

蒸着法で作成したアルコール類のガラス状態：配座異性体について

(学習院大・理) 竹野雄太, 仲山英之, 石井菊次郎

Glass states of alcohols prepared with vapor-deposition method:
Change in the ratio of conformation isomers due to structural relaxation

(Department of Chemistry, Gakushuin University)

Yuta Takeno, Haruka Nojima, Hideyuki Nakayama, Kikujiro Ishii

【序論】

蒸着法で作成したアルキルベンゼン類のガラスとそれらから生じた過冷却液体には、以下のような性質が見られた[1]。ガラス転移点 T_g より十分低い温度で蒸着したガラスは低密度であり、昇温による熱膨張、体積減少を伴う構造緩和を経て過冷却液体となる。 T_g 近傍で蒸着したガラスは高密度であり、昇温により熱膨張、体積増加を伴う構造緩和を経て過冷却液体となることがわかっている。こうしたアルキルベンゼン類の蒸着ガラスが持つ特性に対して、水素結合をつくり、鎖状のアルキル基をもつアルコール類の蒸着ガラスが示す特性を、反射光強度変化とラマンスペクトルにより調べた。ただし、エタノール(EtOH)、1-プロパノール(PrOH)、1-ブタノール(BuOH)はO-C結合やC-C結合の回りで配座の異なる分子が存在する。それらを考慮したラマンスペクトルの解析を行うために Gaussian 03, 09 を用いた分子軌道計算を行った。また、各試料について通常の液体状態のラマンスペクトルの温度依存性を測定した。

【実験】

約 10^{-7} Pa 真空中で低温に保った Au 基板に試料を蒸着し、膜厚が約 10 μm のガラスを作成した。ガラス作成後、約 0.28 K/min の速度で昇温した。514.5 nm のレーザー光を強度 40mW で入射させ、反射光強度とラマンスペクトルの測定をして、昇温による構造変化を調べた。なお、液体状態のラマンスペ

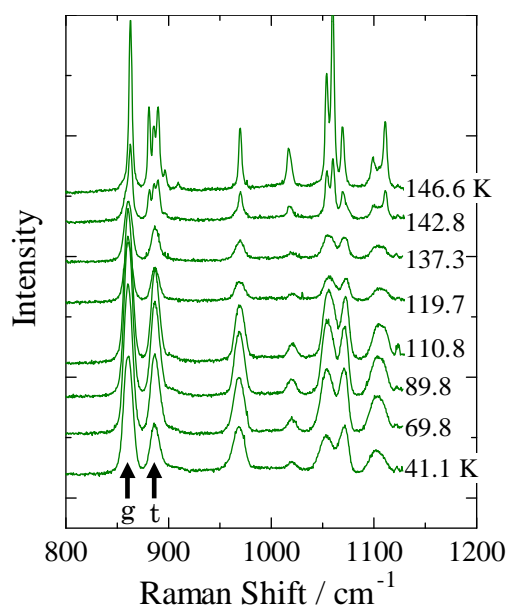


図1 40 K 蒸着の PrOH の昇温によるラマンスペクトルの変化

クトルは、ガラス管に封入した試料を用い、 N_2 雰囲気のカリオスタット中で測定した。

【結果と考察】

図1に40 K 蒸着の PrOH の昇温によるラマンスペクトルの変化を示した。また、図2には PrOH の trans 配座の分子構造を示した。PrOH は O-C₁ 結合軸、C₁-C₂ 結合軸に関して各々 trans、gauche の配座を持つ。以下では O-C₁ 軸、C₁-C₂ 軸の順に t, g をあてはめ、配座異性体を示す。図1の 860 cm^{-1} のバンド(g)は t-g, g-g₁, g-g₂ の3つによるバンドに、 887 cm^{-1} のバンド(t)は C₁-C₂ 軸が trans になっている t-t, g-t に相当する(なお、g₁, g₂ は OH 結合の向きの違いを示す)。従って、蒸着直後の試料は少なくとも2種類以上の配座異性体から構成されることがわかる。昇温をす

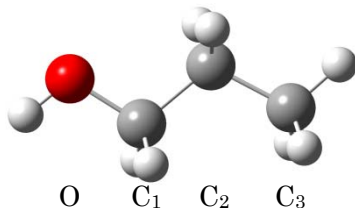


図2 PrOHの分子構造

ると 120 K でラマンスペクトルの強度が減少した。これは同時に測定した反射光強度の変化から、この段階で試料膜が透明になり、膜内でのレーザー光の多重散乱が減少したことによると考えられる。さらに温度を上昇させると、約 140 K で結晶化によると思われるいくつかのバンドへの分裂が観測された。

図 3 に蒸着温度の異なる試料について、 860 cm^{-1} のバンドと 887 cm^{-1} のバンドの強度比の昇温に伴う変化を、バルク液体の結果と共に示した。蒸着直後の強度比は蒸着温度が低い試料ほど小さい。すなわち、蒸着温度が低いガラスほど $\text{C}_1\text{-C}_2$ 結合回りが *trans* になっている異性体の割合が少ない。昇温するとどの試料もバルクの過冷却液体の強度比に向かって変化し、約 100 K で折れ曲がりを示し、その後はバルク液体の温度依存性にほぼ一致した。この結果から、蒸着温度が低いほど *trans / gauche* の割合に関して非平衡の程度が大きいガラスが生じ、昇温に伴い平衡液体の割合に緩和していると考えられる。また、約 100 K での折れ曲がりにはガラス転移 (Ramos et al. [2]によれば $T_g = 98\text{ K}$) による

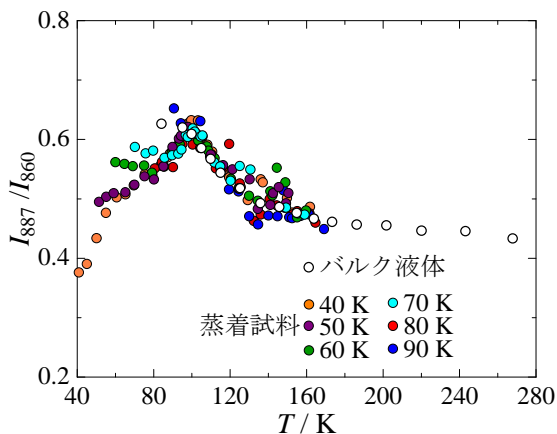


図3 860 cm^{-1} と 887 cm^{-1} のバンドの強度比の変化

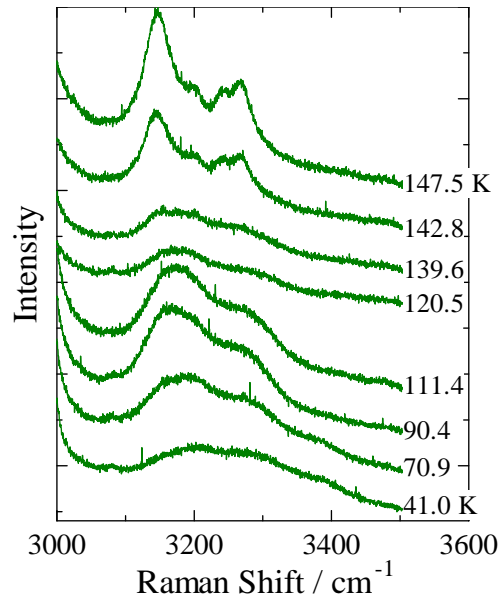


図4 40 K 蒸着の PrOH の昇温による OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルの変化

と考えられる。40 K、50 K 蒸着試料に比べ、60 K、70 K 蒸着試料は昇温開始後しばらく強度比が変化しない。これは比較的高い温度で蒸着した試料の方が安定な分子配置を取っていることを示唆している。

図 4 に図 1 と同じ試料において測定した OH 伸縮振動領域のラマンスペクトルの昇温に伴う変化を示した。 $3100 \sim 3400\text{ cm}^{-1}$ に観測された幅広のバンドの存在は蒸着試料においても水素結合が存在していることを示している。昇温に伴い低波数側のバンド強度が強くなり、ピーク位置が低波数側にシフトした。この変化はガラス転移 T_g よりも低温で生じている。また、ガラス転移直前のバンドは同じ温度のバルクの液体のものにほぼ対応した。したがって、水素結合の状態も、異性体の割合と同様に蒸着後の温度上昇に伴い、平衡状態に向かって変化していると考えられる。

EtOH、BuOH についての関連する結果はポスターにて公表する。

[1] K. Ishii et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82** (2009) 1240.

[2] M.A.Ramos et al., *Philosophical Magazine.*, **91** (2011) 1847-1856