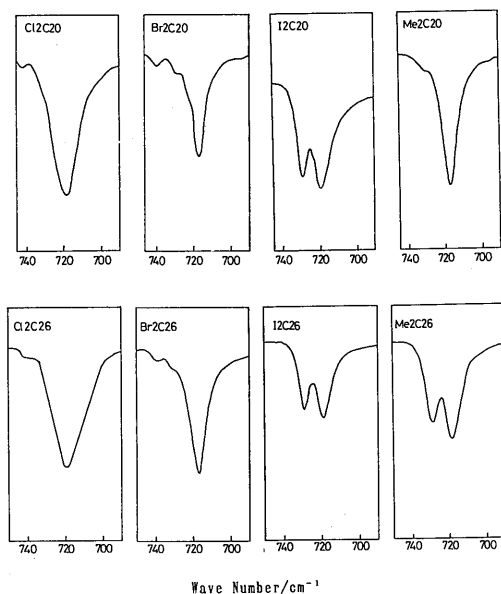


Fig. 1 *ir* spectra of α,ω dihalogenoalkanes and alkanes.

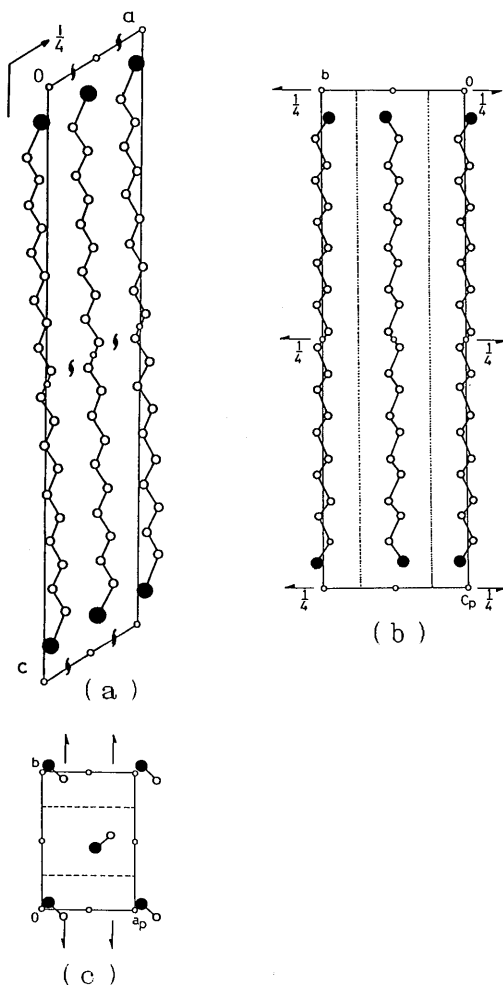


Fig. 2 Packing scheme for I2C20. (a) projection along the b -axis; (b) projection along the a -axis; (c) projection along the c -axis.

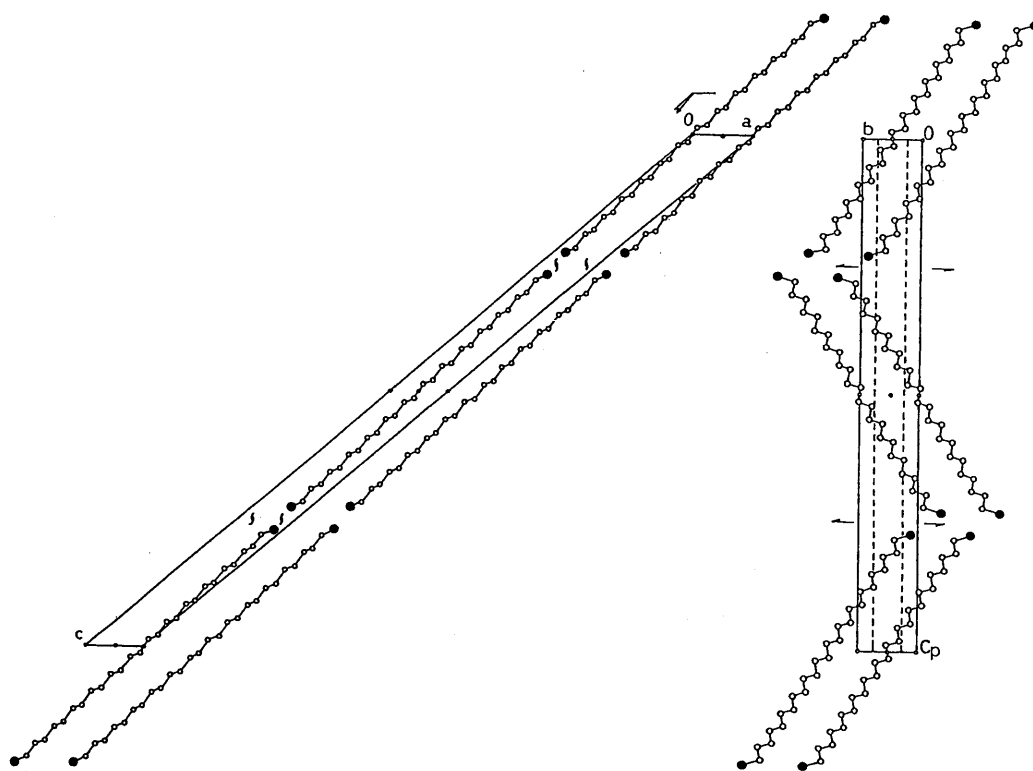


Fig. 3 Packing scheme for Br₂C₂₆. left, projection along the *b*-axis; right, projection along the *a*-axis.

てヨウ化物は herringbone 型充填をしていると考えられる。一方平行型充填で単位胞に 1 本の分子鎖しかない三斜晶アルカンでは分裂が生じない。これから塩化物、臭化物のメチレン基の充填様式は平行型であることが予測される。

4 軸自動 X 線回折からの強度データを解析して、I2C20 では 2221 個の反射を用い R 値 4.4%，Br₂C₂₆ では 2062 個の反射から R 値 5.2% で構造を確定することができた。Fig. 2 と Fig. 3 にそれぞれの充填様式を示す。末端基が臭素からヨウ素に変わっただけで分子の充填様式が全く異なっている。Table 2, 3 から予測されたように、I2C20 の充填様式は反応する長さのアルカンで見られる三斜晶ではなく、より長鎖の偶数アルカンで見出される単斜晶と似ている。一方 Br₂C₂₆ はより *b*-*ab* 投影面からみると長周期方向に向かって鎖軸を交互に傾斜させながら積層する特異な充填様式

をしている。このようなジグザグ積層構造は 11 プロモウンデカン酸⁴⁾、11 プロモウンデカノール⁵⁾でも報告されており、またオクタコサンやヘキサトリアコンタン (C₃₆) の多型 (Polytype) の一つ⁶⁾としても報告されている。

4. 考 察

4.1. メチレン鎖の充填様式

I2C20 と偶数アルカンについてメチレン鎖軸に垂直な断面を Fig. 4 に示す。ヨウ素とメチル基の体積の違いにもかかわらず両者は良く似ており、いずれも herringbone 型の充填をしている。点線で示したのは次の積層の分子位置であるが、これも良く似ている。Fig. 4 にはメチレン鎖軸方向での充填様式も示しているが、これらも互いに良く似ている。しかし詳しく検討すると I2C20 は鎖軸方向にずれており、メチレン

副格子はアルカンでみられる斜方晶ではなく $\beta = 93.2^\circ$ とわずかにずれた単斜晶になっていることがわかる。これはヨウ素のかさ高さの寄与と考えられる。

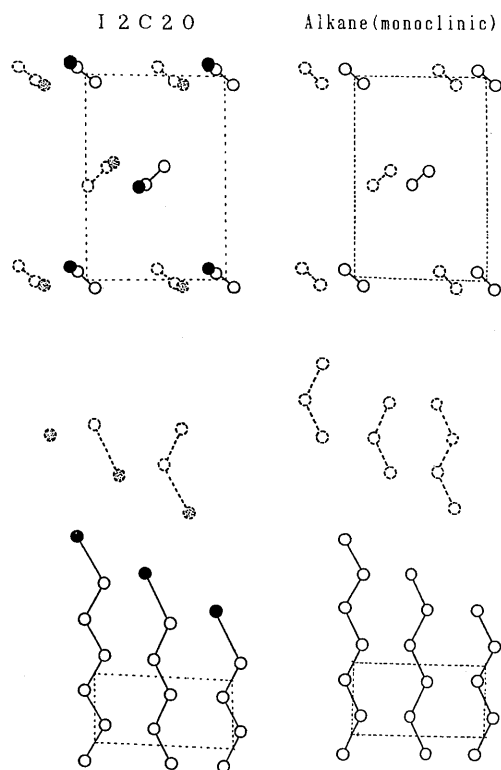


Fig. 4 Arrangements of methylene groups. left, I2C20; right alkane (monoclinic): top, perpendicular to the chain axis; bottom, parallel to the chain axis.

Fig. 5 に Br2C26 のメチレン鎖の充填様式を示す。メチレン鎖軸に垂直な断面は herringbone 型でなくむ

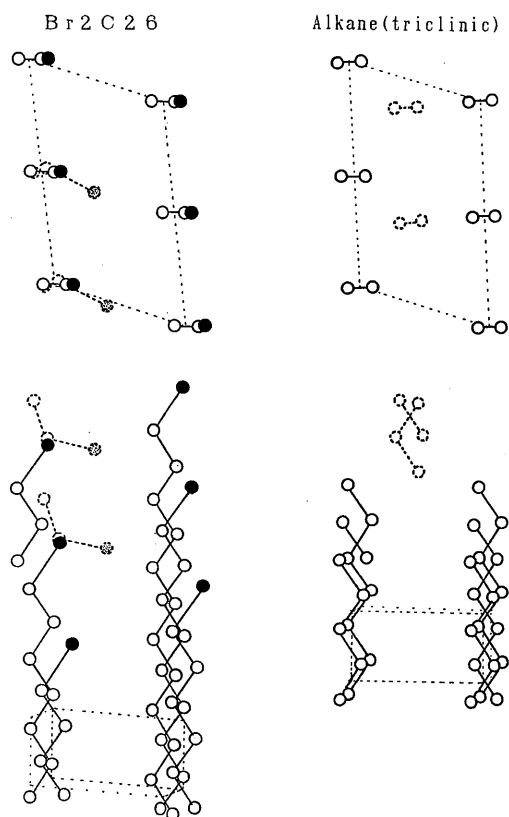


Fig. 5 Arrangements of methylene groups. left, Br2C26; right, alkane (triclinic): top, perpendicular to the chain axis; bottom, parallel to the chain axis.

Table 4. Subcell parameter for methylene chains

	C23 ⁸	C36 ⁹	C28 ⁶	I2C20	PE ⁷	C18 ¹⁰	Br2C26
System	o	o	o	m	m	t	t
a_s/nm	0.497	0.495	0.499	0.506	0.479	0.482	0.493
b_s/nm	0.748	0.742	0.742	0.746	0.809	0.813	0.822
α_s	90	90	90	90	90	87.0	86.6
β_s	90	90	90	93.2	90	89.6	88.6
γ_s	90	90	90	90	107.9	108.4	113.1
Packing	H	H	H	H	P	P	P
N	2	2	2	2	2	2	2
S/nm^2	0.186	0.183	0.185	0.188	0.184	0.186	0.186

o: orthorhombic m: monoclinic t: triclinic H: Herringbone type P: Parallel type
 N : Number of chains in a cell S : Cross area per chain

しろ短い偶数アルカンでみられる三斜晶の充填様式に類似している。三斜晶アルカンでは単位胞に1個の分子しか存在しないが、この図に示したように2個の分子鎖を含むように副格子を選んだのは瀬戸ら⁷⁾によって報告されている単斜晶ポリエチレンと対応させたためである。鎖軸方向の充填は Br2C26 も三斜晶アルカンも鎖軸方向にずれており、副格子はいずれも三斜晶となっている。またこの図から積層界面近傍の充填様式は著しく異なることが示される。

Table 4 にメチレン鎖副格子の格子パラメータを示す。この表には参考のためにアルカン^{8,9,10)}と単斜晶ポリエチレン⁷⁾の値も示してある。ただしここで副格子は繰り返し周期にだけ注目しており、対称性の保存については無視している。

I2C20 のメチレン鎖の充填様式は、斜方晶⁸⁾および単斜晶アルカン⁹⁾ (副格子はいずれも斜方晶) と非常に良く似ており、herringbone 型の充填をしている。ただしすでに述べたように I2C20 は分子軸方向に僅かにずれており、副格子が単斜晶となっているのは、ヨウ素の体積の寄与と考えられる。Br2C26 の副格子は三斜晶のアルカン¹⁰⁾のそれと似ており、単斜晶ポリエチレンのそれをわずかに変形させたものと見なすことができ、充填はいずれも平行型である。

Table 4 からわかるように、 α , ω ジハロゲノアルカンのメチレン副格子はアルカンのそれをわずかに変形させたものである。ただしどの副格子になるかは、末端基が大きく影響する。なお興味深いのは充填様式

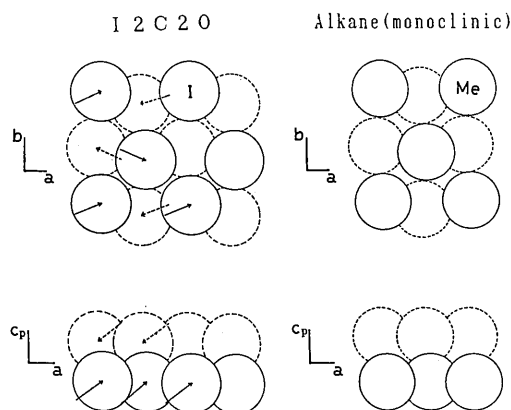


Fig. 6 Stacking of chain ends. left, I2C20; right, alkane (monoclinic): top, ab projection; bottom, ac_p projection.

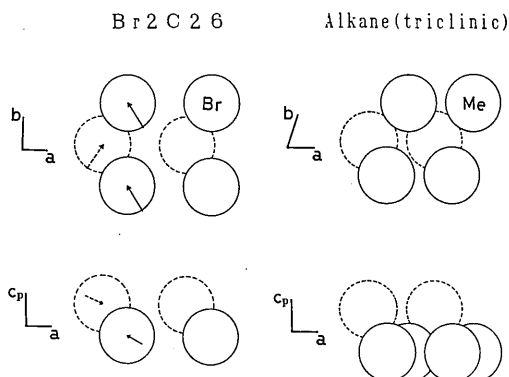


Fig. 7 Stacking of chain ends. left, Br2C26; right, alkane (triclinic): top, ab projection; bottom, ac_p projection.

や末端基の違いにもかかわらず、メチレン鎖当たりの断面積にはほとんど差が見られないことである。

4.2. 積層界面の充填様式

I2C20 と単斜晶アルカンの積層界面の充填様式を **Fig. 6** に示した。ヨウ素とメチル基では大きさの違いがあるにもかかわらず両者は非常に良く似ている。なおヨウ素-炭素結合モーメントを矢印で示しているが、積層界面を挟んで向かい合う分子間で逆向きのペアを作っている。

Fig. 7 に示した Br2C26 の界面充填様式は三斜晶アルカンとはあまり似ていない。臭素-炭素結合モーメントは I2C20 とは異なり向かい合う分子間でペアを作らず b 軸方向に大きな合成双極子が生じるのが特徴である。ただし次の界面に反対方向の合成双極子が生じるため、結晶全体としての残留双極子は存在しない。

4.3. 双極子相互作用の検討

Br2C26 の充填様式が I2C20 と著しく異なる原因の一つとして双極子能率の寄与が考えられるので、積層界面における双極子-双極子相互作用の評価を試みた。結晶中では双極子はごく近くに並んでいるので点双極子近似では不十分であると考えられる。そこでハロゲン-炭素結合の双極子は、各元市に電荷が局在して生じていると仮定すると相互作用のエネルギーは次式で与えられる。

$$E = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \quad (1)$$

ここで q_i, q_j は (符号を含めた) 電荷の値で Table 1 の結合モーメントの値から求めた。 r_{ij} は電荷間距離、 ϵ は誘電率である。

積層界面内全体にわたって (1) 式の和を取り静電相互作用を評価すると、I2C20 では

$$E = 3.9D^2\text{nm}^{-3} \sim 0.23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Br2C26 では

$$E = -51D^2\text{nm}^{-3} \sim -3.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

となり、Br2C26 の充填様式は双極子相互作用により著しく安定化されることが示される。これからみて、Br2C26 が特異なジグザク構造を取るのは双極子相互作用の寄与が大きいためと考えられる。なお ϵ にどのような値を用いるかは、相互作用の絶対値を検討する際には非常に重要になるが、ここでは相互的な値を知るために真空の誘電率を用いている。固体の誘電率は1,2ジブロモエタンで2.80、1,2ジヨードエタンでは3.45であり、これらの値を使っても絶対値が約1/3になるだけで傾向は変わらない。

5. 結 論

α, ω ジハロゲノアルカン、 X_2C_n ($X=\text{Cl, Br, I; } n=20, 26$) を合成し、その結晶構造を検討した。結晶構造は炭素原子数にはよらないがハロゲンの種類によ

り著しく異なり、ヨウ化物の空間群は $P2_1/a$ 、塩化物臭化物では $P2_1/n$ となることを見出した。I2C20 と Br2C26 については結晶構造解析を行なった。I2C20 は単斜晶アルカンと類似の構造を持つが、I のかさ高さのためメチレン鎖軸方向のずれが生じている。Br2C26 は長周期方向に向かって分子軸を交互に傾斜させる特異な積層構造を取る。メチレン基副格子は三斜晶アルカンのそれをわずかに変形したものである。積層界面内での双極子相互作用の評価からこのような充填様式は著しく安定であることを示した。

参 考 文 献

- 1) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- 2) 日本化学会編, 化学便覧 (改定3版基礎編), 丸善, (1984), II 722.
- 3) S. C. Nyburg and J. A. Potworowski, *Acta Cryst.*, **B29**, 347 (1973).
- 4) K. Larsson, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 199 (1963).
- 5) L. Rosen and A. Hybl, *Acta Cryst.*, **B28**, 610 (1972).
- 6) R. Boistelle, B. Simon, and G. Pepe, *Acta Cryst.*, **B32**, 1240 (1976).
- 7) T. Seto, T. Hara, and K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 31 (1968).
- 8) A. E. Smith, *J. Chem. Phys.*, **21**, 2229 (1953).
- 9) H. M. M. Shearer and V. Vand, *Acta Cryst.*, **9**, 379 (1956).
- 10) S. C. Nyburg and H. Luth, *Acta Cryst.*, **B28**, 2992 (1972).