

1P074 アルキル/オリゴオキシエチレン系トリブロック化合物の 超高压赤外スペクトル

(広島大院理) ○萩原辰徳, 福原幸一, 江幡孝之

【序】オキシエチレン(OE)鎖(-OCH₂CH₂-)は結晶状態において通常ヘリカル構造をとるが、アルキル/オキシエチレン/アルキルトリブロック化合物 H(CH₂)_n(OCH₂CH₂)_mO(CH₂)_{n'}H (C_nE_mC_{n'}と略) では結晶状態においてブロック鎖長により多様なコンホメーション多形が発現し、総アルキルブロック長がOEブロック長より長い場合にはOE鎖は平面ジグザグ構造をとる。これは平面アルキルブロックにより形成される結晶格子にOEブロックが平面構造をとることで適合化し、アルキル鎖の凝集力により安定化されるためと説明できる。C_nE_mC_{n'}の多形発現はブロック間の結晶化競合と考えられるため、高圧力の印加による加圧結晶化は分子間力のコンホメーション多形に及ぼす影響を調べる上で興味深い。本研究では対称 C₆E_mC₆ 同族体の圧力誘起結晶化を高圧赤外分光法により測定し、圧力が分子コンホメーションやパッキングに及ぼす効果を調べた。

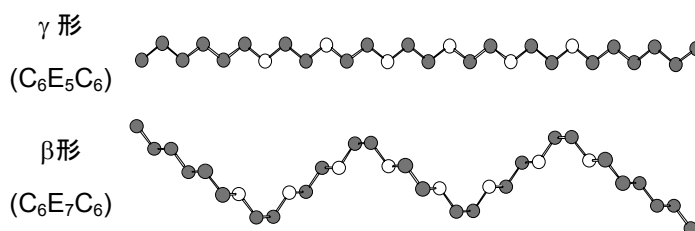


図1 対称 C₆E_mC₆ 同族体の分子形の模式図

【実験】C₆E_mC₆ (m = 1 ~ 7)は当研究室で合成し、99.5 %以上の純度に精製した。超高压赤外スペクトルはダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて 0.1 ~ 4.0 GPa の圧力を印加し、室温で測定した。ガasketには厚さ 0.1 mm の Inconel, 圧力媒体には BaF₂ を使い、圧力の測定にはルビー蛍光の圧力シフトを利用した。固体状態のコンホメーションは赤外スペクトルの基準振動解析により決定した。

【結果と考察】C₆E_mC₆ は低温結晶状態において鎖長や温度履歴により図1に示すような分子形をとる。アルキル鎖がOE鎖に対して長いC₆E₁C₆ ~ C₆E₄C₆の場合、OE鎖が平面構造に変化し、分子全体が伸びたγ形をとる。一方アルキル鎖が相対的に短いC₆E₆C₆, C₆E₇C₆の場合はOE部

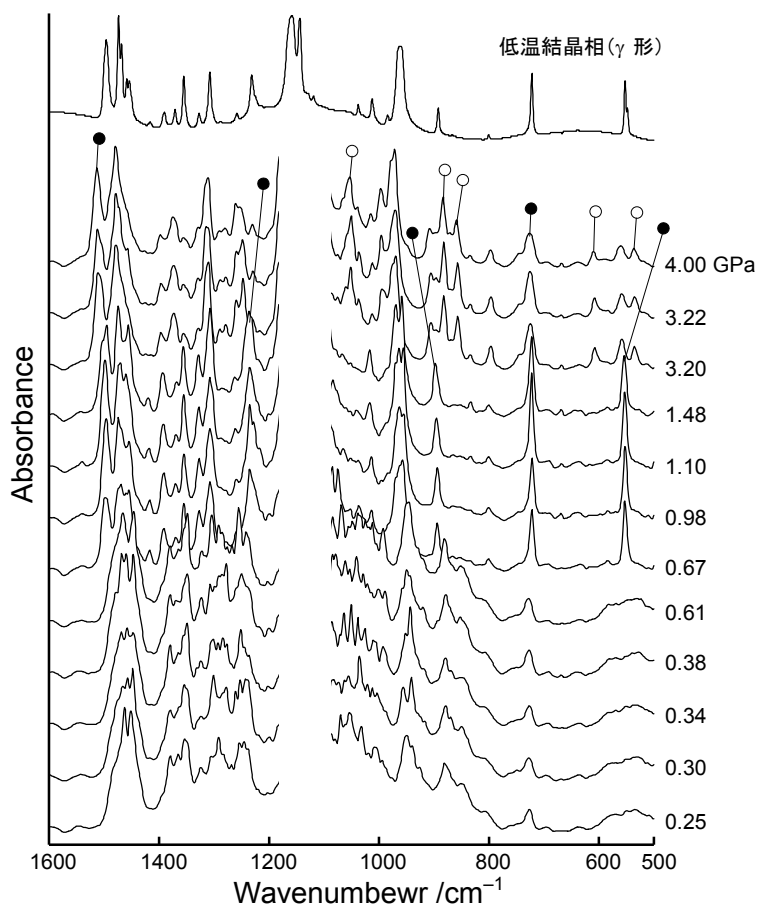


図2 C₆E₅C₆の高圧赤外スペクトル

分がヘリックスとなり、 β 形をとる。 $C_6E_5C_6$ では annealの有無により γ 形と β 形のコンホメーション多形が認められる。

図2に $C_6E_5C_6$ の高圧赤外スペクトルを示す。図の最上に比較のために低温結晶相(γ 形)のスペクトルを示した。 $C_6E_5C_6$ は加圧に伴い約 0.6GPa でスペクトルが変化し、結晶化することがわかる。OE 鎖の平面ジグザグ構造に特徴的な●で示したバンドなど、スペクトルパターンが低温結晶相のものと類似していることから、高圧結晶化においても $C_6E_5C_6$ は γ 形のコンホメーションをとることが明らかになった。さらに圧力を増加させると約 3.2 GPa でこのスペクトルパターンが変化し、○で示したシャープなピークが出現する。これは新たな超高压結晶相への固相転移を示唆している。加圧による同様なスペクトル変化は $C_6E_1C_6 \sim C_6E_5C_6$ についても観測された。 $C_6E_1C_6 \sim C_6E_5C_6$ における液相からの結晶化圧力は約 0.6 GPa でほぼ一定であり、明確な鎖長依存性は認められなかった。

図3に $C_6E_7C_6$ の赤外スペクトルの圧力依存性を示す。 $C_6E_7C_6$ のスペクトルは $C_6E_1C_6 \sim C_6E_5C_6$ に比べ圧力変化が小さいが、約 0.8 GPa で 750 cm^{-1} などのバンドがシャープになり結晶化が確認された。このスペクトルは低温結晶における β 形のパターンと対応している。約 3 GPa 以上の圧力ではスペクトルが全体的にブロードになり、液体状態のスペクトルパターンに類似してくる。したがってこの圧力以上では結晶格子が崩れアモルファス状態になっていると考えられる。 $C_6E_6C_6$ についても同様のスペクトル変化がみられ、結晶化圧力はいずれも約 0.80 GPa 程度であることがわかった。

表1に低温結晶相と高圧結晶相における $C_6E_mC_6$ の分子形をまとめた。このように $C_6E_mC_6$ のシリーズにおいては、分子形の鎖長依存性に関しては低温結晶相と高圧結晶相との間で類似した結果が得られた。低温結晶相でみられた $C_6E_5C_6$ のコンホメーション多形は高圧結晶化では認められず、 γ 形のみが発現した。

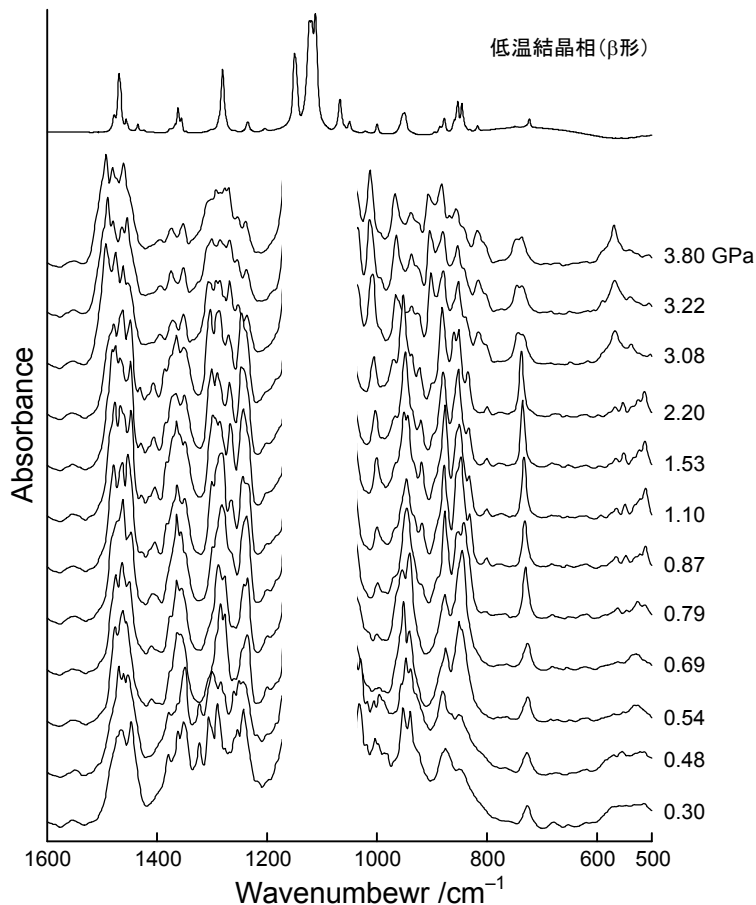


図3 $C_6E_7C_6$ の高圧赤外スペクトル

表1 $C_6E_mC_6$ の固体状態における分子形

	<i>m</i>						
	1	2	3	4	5	6	7
低温結晶相	γ	γ	γ	γ	γ^a/β^b	β	β
高圧結晶相 ^{c)}	γ	γ	γ	γ	γ	β	β

^{a)} annealed ^{b)} unannealed ^{c)} 2 GPa 以下