

【序】アルキル/オキシエチレン/アルキルトリブロック化合物  $H(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_mO(CH_2)_n'H$  (C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>C<sub>n'</sub>と略) 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をとる。図1に代表的な分子形を示す。総アルキルブロック長がオキシエチレン(OE)ブロック長より相対的に長い場合には, 分子全体が伸びた $\gamma$ 形と呼ばれる分子形をとる。これは本来ヘリカル構造が安定な OE ブロックが, 平面アルキルブロックにより形成される結晶格子に適合化した結果得られる特殊な分子形で, 分子内の平面 OE ブロックはアルキル鎖の凝集力により安定化されている。一方アルキル鎖が相対的に短い場合は OE 部分がヘリカル構造の $\beta$ 形をとる。C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>C<sub>n'</sub>の多形発現はブロック間の結晶化競合に起因するため, 高压力の印加による加圧結晶化は相転移や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 C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>C<sub>n</sub> 同族体の超高压赤外スペクトルを測定し, 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について調べた。

【実験】 C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>C<sub>n</sub> ( $n = 6, 8, 10, 12$ ,  $m = 1-7$ )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 0.1-3.7 GPa の圧力を印加し, 室温で測定した。ガスケットには厚さ 0.1 mm の Inconel, 圧力媒体には BaF<sub>2</sub> 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】 図2に一例として C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>C<sub>6</sub> の高压赤外スペクトルの圧力依存性を示す。最上に比較のために低温結晶相( $\gamma$ 形)のスペクトルを示した。C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>C<sub>6</sub> は加圧に伴い約 0.4GPa で結晶化する。青で示したバンドは OE 鎖の平面ジグザグ構造に特徴的であり,

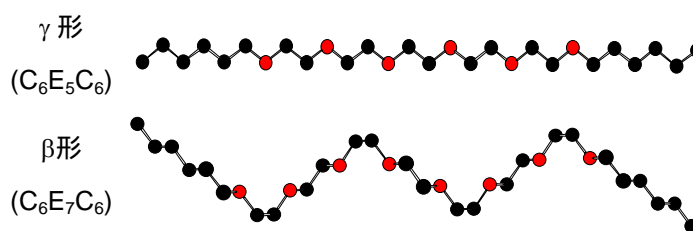


図1 対称 C<sub>6</sub>E<sub>m</sub>C<sub>6</sub> 同族体の分子形の模式図

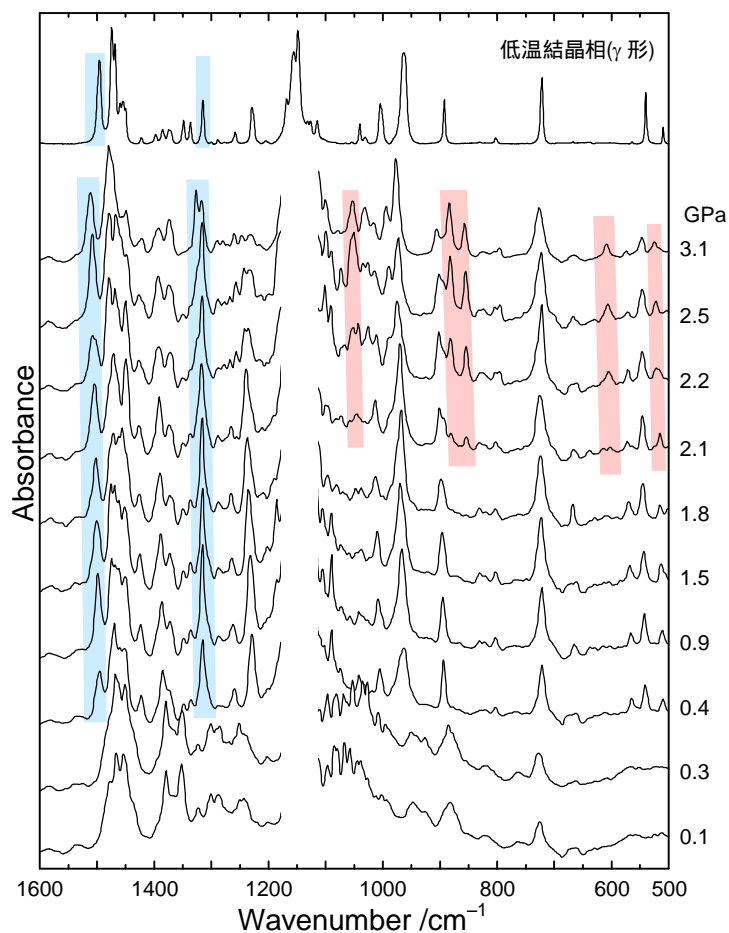


図2 C<sub>6</sub>E<sub>2</sub>C<sub>6</sub>の高压赤外スペクトル

他の領域も低温結晶相のスペクトルと類似していることから、 $C_6E_2C_6$  分子は $\gamma$  形をとることがわかる。さらに圧力を増加させると約 2 GPa でスペクトルが不連続に変化し、赤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。0.4–1.8 GPa の固相を $\gamma$  相、2.1 GPa 以上の固相を $\gamma'$  相と呼ぶことにする。 $\gamma / \gamma'$  相転移に対応するスペクトル変化は本研究で取り扱った他のすべての $\gamma$  形  $C_nE_mC_n$  化合物について観測された。したがって $\gamma / \gamma'$  相転移は $\gamma$  形  $C_nE_mC_n$  化合物に普遍的に見出される現象であると思われる。 $\gamma$  形に特徴的なバンドは 2.1 GPa 以上でも観測されるので、 $\gamma$  相においても分子形は基本的に $\gamma$  形を維持していることがわかる。 $\gamma / \gamma'$  相転移がどのような構造変化に基づくのかを調べるために $\gamma$  相に特徴的なバンドのプロック鎖長依存性を調べた。

図3に  $C_6E_1C_6$ – $C_6E_5C_6$  の約 3.0 GPa における赤外スペクトルを示す。矢印で示した $\gamma$  相に特徴的なバンドの数や波数値が各化合物間で異なっており、この固相転移では OE ブロックが関与する構造が変化していることがわかる。

図4に  $C_nE_2C_n$  ( $n = 6, 8, 10, 12$ ) のスペクトルを示す。矢印で示した $\gamma$  相に特徴的なバンドパターンはスペクトル間で類似しており、アルキル鎖長による変化は OE ブロックを変化させた場合よりも小さい。またこれらのバンドの相対強度は  $n$  の増加に伴い減少しており、これらのバンドの起源が主に OE 部分に関係することが明らかになった。

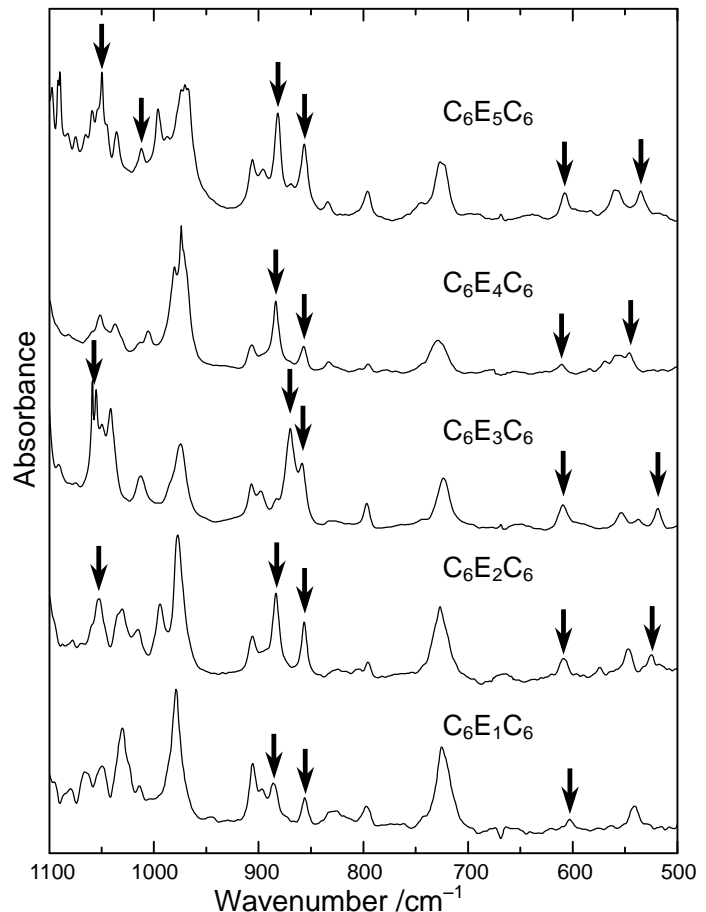


図3  $C_6E_mC_6$  ( $m = 1-5$ )の超高压赤外スペクトル(約 3.0 GPa)

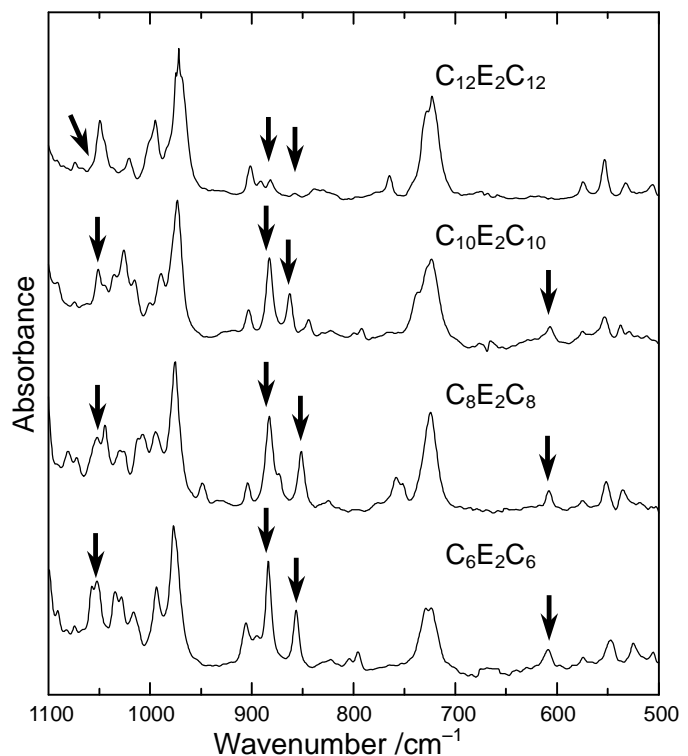


図4  $C_nE_2C_n$  ( $n = 6, 8, 10, 12$ )の超高压赤外スペクトル(約 3.0 GPa)