

【序】 アルキル/オリゴオキシエチレン/アルキル対称トリブロック化合物 $H(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_mO(CH_2)_nH$ ($C_nE_mC_n$) 同族体では、固体状態において種々のコンホメーション多形が見出される。このような柔軟な鎖状分子の多形現象は弱い分子内・分子間力のバランスに起因すると考えられる。本研究では赤外スペクトルにより $C_nE_mC_n$ 分子コンホメーションの鎖長依存性を明らかにし、示差走査熱量測定(DSC)により融解挙動を調べた。また、 $C_{12}E_mC_{12}$ 同族体について、傾斜赤外透過法により結晶内の分子パッキングを調べた。

【実験】 高純度 $C_nE_mC_n$ 試料($n = 6, 8, 10, 12, m = 1-7$, 純度 ≥ 99.6 wt%)を合成し、固体状態のコンホメーションを赤外スペクトルから決定した。また DSC を用いて融点(T_m)や融解熱などを測定した。室温で固体の $C_{12}E_mC_{12}$ 同族体については結晶中の分子パッキングを偏光赤外および傾斜赤外透過法により調べた。

【結果と考察】 図 1 に例として $C_6E_mC_6$ 同族体の固体状態(-40°C)における赤外スペクトルを示す。 $C_6E_5C_6$ では anneal の有無により異なるスペクトルが得られた。系統的な赤外スペクトルの解析から、 $C_6E_1C_6$ から $C_6E_5C_6$ (annealed)までは分子全体が全トランスの平面構造(□形)をとり、 $C_6E_5C_6$ (unannealed), $C_6E_6C_6$, $C_6E_7C_6$ では分子は平面/ヘリカル/平面トリブロック構造(□形)をとることがわかった。これら分子形の模式図を図 2 に示す。アルキル鎖がオキシエチレン鎖に比べて長い場合には、本来ヘリックス構造を取りやすいオキシエチレンブロックが、平面構造を取りやすいアルキルブロックの優勢な分子間凝集力により平面構造に変化し、分子全体が伸びた□形をとる。一方アルキル鎖が相対的に短い場合はオキシエチレン部分はヘリックスとなり、□形をとることがわかった。

図 3 に DSC 測定により得られた $C_6E_mC_6$ 同族体の融点 T_m を相対分子質量 M_r に対してプロットした。図 3 には比較のために n -アルカン類の融点 T_m

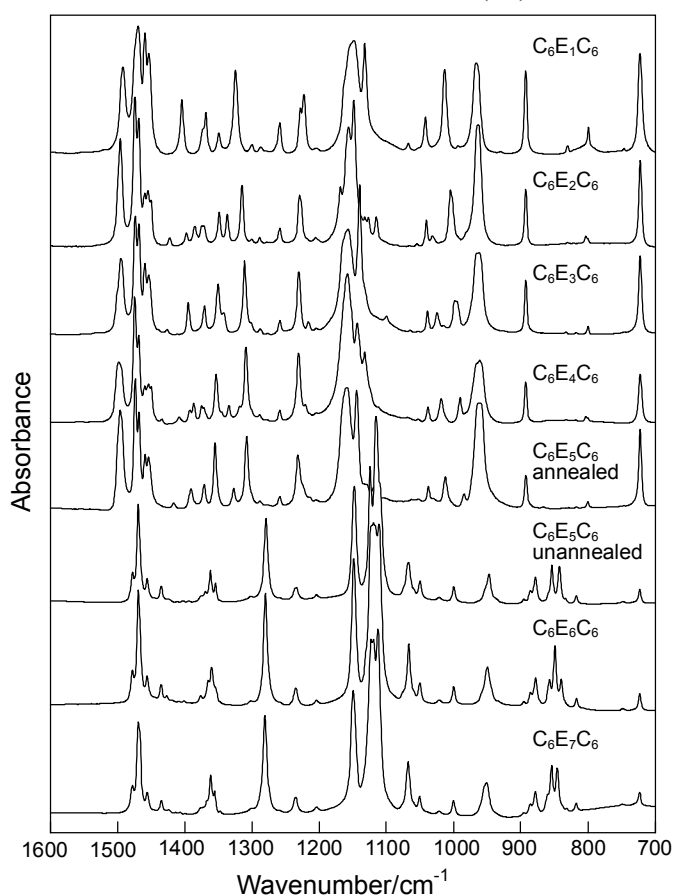


図 1. $C_6E_mC_6$ 固体状態の赤外スペクト

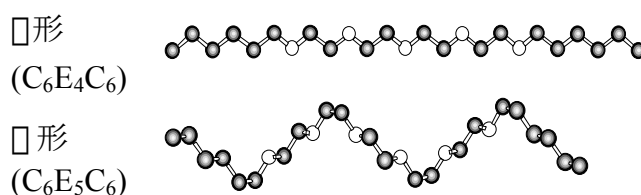


図 2. 対称 $C_nE_mC_n$ の分子形

と回転相転移温度 $T_{t(cry-ro)}$ も示した。 $C_6E_mC_6$ の T_m は対応する n -アルカン類と比べるとかなり低く、分子が n -アルカン類似の□形をとる $m = 1-5$ (annealed) では m の増加と共に階段状に上昇する。この変化は n -アルカン類の T_m で見られる、骨格炭素原子数による偶奇性と類似の現象であると考えられる。一方分子が□形になると $C_6E_mC_6$ は完全融解の前に固相転移（転移温度 T_t ）を経る 2 段階の融解挙動を示すことがわかった。

□形分子の結晶内でのパッキングを調べるために、室温で固体の $C_{12}E_mC_{12}$ 同族体の偏光赤外スペクトルを測定した。スペクトルは、薄板状の $C_{12}E_mC_{12}$ 結晶面を入射光に垂直に配置し、透過法で測定した。結晶と偏光面との相対位置は、結晶表面に観測されたステップ成長に基づく平行な成長線を基準にした。図 4 に $C_{12}E_1C_{12}$ の偏光赤外スペクトルを示す。(a)は成長線に対し電場の偏光面が⊥、(b)は//に配置して測定したスペクトルである。700~800 cm^{-1} の CH_2 rocking mode および 950~1150 cm^{-1} の C-C, C-O stretching mode に基づく領域ではほぼ完全な赤外 2 色性が観測された。このことから分子平面は結晶中で平行に配列し、結晶面に対して垂直であることがわかった。一方、分子軸に対して平行な振動である CH_2 wagging mode が 1200~1400 cm^{-1} に観測されるため、分子軸は結晶面に対し傾斜して配向していることがわかる。これらのことから $C_{12}E_1C_{12}$ 分子の副格子は $M_{\parallel}$ であると考えられる。結晶面を入射光から傾斜させて傾斜赤外透過スペクトルを測定した結果、 $C_{12}E_1C_{12}$ では上記の CH_2 wagging mode の相対強度が傾斜角約 28°で最小となった。したがって分子軸は結晶面に対して約 28°傾斜していることがわかった。

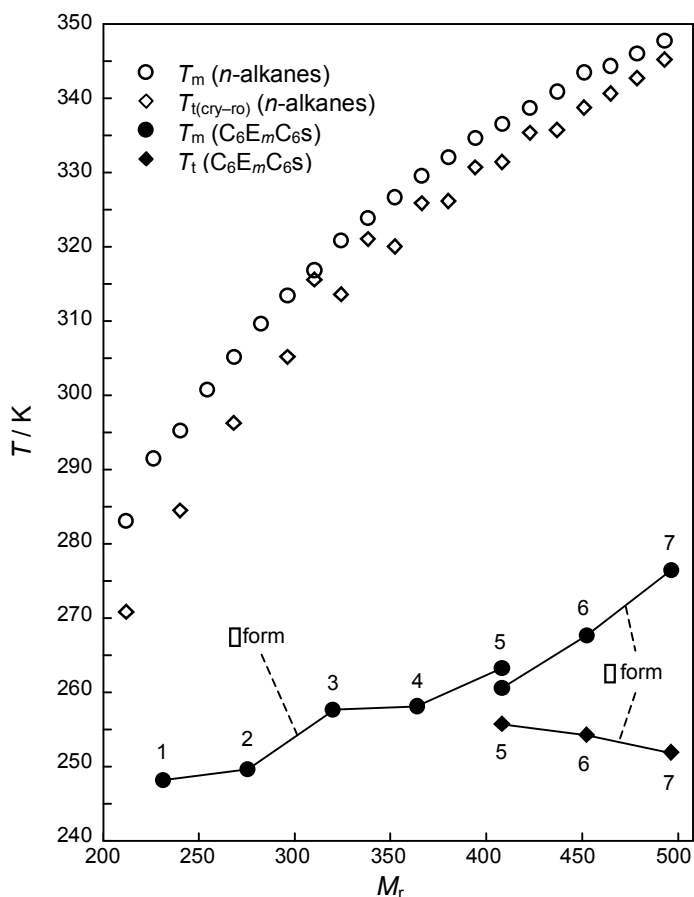


図3 $C_6E_mC_6$ と n -アルカンの融点と転移温

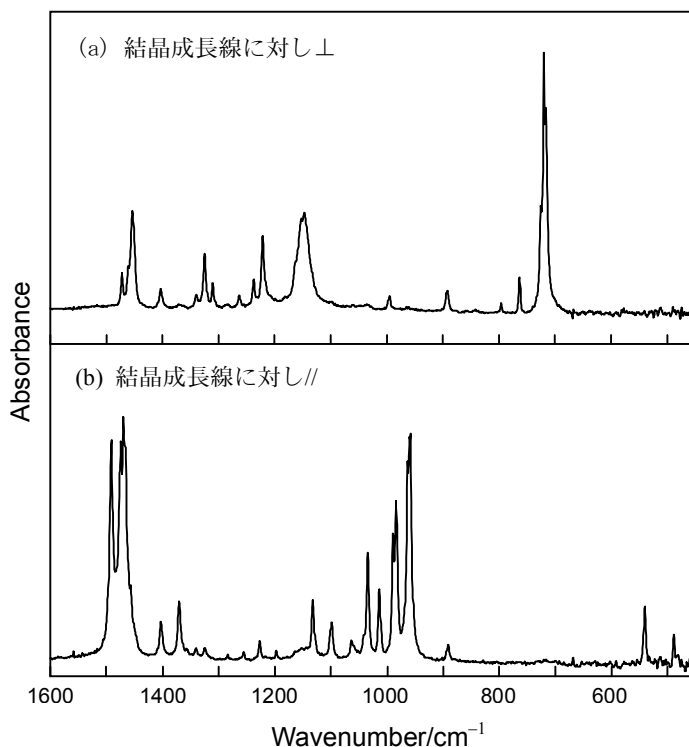


図4 $C_{12}E_1C_{12}$ 結晶の偏光赤外スペクト