

2D01 アルキル/オキシエチレン/アルキルトリブロック化合物の コンホメーションと融解挙動

(広島大院理) 寺井良英, 福原幸一, 江幡孝之

【序】アルキル/オリゴオキシエチレン/アルキルトリブロック化合物 $H(CH_2)_n-(OCH_2CH_2)_mO(CH_2)_nH$ (以下 $C_nE_mC_n$ と略す) は, 結晶状態でブロック鎖長に依存した多様なコンホメーションをとる。これはアルキル鎖とオキシエチレン(OE)鎖の結晶状態における安定なコンホメーションが, それぞれ全トランス平面およびヘリカルと互いに異なることに起因するブロック間の結晶化競合により説明される。これら分子形の例を図1に示す。特に全トランス変態(γ 形)の分子形態は n -アルカン類と類似しているが, $C_nE_mC_n$ 系と n -アルカン類では結晶内における分子間力が異なるため, 熱挙動の比較に興味を持たれる。これら分子結晶の熱挙動には不純物の存在が大きく影響するので, 熱測定においては高純度試料を用いる必要がある。本研究では末端アルキル鎖長の等しい対称 $C_nE_mC_n$ 化合物の高純度試料を用い, 分子のコンホメーションの鎖長依存性および融解挙動を調べた。

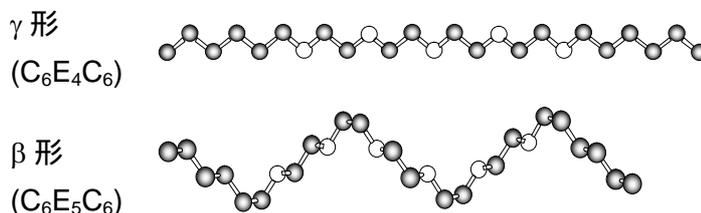


図1. 対称 $C_nE_mC_n$ の分子形

【実験】 $C_nE_mC_n$ ($n = 6, 7, 8, 10, 12; m = 1-8$) を合成し, 純度 ≥ 99.6 wt% に精製した。結晶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, 示差走査熱量測定(DSC)を用いた熱測定により熱力学量を求めた。

【結果と考察】 図2に例として $C_8E_mC_8$ 同族体の結晶状態(230 K)における赤外スペクトルを示す。 $C_8E_6C_8$ 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, $C_8E_1C_8$ から $C_8E_6C_8$ (annealed) までは分子全体が全トランス構造である γ 形をとり, $C_8E_6C_8$ (unannealed), $C_8E_7C_8$,

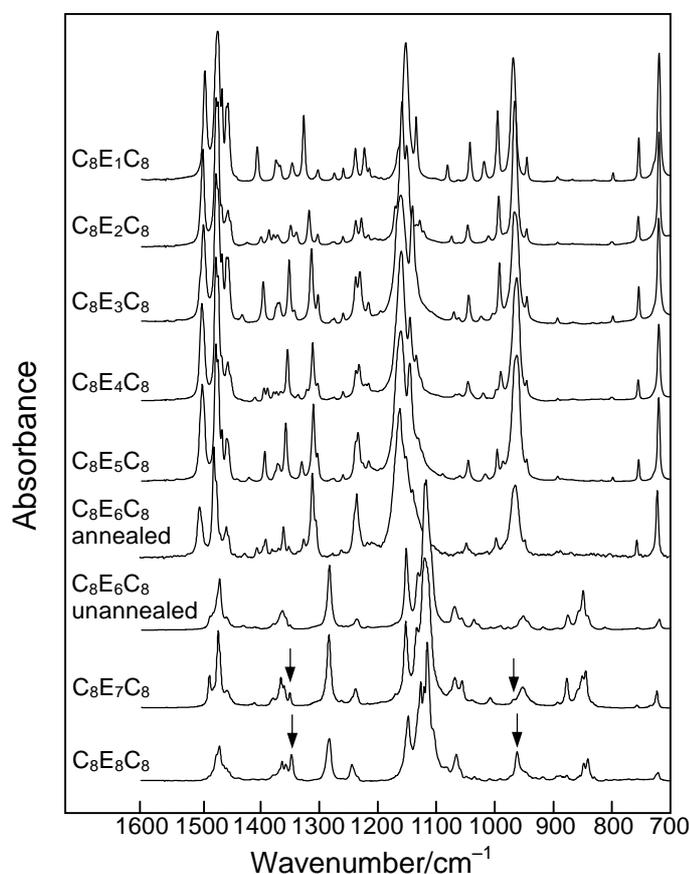


図2. $C_8E_mC_8$ の結晶状態における赤外スペクトル

$C_8E_8C_8$ では分子は OE 部分がヘリカル構造, アルキル部分が基本的に平面構造であることがわかった。しかし, $C_8E_7C_8$ と $C_8E_8C_8$ のスペクトルには矢印で示したアルキル鎖の部分のゴーシュ構造に特徴的なバンドが観測され, アルキルブロックにコンホメーション欠陥が含まれることが明らかになった。この分子形を β' 形とした。表 1 にこれまでに明らかになった $C_nE_mC_n$ 分子の分子形をまとめた。 $C_6E_5C_6$ と $C_8E_6C_8$ では anneal の有無で分子形が異なるコンホメーション多形が観測された。

図 3 に $C_nE_mC_n$ の融点(T_m)と固相転移温度(T_i) および n -アルカンの T_m と回転相転移温度($T_{cry-rot}$)の骨格原子数(N_b)に対するプロットを示す。ここで図中では $C_nE_mC_n$ を $n-m-n$ と略した。まず, γ 形構造をとる $C_nE_mC_n$ について見ると, T_m は骨格原子数が同程度である n -アルカンの T_m や $T_{cry-rot}$ と比べかなり低く, 70K 以上も低い場合がある。同一アルキルブロックの同族体において OE ユニット数(または N_b)による T_m の変化を n -アルカンと比較した場合, $C_nE_mC_n$ の T_m 変化は n -アルカンに比べ非常に小さい。 N_b の増加に伴う T_m 上昇抑制の原因は, OE ブロックの C-O-C 結合部分の静電反発による分子間凝集力の低下によると考えられる。また, T_m は OE ユニット数の増加に伴いジグザグに変化する。これは n -アルカンと同様, 結晶内での分子パッキングが骨格原子数の偶奇により交互に変化するためと考えられる。

一方, β 形をとる $C_6E_5C_6$ (unannealed), $C_6E_6C_6$, $C_6E_7C_6$ では温度の上昇に伴い, まずアルキルブロックが融解し, その後 OE ブロックが融解する。 T_i がアルキル部分の融点, T_m が OE 部分の融点にそれぞれ対応する。 T_i と T_m の間では分子内のアルキル部分のみ融解した部分融解結晶とも呼べる興味深い結晶状態をとる。しかし, β' 形である $C_8E_6C_8$, $C_8E_7C_8$ ではアルキルブロックの明確な融点は観測されなかった。これは β' 形ではアルキルブロックが本質的にコンホメーション欠陥を含有することに対応している。

表1. $C_nE_mC_n$ の固体状態における分子形

n	m							
	1	2	3	4	5	6	7	8
6	γ	γ	γ	γ	γ/β	β	β	
7	γ	γ	γ	γ				
8	γ	γ	γ	γ	γ	γ/β	β'	β'
10	γ	γ	γ	γ	γ			
12	γ	γ	γ	γ				

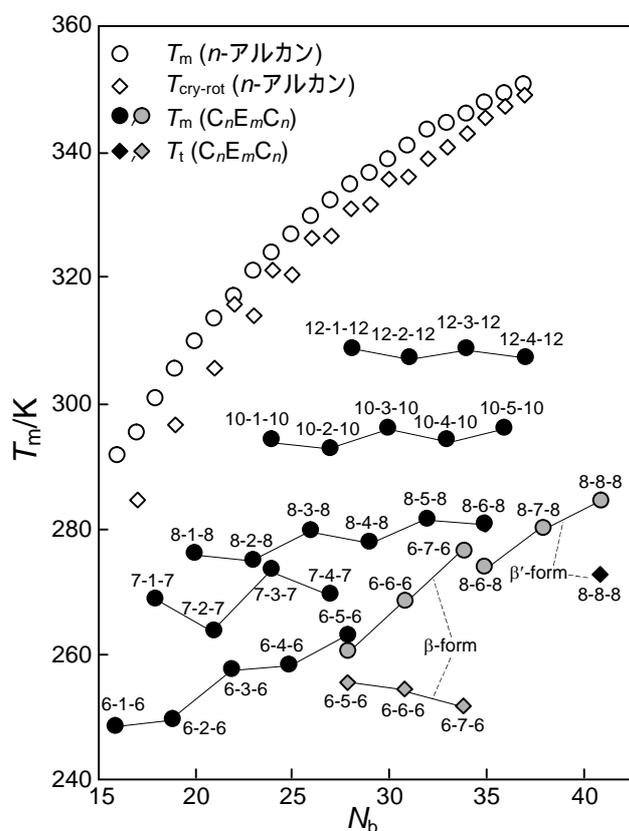


図3. $C_nE_mC_n$ の T_m と T_i 及び n -アルカンの T_m と $T_{cry-rot}$