

1P005 配座異性体間の非平衡が引き起こす特異的な状態変化

(学習院大理) ○堺 圭亮、仲山英之、石井菊次郎

[はじめに]

一置換シクロヘキサンは、equatorial 型、axial 型と呼ばれる二つの配座異性体を持つ。配座異性体間にはエネルギー差 ΔH があり、平衡状態では ΔH 、温度 T に依存する存在比を保ってそれぞれの異性体は存在している。平衡状態を保って室温の液体を冷却していくと、エネルギー的に不安定な axial 分子の存在割合はボルツマン分布に従って減少し、融点以下では equatorial 分子だけの結晶になる。異性体間の平衡状態におけるメチルシクロヘキサンの状態変化は報告されているが、低温でも axial 分子が存在するようなアモルファス状態の試料を真空蒸着法により作成し、異性体存在比の非平衡状態を含むアモルファス物質においてどのような構造変化が起こるのかを調べた。

[実験方法]

試料にはメチルシクロヘキサンとクロロシクロヘキサンを用いた。 10^{-7} Pa の真空度のもとで低温の基板に室温の気体試料を蒸着させてアモルファス状態を作成し、昇温過程における状態変化をラマンスペクトルにより追跡した。equatorial 分子、axial 分子はそれぞれ特有のラマンバンドを持っているため (図 1)、それぞれのバンドの散乱断面積を考慮した積分強度比により axial 分子の存在割合を算出できる。作成した低温のアモルファス状態の試料には、平衡状態では axial 分子が存在しない温度であるにもかかわらず、室温での axial 分子の存在比をほぼ保ったまま試料が凍結されていることから、配座異性体間に非平衡が生じている。比較のために、平衡状態における状態変化を、液体冷却により作成した結晶を昇温してそのラマンスペクトルを追跡することにより調べた。

[結果と考察]

メチルシクロヘキサンは、 CH_2 -rocking mode のピーク波数が状態変化に対して敏感であること、平衡状態では二つの結晶相を持つことが知られている。 CH_2 -rocking mode (図 2) に注目することで、アモルファス状態からの昇温における状態変化と、結晶からの昇温における状態変化を比較した。アモルファス状態からの昇温過程では、平衡状態の結晶相 crystal α と crystal β が示すラマンバンドと異なるラマンバンドを見出した (図 3)。このバンドは crystal α 、crystal β とは異なる結晶相に帰属でき、この結晶相を crystal γ と呼ぶことにする。crystal γ が生じた原因としては、平衡状態では低温で存在するはずのない axial 分子の影響が考えられる。図 2 の 100 K 以下のスペクトルでは幅広のバンドが見え、これはアモルファス

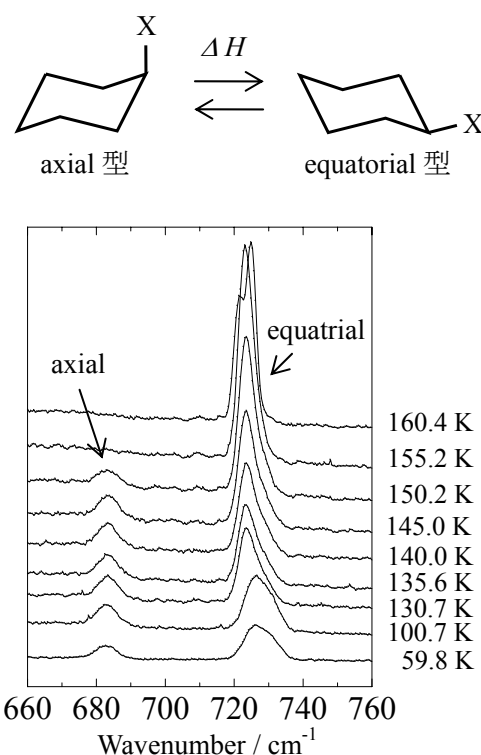


図 1、アモルファスクロロシクロヘキサン昇温にともなう axial 分子、equatorial 分子それぞれの C-Cl 伸縮ラマンバンドの変化

状態における構造の乱れを反映している。106 K でこのバンドは二つに分裂し、これらが crystal α と crystal γ に対応する。crystal γ は 106 K で出現し、130 K で消滅するが、crystal γ が存在する温度領域で axial 分子が存在していること、axial 分子の消滅は crystal γ が消滅するのと同じ 130 K であることから (図4)、crystal γ は axial 分子の存在により生じた結晶相であると言える。また、ラマンスペクトルや X 線回折のデータのさらなる解析から、crystal γ は axial 分子だけの結晶相ではなく、axial 分子と equatorial 分子の混晶であると考えられる。106 K 以下では無秩序なアモルファス物質から秩序を持った結晶への構造緩和、つまり分子間構造緩和が起きていると考えられるが、異性体間の非平衡が平衡に向かう分子内構造の緩和は結晶化の後に起きている。これは、axial 分子が equatorial 分子に形を変えるエネルギーが、分子間構造緩和を起こして結晶化をする時のエネルギーよりも大きいことを意味する。axial 分子の影響で、一時的には crystal γ という準安定相をとるが、分子内構造緩和を起こすのに十分なエネルギーを得ると、結晶内で axial 分子が equatorial 分子に形を変え始めるというのは興味深い現象である。

クロシクロヘキサンの構造変化に関する詳細は要旨では省略するが、ラマンスペクトルのバンド幅のデータなどから、結晶化を起こしても axial 分子の存在が消滅しないことが分かった。axial 分子を含んだ準安定相が生成しているのか、equatorial 分子だけが結晶化を起こして axial 分子がアモルファス状態のまま取り残されているのかは現在のところ定かでないが、今後の実験で明らかにしていく。

異性体間の非平衡が引き起こすこのような特異的な状態変化を、分子間配置に関する緩和だけでなく、分子内構造の緩和といった新しい概念とともに考察していく。

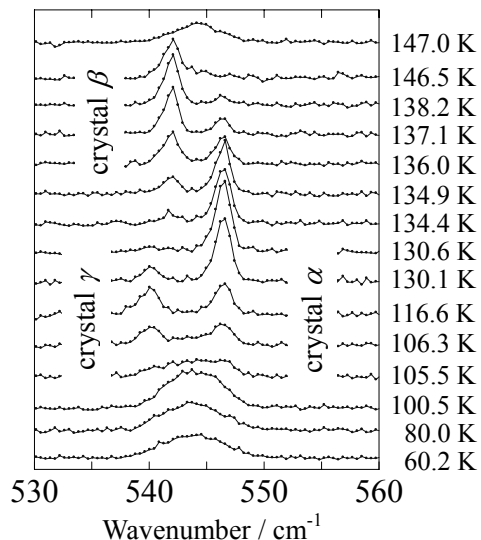


図2、アモルファスメチルシクロヘキサン昇温にともなう CH₂-rocking mode ラマンバンドの変化

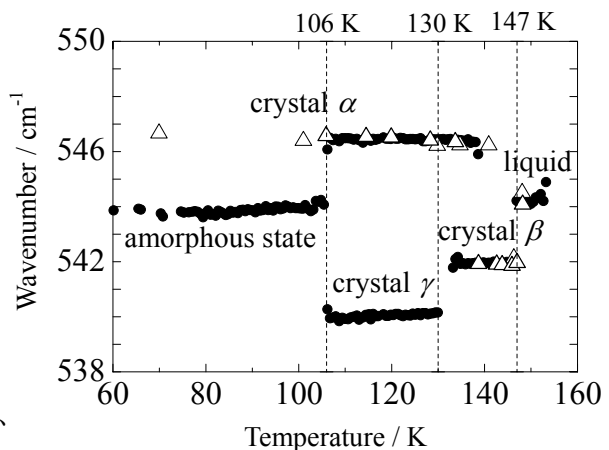


図3、アモルファスメチルシクロヘキサンの CH₂-rocking mode ピーク波数変化 (●) アモルファス状態からの昇温 (△) crystal α からの昇温

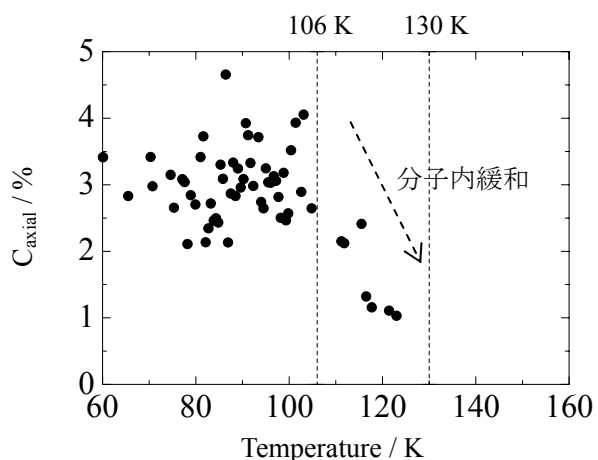


図4、アモルファスメチルシクロヘキサン昇温にともなう axial の存在割合変化 (760 cm⁻¹ 付近のラマンバンドより算出)