

広大科研  
15  
13640513  
0130484573

高圧ATR赤外分光法によるオキシエチレンの  
コンホメーションと水和構造の研究

(研究課題番号 13640513)

平成13, 14年度科学研究費補助金(基盤研究(C)(2))

研究成果報告書

平成15年3月

研究代表者 福原 幸一

広島大学図書

0130484573



広島大学大学院理学研究科)助手

中央図書館

高圧ATR赤外分光法によるオキシエチレンの  
コンホメーションと水和構造の研究

(研究課題番号 13640513)

平成13, 14年度科学研究費補助金 (基盤研究(C)(2))

研究成果報告書



平成15年3月

研究代表者 福原 幸一

(広島大学大学院理学研究科)

## 研究課題

高圧ATR赤外分光法によるオキシエチレンの  
コンホメーションと水和構造の研究

## 研究組織

研究代表者：福原幸一（広島大学大学院理学研究科助手）  
研究分担者：なし

## 研究経費

	直接経費	間接経費	計
平成13年度	3,300千円	0千円	3,300千円
平成14年度	400千円	0千円	400千円
総計	3,700千円	0千円	3,700千円

## 研究発表

### (1)学会誌等

K. Fukuhara, M. Akisue, H. Matsuura  
Melting of the All-*trans* Planar Modification of Triblock Oligomers  $\alpha$ -*n*-alkyl- $\omega$ -*n*-alkoxyoligo(oxyethylene)s  
*Chemistry Letters*, 2001, 828-829.

K. Fukuhara, T. Mizawa, T. Inoue, H. Kumamoto, H. Matsuura  
Chain-length dependent Conformatinal Transformation and Melting Behavior of Alkyl/oligo-oxyethylene/alkyl Triblock Compounds.  
I.  $\alpha$ -Hexyl- $\omega$ -hexyloxyoligo(oxyethylene)s  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, to be published.

K. Fukuhara, H. Kumamoto, T. Mizawa, H. Matsuura  
Chain-length dependent Conformatinal Transformation and Melting Behavior of Alkyl/oligo-oxyethylene/alkyl Triblock Compounds.  
II. Constitutional Isomers  $C_{12-x}E_4C_x$   
*Journal of Molecular Structure*, to be published.

K. Fukuhara, T. Inoue, T. Mizawa, H. Matsuura  
Molecular Orientation of All-*trans* Planar Modification of Alkyl/oligo-oxyethylene/alkyl Triblock Compounds in the Solid State  
*Journal of Molecular Structure*, to be published.

K. Fukuhara, T. Mizawa, Y. Terai, H. Matsuura  
Chain-length dependent Conformatinal Transformation and Melting Behavior of Alkyl/oligo-oxyethylene/alkyl Triblock Compounds.  
III.  $\alpha$ -Octyl- $\omega$ -octyloxyoligo(oxyethylene)s  
*Journal of Molecular Structure*, to be published.

K. Fukuhara, K. Matsuzaki, H. Matsuura  
Conformational Transformation of Nonionic Surfactant in the Solid State  
*Chemistry Letters*, to be published.

## (2)口頭発表

1. 三澤孝宏・井上智博・熊本博隆・福原幸一・松浦博厚  
アルキル-オキシエチレン-アルキルトリブロックオリゴマーの固  
体状態におけるコンホメーションと融解過程  
日本化学会中国四国支部・九州支部合同大会, 2001年10月, 松江
2. 三澤孝宏・熊本博隆・井上智博・福原幸一・松浦博厚  
アルキル/オキシエチレン/アルキルトリブロックオリゴマーのコ  
ンホメーションと融解挙動の鎖長依存性  
日本化学会春季年会, 2002年3月, 東京
3. 福原幸一・三澤孝宏・井上智博・熊本博隆・松浦博厚  
オリゴエチレングリコールジアルキルエーテルメタ異性体のコン  
ホメーションと融解挙動  
日本化学会春季年会, 2002年3月, 東京
4. 福原幸一・三澤孝宏・熊本博隆・井上智博・松浦博厚  
全トランスアルキル/オキシエチレン/アルキルトリブロックオリ  
ゴマーの融解挙動  
第38回熱測定討論会, 2002年10月, 金沢
5. 三澤孝宏・寺井良英・井上智博・熊本博隆・福原幸一・松浦博  
厚  
 $C_nE_mC_n$ 型トリブロックオリゴマーのコンホメーション転移(1)  
対称 $C_8E_mC_8$ 同族体  
日本化学会西日本大会, 2002年11月, 小倉
6. 熊本博隆・三澤孝宏・福原幸一・松浦博厚  
 $C_nE_mC_n$ 型トリブロックオリゴマーのコンホメーション転移(2)  
 $C_nE_mC_n$ 位置異性体  
日本化学会西日本大会, 2002年11月, 小倉

7. 井上智博・三澤孝宏・熊本博隆・福原幸一・松浦博厚  
C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>C<sub>n</sub>型トリブロックオリゴマーのコンホメーション転移(3)  
対称C<sub>12</sub>E<sub>m</sub>C<sub>12</sub>同族体  
日本化学会西日本大会, 2002年11月, 小倉
8. 松崎希代香・三澤孝宏・福原幸一・松浦博厚  
C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>型非イオン界面活性剤-水系固相におけるコンホメーション  
転移  
日本化学会西日本大会, 2002年11月, 小倉
9. 福原幸一・三澤孝宏・熊本博隆・井上智博・寺井良英・松浦博  
厚  
アルキル/オキシエチレン/アルキルトリブロックオリゴマーの  
コンホメーション転移と融解挙動  
日本化学会春季年会, 2003年3月, 東京

## 研究成果

研究概要	7
研究目的	8
実験	12
試料	12
測定	12
結果および考察	19
常圧・低温結晶相における $C_nE_m$ のコンホメーション	19
高圧結晶相における $C_nE_m$ のコンホメーション	20
ゲル相における $C_nE_m$ のコンホメーション	21
コンホメーション転移の要因	22
$C_{10}E_7$ の赤外スペクトルの圧力変化	24
$C_{16}E_7$ の赤外スペクトルの圧力変化	26
$C_{16}E_7$ (90%)の赤外スペクトルの圧力変化	30
より高圧での挙動	33
まとめ	37
文献	39

参考資料

学会発表要旨 . . . . . 41

関連自著論文

High-Pressure Infrared Spectroscopy of Molecular Conformation of  
Diblock Oligomers  $\alpha$ -Decyl- $\omega$ -hydroxyoligo(oxyethylene)s in the Solid  
State . . . . . 51

Conformational Transformation of Nonionic Surfactants  $\alpha$ -Decyl- $\omega$ -  
hydroxyoligo(oxyethylene)s ( $C_{10}E_m$ ) in the Solid State with Addition of  
Water . . . . . 53

Melting of the All-*trans* Planar Modification of Triblock Oligomers  $\alpha$ -*n*-  
alkyl- $\omega$ -*n*-alkoxyoligo(oxyethylene)s . . . . . 55

Chain-length dependent Conformatinal Transformation and Melting  
Behavior of Alkyl/oxyethylene/alkyl Triblock Oligomers. I.  $\alpha$ -Hexyl- $\omega$ -  
hexyloxyoligo(oxyethylene)s . . . . . 57



## 研究概要

本研究課題においては、代表的な非イオン界面活性剤であるアルキル/オキシエチレン系ジブロックオリゴマー-水系および関連化合物の高圧下における分子コンホメーションと水和挙動を、ダイヤモンドATRセルおよびダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いて調べ、これら柔軟な鎖状分子の分子結晶における分子コンホメーションと分子パッキング、さらに水和がこれらにおよぼす影響を、主に圧力・温度をパラメータとして総合的な構造化学的研究を行った。高圧ATRを用いた赤外分光学的実験手法はスタンダードな方法が確立されていないため、本課題の初年度は主にサンプリングや光学系の改良を行った。詳細は実験の項に示す。主な研究成果として、

- (1) ダイヤモンドATRにおける高圧発生
- (2) *in situ*圧力測定のための新しいインジケーター
- (3) アルキル/オキシエチレン系ジブロックオリゴマー-水系の高圧結晶相におけるコンホメーション・水和の組成・圧力依存性などに関する知見が得られた。

## 研究目的

オリゴオキシエチレンや糖類誘導体などの非イオン水溶性オリゴマーの相挙動や水和状態に関しては、これらを親水基として持つ非イオン界面活性剤-水系について多くの研究が行われている[1, 2]。図1に非イオン界面活性剤-水系状態図の典型例を示す。しかしそのほとんどはミセル・中間相など、室温以上で比較的低濃度の水溶液系での研究に限られており、高濃度・低温域に発現するゲル相における水和状態に関する分子論的研究はほとんど行われていない。実際、非イオン界面活性剤のゲル相については、水和錯体を形成しているのか、それとも相分離固体状態であるのかでさえいまだに明確にされていない[3-9]。本研究はこれまでに明らかにされていなかった濃厚水溶液系におけるオキシエチレン鎖のコンホメーションと水和モードとの相関を、圧力・温度をパラメータとして赤外分光法により解明することを目的とする。

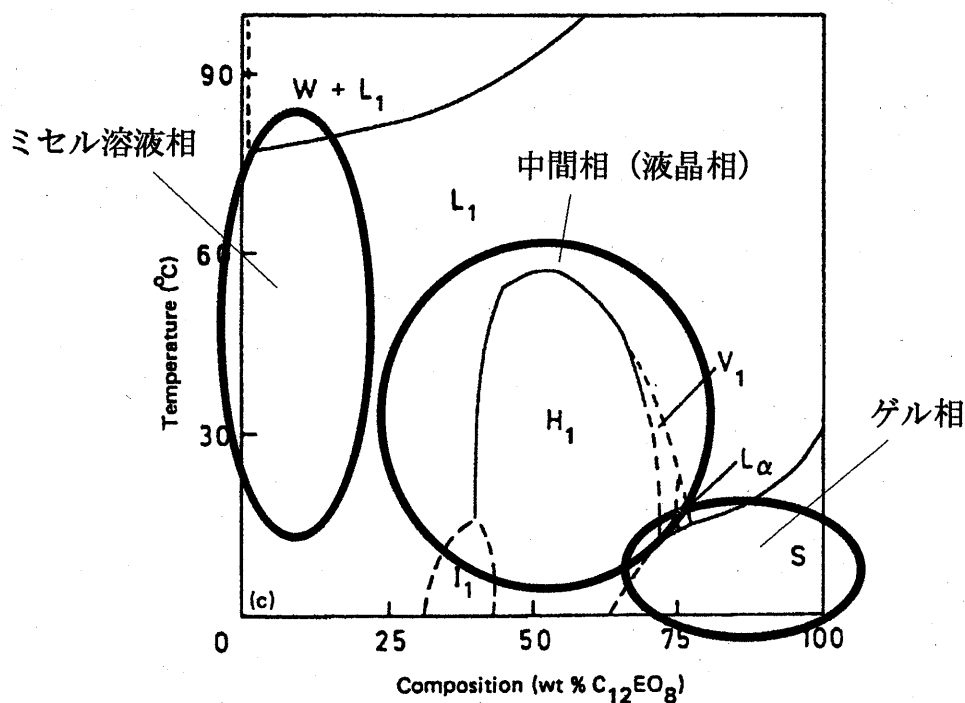


図1 非イオン界面活性剤(C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>)-水系の温度-組成状態図 (文献2)

本テーマの特徴と利点を以下に示す。まず方法論的見地から、

(1) 赤外分光法は分子のコンホメーションおよび水素結合状態を *in situ* で観測する最良の手法である。我々は基準座標計算をベースにした分子振動解析法を用い、赤外スペクトルの指紋領域から鎖状オリゴマーの分子コンホメーションを解析する方法を確立しており[10]、コンホメーションの変化を詳細に知ることができる。

(2) 圧力は温度と共に熱力学的に最も基本的で重要な変数であり、その空間的な分布特性や時間に対する応答性が温度よりも優れている。温度や組成に加えて圧力をパラメータとすることで、系の状態をより詳細に調べることが可能になる。特に水溶液系について圧力を変数として用いる理由は、高圧力下では水分子が関与する水素結合モードの変形が期待できるので、非イオン水溶性分子の溶存構造を調べるために有力な手段であるからである。

(3) 高圧セルとして一般的に用いられる対向アンビル型による透過測定法では、加圧に伴いアンビル間の距離が変化するので試料厚みを制御するのは不可能であり、500 MPa以下の圧力制御が困難である。それに対してATR法では現在数100 MPa程度の圧力までしか得られないが、実効試料厚みをほぼ一定にできる。さらに、高圧ATRエレメントとして用いられるダイヤモンドはあらゆる溶媒に不溶なので、水溶液系での窓材として最適である。

ATRとDACを併用した本研究によりオキシエチレン鎖の水和プロセスを広範な温度・圧力・濃度領域において総合的に理解できるようになる。

次に、対象化合物群の物性的見地からは、

アルキル/オキシエチレン系ブロックオリゴマーにおける無水状態のオキシエチレン鎖のコンホメーションに関して、我々はブロック鎖長などに依存した非常に興味深いドラスティックなコンホメーション転移を見出した[11-23]。一例として、アルキル/オキシエチレン/アルキルトリブロックオリゴマーでは、オキシエチレン鎖長がアルキル鎖より長い場合にはアルキル鎖

は平面ジグザグ、オキシエチレン鎖はヘリックスのトリブロック型コンホメーションをとるが、オキシエチレン鎖がアルキル鎖より短い場合は分子全体が伸びた全トランス平面構造をとる。このコンホメーション変化を図2に模式的に示す。

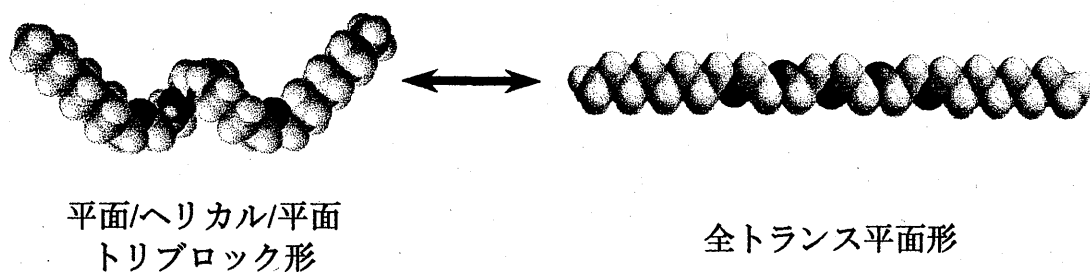


図2 アルキル/オキシエチレン/アルキルトリブロック化合物の  
コンホメーション転移

オキシエチレン鎖は固体状態においてはヘリックス構造が安定であるが、高分子量オキシエチレン繊維に張力をかけた場合などに平面ジグザグ変態をとることが報告されている[24]。この平面ジグザグ変態は外部張力がかけられている場合のみ存在し、張力を除くとヘリックス構造に可逆的に戻る。これは外力により誘導されるオキシエチレン鎖のコンホメーション転移現象と考えられる。アルキル/オキシエチレン系ブロックオリゴマーにおけるオキシエチレン鎖のコンホメーション転移にはアルキルブロックの凝集力と上記のオキシエチレン鎖のコンホメーション保持力との競合が関係している。また、我々は加圧によりオキシエチレン鎖のコンホメーションが変化する場合もあることを見出した[25]。これは両分子形の結晶密度および結晶化速度が異なるためである。本研究ではアルキル鎖とオキシエチレン(OE)鎖とから成る一連の鎖状ブロックオリゴマー同族体(ジブロック系： $\text{H}(\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$   $\text{C}_n\text{E}_m$ ，およびトリブロック系： $\text{H}(\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{-O}(\text{CH}_2)_n\text{H}$   $\text{C}_n\text{E}_m\text{C}_n$ )-水系について分子コンホメーションや水和状態の圧力依

存性を調べる。これらの同族体はブロック鎖長や温度履歴などにより、固体状態におけるコンホメーションが大きく変化する[11-23]。このような系についてブロック鎖長および系の組成を変化させ、系統的にコンホメーション転移と圧力との関係を調べることにより、オキシエチレン鎖のパッキングエネルギー、水和状態、さらにコンホメーション安定性に関する知見が得られる。

本研究では高圧ATRおよびDACを用いて約2 GPaまでの高圧下において、上記化合物-水系におけるコンホメーション転移の圧力-鎖長-組成依存性および水和状態を調べる。

## 実験

### 試料

本研究で用いたジブロックオリゴマーはアルキル鎖としてデシル基(C<sub>10</sub>)、ドデシル基(C<sub>12</sub>)、ヘキサデシル基(C<sub>16</sub>)、および7ユニットのオキシエチレンを持つ一連のC<sub>n</sub>E<sub>7</sub> (n = 10, 12, 16)で、ニッコーケミカルズ、シグマおよび和光純薬より購入した。IR測定によるチェックで購入時の試料には酸化分解物のものと思われるカルボン酸残基の存在が認められたので、Ca(OH)<sub>2</sub>により中和・固定化した後、真空蒸留および分子蒸留により精製した。

純度は赤外スペクトルおよびガスクロマトグラフィーによりチェックした。

### 測定

高圧ATRによる測定には、サンプリング・赤外光学系の改良・圧力測定などの課題を、測定条件や試料によりクリアする必要がある。以下にこれらの条件設定について示す。

#### ATRへのサンプリング

ATRの概略図を図3に示す。高圧発生部となるサンプルチャンバーは下部のダイヤモンド(ZnSeレンズ表面に接着された板状のダイヤモンド内部反射エレメントIRE)と上部の加圧シュー、およびガスケットからなる。サンプルチャンバーの大きさはガスケットの厚みとガスケットにあけた穴の大きさによるが、直径0.5~1.0 mm、深さ0.3~1.0 mm程度である。サンプルチャンバー内にはサンプルと共に圧力媒体や圧力インジケータを封入する。サンプルチャンバーは微小であるので、サンプリングは全て顕微鏡下で行う。正立像を得るために、実体顕微鏡(OLYMPUS SZ1145R、倍率100倍~400倍)を用いた。画像はCCDビデオカメラ(ELMO DT50E)を通じて直接CRT上またはパソ

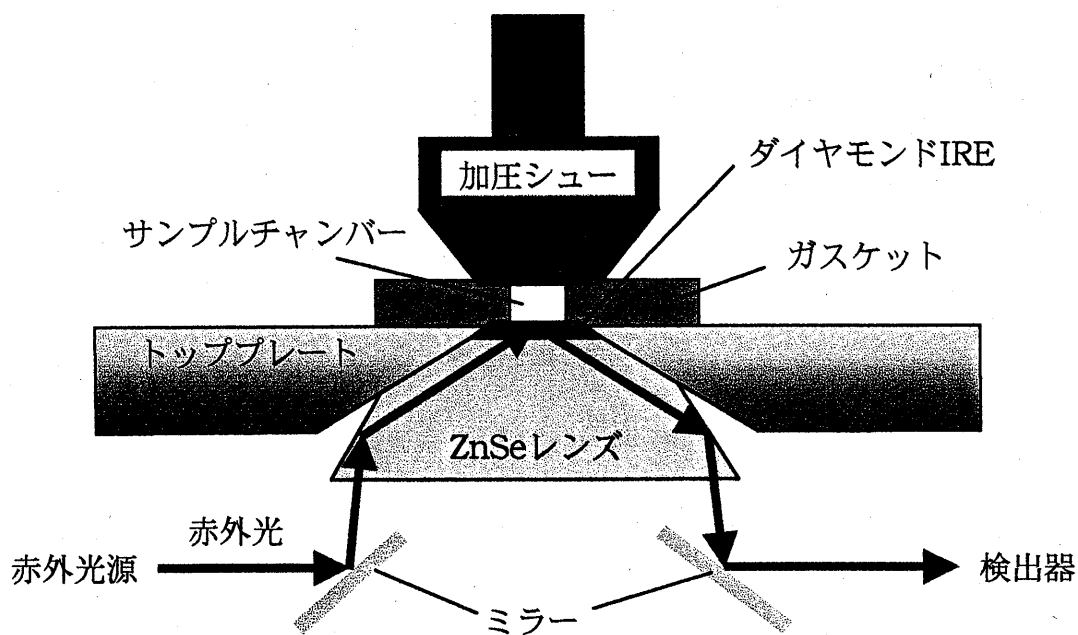


図3 ダイヤモンドATRセル模式図

コンを通じてモニター可能で、必要ならばその工程や結果を静止画やムービーとして記録できるようにした。これにより複数の研究者や学生がマニピレーターの工程を同時に観察でき、また後にそれらを参照したり、画像解析を行うことができる。

測定は上部の加圧シューをハンドルを回してガスケットに接触させた状態で行う。圧力は加圧シューのハンドルを回すことで変化させる。シューの取り付けてあるアームにかかる大まかな力は付属のパワーインジケータでモニターできる。サンプルにかかっている実際の圧力は圧力インジケータにより検定する。サンプルチャンバーが微小であること、ダイヤモンドの熱伝導性が大きいこと、また固体圧縮に準じていることなどから、本研究の加圧プロセスは等温圧縮過程とすることができる。

## 加圧シュー

付属の加圧シューはもともと高圧発生を目的としたものではなく、材質・先端部の形状などを改良する必要がある。したがって材料は焼き入れをした鋼を用い、加圧シューの先端部は円錐部の頂を水平に（直径1.0 mm）切断したものを既製の加圧ハンドル部に取り付けて用いた。

## ガスケット

DACなど超高压測定で用いられるガスケット材料としては、パイロフェライト、ステンレス、インコネルなどがあるが、本研究の高圧ATRでは200 MPa程度の圧力制御を目的としているので、より柔らかいアルミニウム、鉛、スズ、銅などを用い、チャンバー口径や厚みなどの最適条件を検討した。サンプル穴は通常の金属ドリル（直径0.3~1.0 mm）により穿孔した。穿孔後のガスケットは4000番までのサンドペーパーでバリ取り・平滑化を行いコンパウンドによりATRのダイヤモンド面上に保持した。

## 圧力媒体

赤外透過光測定にはサンプルの厚みが大きくなりすぎるので、サンプルを希釈し静水圧をかけるための圧力媒体が必要となる。しかしATR法ではサンプル自体の厚みは極端に薄い場合でなければ、実効厚みには関係しない。また、本研究で用いる $C_{10}E_m$ サンプルは液体であり、固体では分子結晶となるためにほぼ静水圧が達成されると考えられる。したがって本研究では圧力媒体は使用しないことにした。本法によるスペクトルの再現性が確認できた。



## 圧カインジケータ

DACではルビー蛍光の圧カシフトを利用するルビー蛍光法[26–28]を用いる。しかしATR法では光学系の制約によりレーザー光を試料室内に導入できないので、*in-situ*で圧カ測定可能な他の圧カインジケータを用いる必要がある。マンガニンゲージなどの電氣的測定法はサンプルチャンバ容積が小さいため採用が困難である。そこで本研究では、最近報告されたBaSO<sub>4</sub>の約983 cm<sup>-1</sup>の赤外吸収バンドの圧カシフトを用いる新しい圧カインジケータ[29]を応用し、圧カをモニターした。BaSO<sub>4</sub>の約983 cm<sup>-1</sup>の赤外吸収バンドの圧カシフトを図4に示す。BaSO<sub>4</sub>の983 cm<sup>-1</sup>のバンドは半値幅が小さく、また圧カによるシフト量大きい ( $P$  (MPa) = 209.7 ×  $\Delta\nu$  (cm<sup>-1</sup>) + 3.1 × ( $\Delta\nu$  (cm<sup>-1</sup>))<sup>2</sup>) ので数100 MPa程度までの圧カ変化をモニターするのに有利である。また、図5に示すように、BaSO<sub>4</sub>は950~1250 cm<sup>-1</sup>の領域を除くほとんどの赤外領域で透明である。

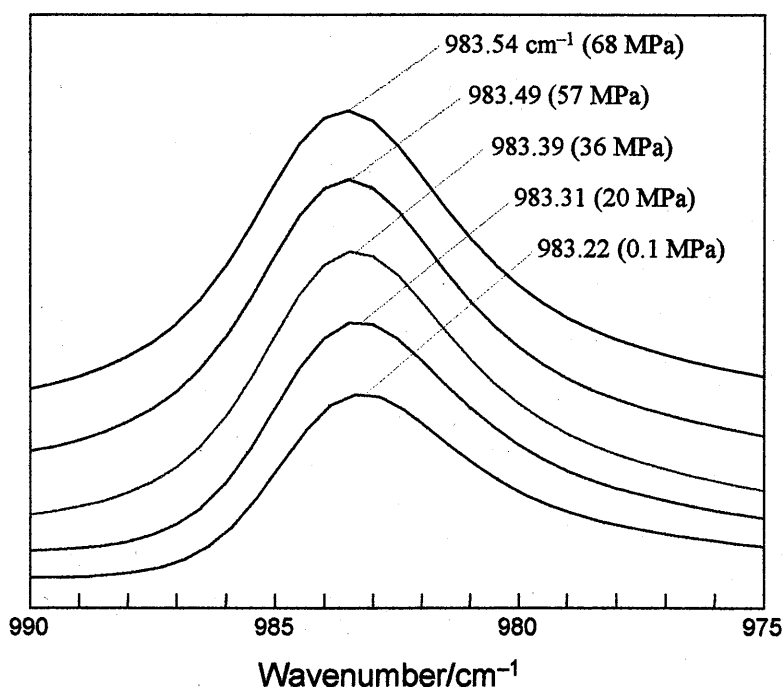


図4 BaSO<sub>4</sub>の約983 cm<sup>-1</sup>の赤外吸収バンドの圧カシフト

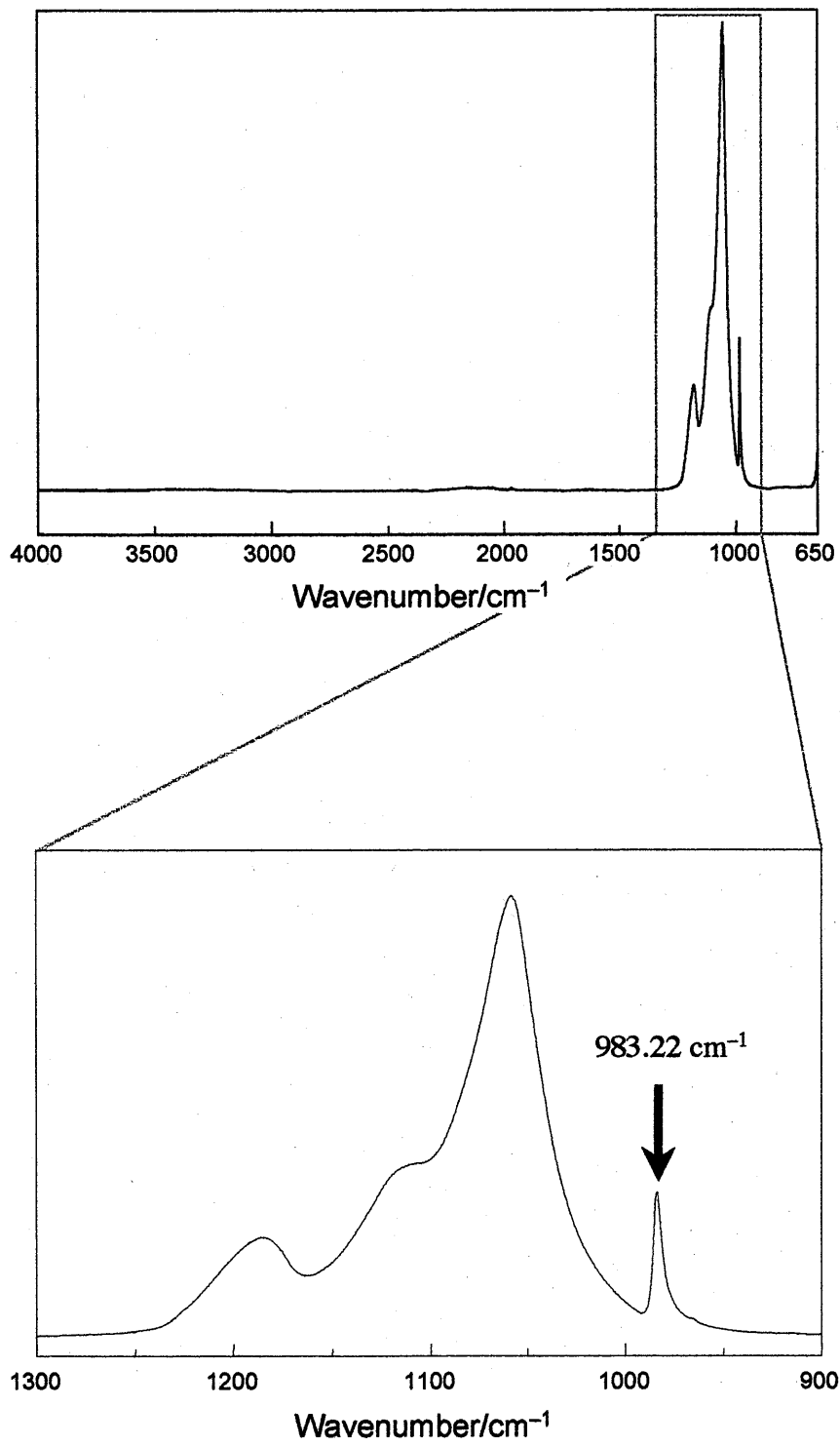


図5 BaSO<sub>4</sub>の赤外スペクトル

## 赤外スペクトル測定

ダイヤモンドATRと試料との実効接触面積は約2 mm<sup>2</sup>であり、ガスケットを介するので面積はさらに小さくなる。そこで本課題では検出感度・S/N比共に優れており、ATRとのマッチングがよいFT-IR(Perkin Elmer Spectrum One)を用いた。ATR専用のアームガイドを作成し、加圧シューとガスケットとの位置決めを精密に行い、試料の交換を簡単に再現良くできるようにした。

DACでの測定も同じ分光器により行った。DAC測定の詳細に関しては、文部省科学研究費報告基盤研究(C)(2)(10640492)「鎖状ブロック化合物のコンホメーション転移の圧力依存性」報告書を参照されたい。

赤外スペクトルの測定はATRでは分解能2 cm<sup>-1</sup>、積算50回で、DACおよび低温セルは共に分解能4 cm<sup>-1</sup>、積算200回で行った。

なお、低温測定に関しては、Peltier冷却法を計画したが、ATRプレートの熱容量が大きいことと、ダイヤモンドプレートとZnSeレンズ間の接着が熱膨張率の差から損傷を受けるおそれが生じたので、本研究では見送った。

## 赤外スペクトル解析

アルキルブロックおよびオキシエチレンブロックのコンホメーション解析にはコンホメーション-スペクトル相関[10]を用いた。C<sub>n</sub>E<sub>m</sub>系化合物に用いられる相関図の例を図6に示す。コンホメーション-スペクトル相関とはそれぞれのブロックのモデル化合物であるアルカンやオリゴオキシエチレンなど数種の分子について数100のコンホメーションによる詳細な基準振動解析により得られた振動スペクトルの波数と局所的なコンホメーションとを関連づけるものであり、この相関を用いることによりスペクトルを測定するだけで複雑な計算をすることなしにある程度のコンホメーション状態を評価することができる。

Conformation-spectrum correlations for the  $C_nE_m$  compounds

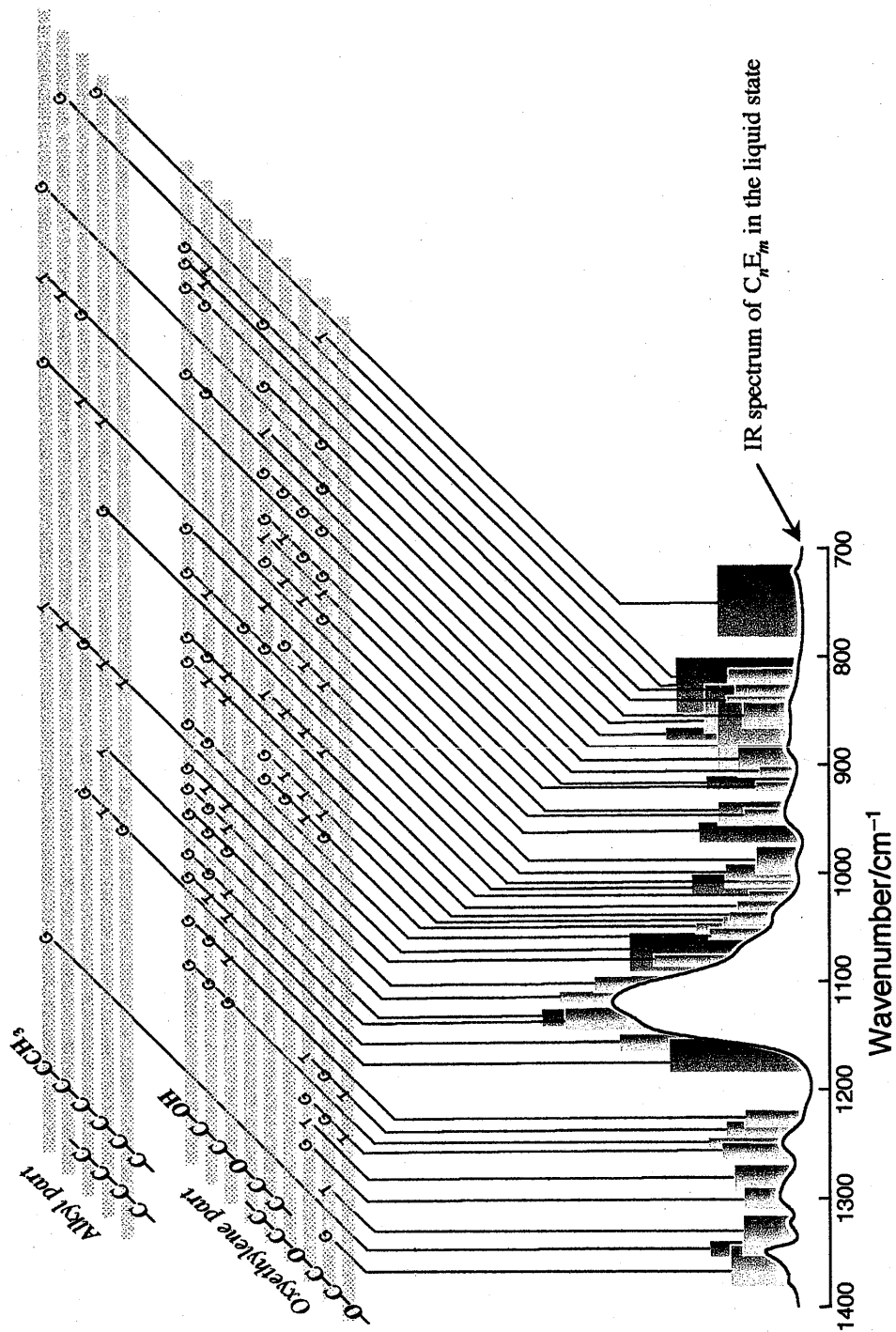


図6  $C_nE_m$ 化合物のコンホメーション-スペクトル相関図

## 結果及び考察

高圧固体・ゲル相の結果を述べる前に、 $C_nE_m$ 系化合物の常圧固体・ゲル相関係について得られている情報を示す。(1)常圧・低温固体相における分子コンホメーションに関しては、種々の鎖長の同族体について振動分光法により我々が広範に明らかにしてきた[11-16]。また、(2)高圧結晶化における分子形の変化についても、いくつかの新事実が明らかになった[25]。詳細については文部省科学研究費報告基盤研究(C)(2) (10640492)「鎖状ブロック化合物のコンホメーション転移の圧力依存性」報告書を参照されたい。さらに、(3)水和固体であるゲル相における分子コンホメーションの挙動についても興味深い結果が得られた[30]。以下にその結果の一部を示す。

### 常圧・低温結晶相における $C_nE_m$ のコンホメーション

本研究の参照となる常圧・低温結晶相における $C_nE_m$  ( $n = 10, 12, 14, 16, m =$

表1  $C_nE_m$ の固体状態におけるコンホメーション

$n$	$m$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
10	$\gamma+\gamma_T$	$\gamma$	$\gamma$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
12	$\gamma+\gamma_T$	$\gamma$	$\gamma^a/\beta^b$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
14	$\gamma+\gamma_T$	$\gamma$	$\gamma$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
16	$\gamma+\gamma_T$	$\gamma$	$\gamma^a/\beta^b$	$\beta$	$\beta$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$

<sup>a</sup> Crystalline solid obtained by rapid cooling of the liquid.

<sup>b</sup> Crystalline solid obtained by slow cooling of the liquid.

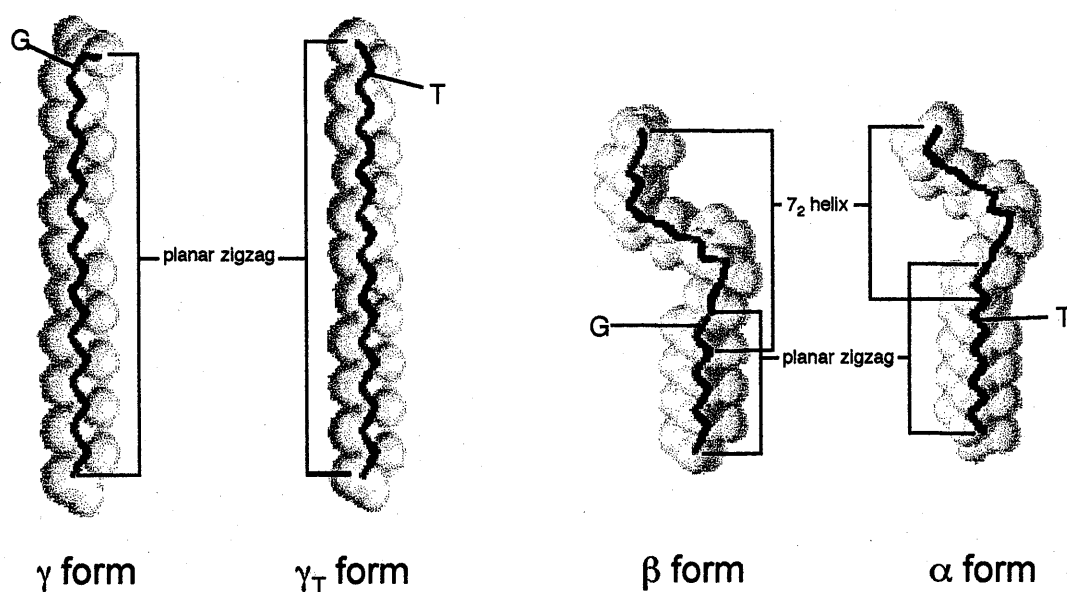


図7  $C_nE_m$ 分子のコンホメーション

1-8)のコンホメーションを表1および図7に示す[11-16]。この同族体は $m = 1-3$ ではオキシエチレン鎖のC-C結合がトランス(T)を含む $\gamma$ または $\gamma_T$ 形であるが、 $m = 3-8$ ではアルキル鎖は基本的に平面ジグザグ、オキシエチレン鎖はヘリックスの $\alpha$ または $\beta$ 形をとる。また、 $m = 3$ では冷却固化条件によりコンホメーション多形が観測された。 $\alpha$ 形と $\beta$ 形はオキシエチレンブロックに隣接するアルキルブロック接合部のC-C結合のコンホメーションのみが異なっており、 $\alpha$ 形はTで $\beta$ 形はゴーシュ(G)である。興味深いことに、 $\alpha$ 形は $m = 7$ の同族体でのみ見出された。これはアルキル鎖とオキシエチレン鎖とで固体状態で安定なコンホメーションが異なるために、結晶内でのパッキングの要請によるものであると考えられる。

### 高圧結晶相における $C_nE_m$ のコンホメーション

$C_{10}E_m$ のシリーズについて、DACを用いて約4 GPaまで加圧し、分子コンホメーションの圧力依存性を調べた[25]。その結果、低温結晶化では $m \leq 3$ のみ得られた $\gamma$ 形が $m \leq 6$ で観測された。これは加圧下での結晶化ではオキシエ

チレンブロックに比べ、アルキルブロックの結晶化が優勢になるためであると考えられる。また、加圧履歴依存コンホメーション多形[31]や、高圧アモルファス化[32]などの興味深い結果が得られた。

### ゲル相における $C_nE_m$ のコンホメーション

$C_nE_m$ -水系のゲル相における分子コンホメーションの挙動が最近明らかになった[30]。 $C_{10}E_6$ と $C_{10}E_7$ の $-20^\circ\text{C}$ における固体状態のスペクトルの水添加による変化を図8に示す。 $C_{10}E_6$ は無水固体状態では $\beta$ 形であり、水の添加によってもスペクトルに変化はなく $\beta$ 形を維持している。それに対して $C_{10}E_7$ は無水固体は $\alpha$ 形で、水の添加により約90%までは変化がないが、それ以上水を加えるとスペクトルが変化し、 $\beta$ 形になる。

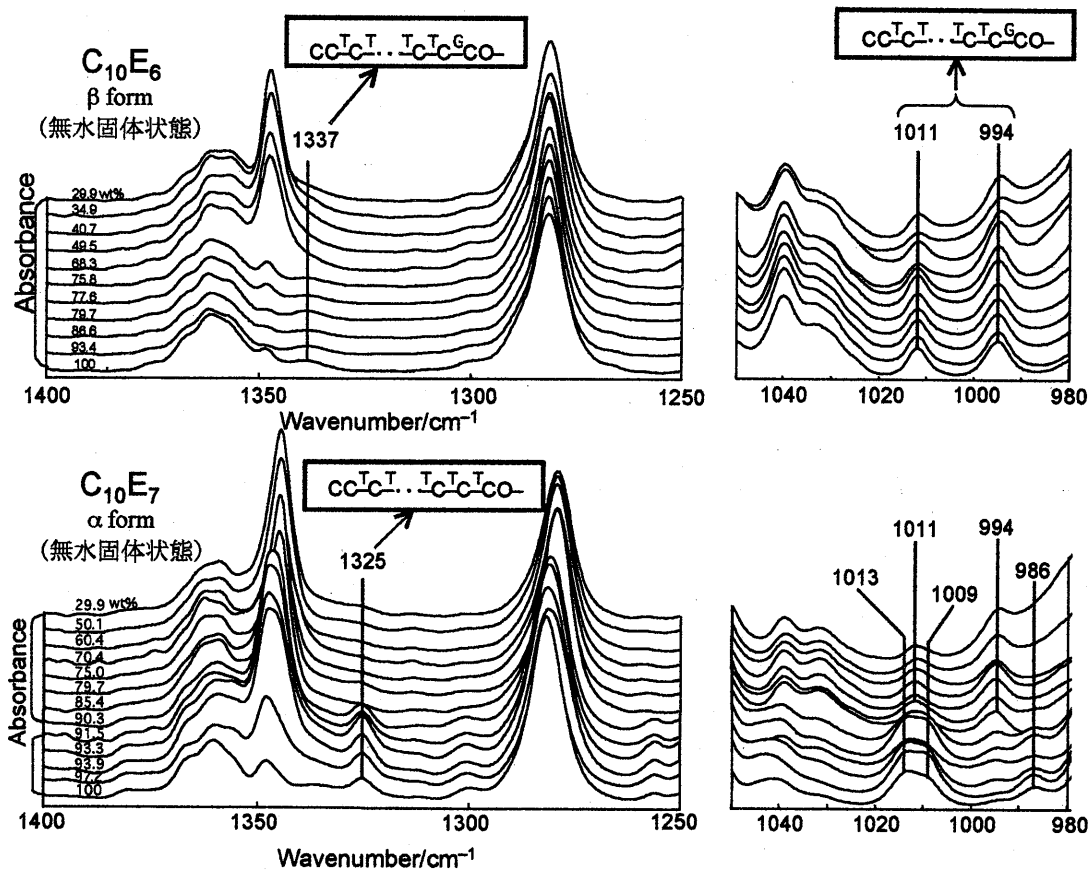


図8  $C_{10}E_m$ -水系のゲル相( $-20^\circ\text{C}$ )の赤外スペクトルの濃度変化

このように $C_nE_m$ 同族体の分子コンホメーションはオキシエチレンユニット数のわずかな違いで、種々の外部要因により多様に変化する。本研究では特に $m = 7$ 付近でのコンホメーション変化，すなわち $\alpha$ 形と $\beta$ 形との間の変遷の原因を調べるために，分子間相互作用に影響を及ぼすと考えられる3種のパラメータ，温度・圧力・組成を変化させ，分子コンホメーションがどのように変わるかを調べた。

### コンホメーション転移の要因

コンホメーション転移の要因はそれぞれのブロックに固有の格子内での占

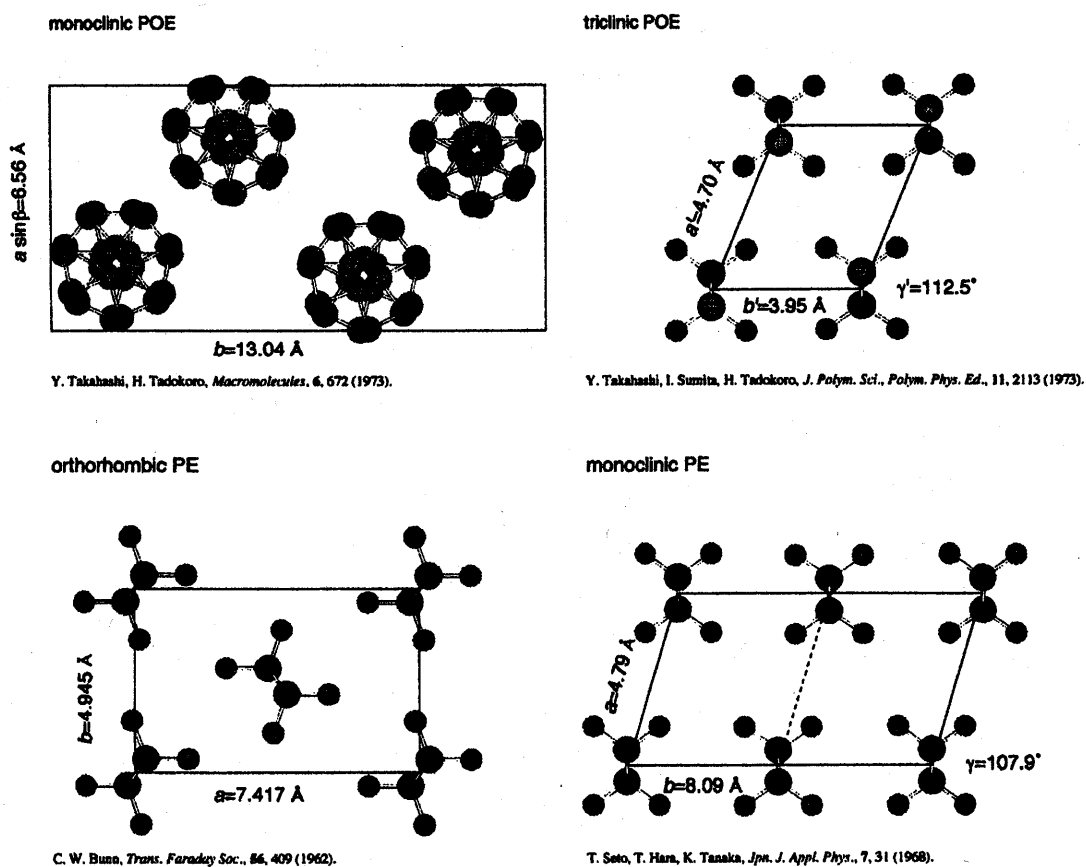


図9 ポリオキシエチレンおよびアルカン結晶のc軸方向の投影図



表2 オキシエチレンおよびアルキル鎖軸の断面積

鎖	コンホメーション	パッキング	断面積/nm <sup>2</sup> chain
オキシエチレン	helical	monoclinic	0.214
オキシエチレン	zigzag	triclinic	0.172
アルキル	zigzag	orthorhombic	0.183
アルキル	zigzag	monoclinic	0.184
アルキル	zigzag(defective)	hexagonal	0.206

有空間を考えることにより説明できる。図9にオキシエチレン鎖の2コンホメーション変態およびアルキル鎖の2パッキングにおける鎖軸(c軸)に垂直な断面による投影を示す[24, 33—35]。また、これらの投影面で占める鎖当たりの断面積を表2に示す。結晶化に際してC<sub>n</sub>E<sub>m</sub>やC<sub>n</sub>E<sub>m</sub>C<sub>n</sub>分子がどのように結晶格子内にパッキングされるのかという過程を考えると、次のような場合がある。

(1) オキシエチレンブロックがアルキルブロックより先に安定な結晶格子を形成する場合

この場合はオキシエチレンブロックはヘリックスコンホメーションとして結晶化する。この場合、オキシエチレンブロックの鎖軸断面積は0.214 nm<sup>2</sup>であるので、アルキルブロックはこれに近い値0.206 nm<sup>2</sup>を持つhexagonalパッキングをすることにより分子全体が格子内に組み込まれる。この場合、アルキルブロックは基本的に平面ジグザグであるが、コンホメーション欠陥が認められる場合が多い[22]。このような場合にはC<sub>n</sub>E<sub>m</sub>やC<sub>n</sub>E<sub>m</sub>C<sub>n</sub>分子はオキシエチレンブロックはヘリックス、アルキルブロックは平面ジグザグというキメラな分子形であるα形やβ形などのコンホメーションをとる。

(2)アルキルブロックがオキシエチレンブロックより先に安定な結晶格子を形成する場合

この場合は(1)と逆のケースであるが、アルキルブロックは平面ジグザグ構造として結晶化する。その場合のブロックのパッキングには図9で示したようにorthorhombicとmonoclinicパッキングに代表されるような垂直パッキングと平行パッキングとがある。しかしいずれにしても鎖断面積はほぼ0.183~0.184 nm<sup>2</sup>である。オキシエチレンブロックより先にアルキルブロックが結晶格子を完成させると、オキシエチレンブロックは0.214 nm<sup>2</sup>の鎖断面積を持つヘリックスコンホメーションでパッキングすることはできず、準安定構造である平面ジグザグコンホメーション(鎖断面積0.172 nm<sup>2</sup>)をとらざるを得なくなる。このような場合にはC<sub>n</sub>E<sub>m</sub>やC<sub>n</sub>E<sub>m</sub>C<sub>n</sub>分子は分子全体が高度に伸びたγ形などのコンホメーションをとる。

(3)オキシエチレンブロックとアルキルブロックの結晶格子形成が競合する場合

どちらかの結晶格子が先に安定化されれば、上記の(1)と(2)のどちらかになるが、拮抗している場合にはお互いに結晶格子形成を阻害することによりアモルファス化する場合が考えられる。

### C<sub>10</sub>E<sub>7</sub>の赤外スペクトルの圧力変化

C<sub>10</sub>E<sub>7</sub>の加圧下のATR赤外スペクトル(波数領域3800–2600 cm<sup>-1</sup>, 1600–650 cm<sup>-1</sup>)をそれぞれ図10, 11に示す。スペクトル測定条件は、Alガスケット、分解能4 cm<sup>-1</sup>、積算4回である。この化合物の融点は常圧で約20℃であるが、ATR法では結晶化しなかった(最大圧力約200 MPa)。したがってこれらのスペクトルは液体のものである。このスペクトルでは加圧指標はフォースゲージ(fg)で示してある。この場合はfg = 50で約100 MPaである。加圧による変化は小さいが、O–H伸縮振動およびC–O伸縮振動領域がわずかに変化している。

約 $3280\text{ cm}^{-1}$ のバンドは常圧付近ではほとんど目立たないが、加圧に伴い強度が増加する。このバンドの増大は水素結合の強化に伴うもので、加圧に伴い

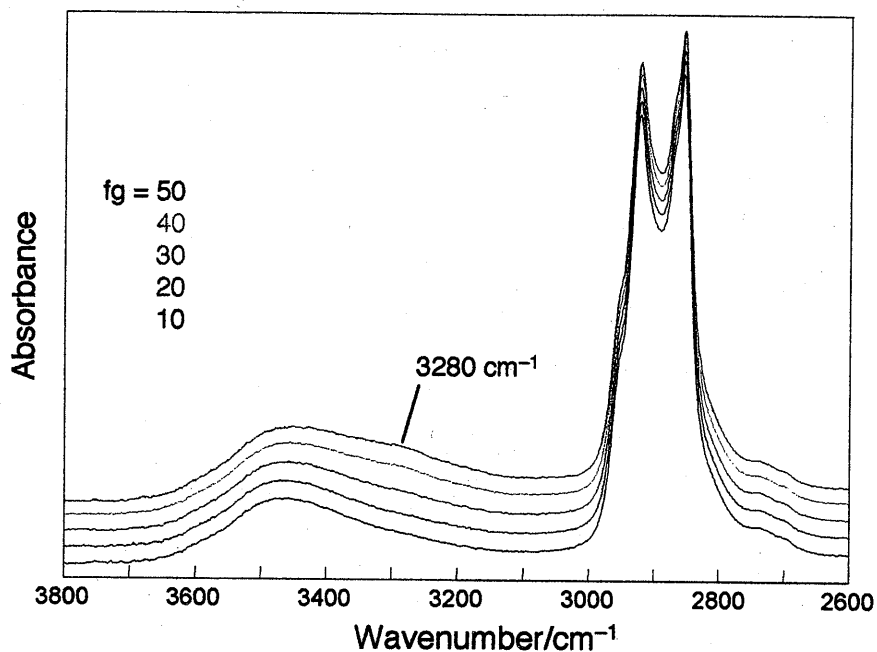


図10  $C_{10}E_7$ のATRスペクトル ( $3800\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ )

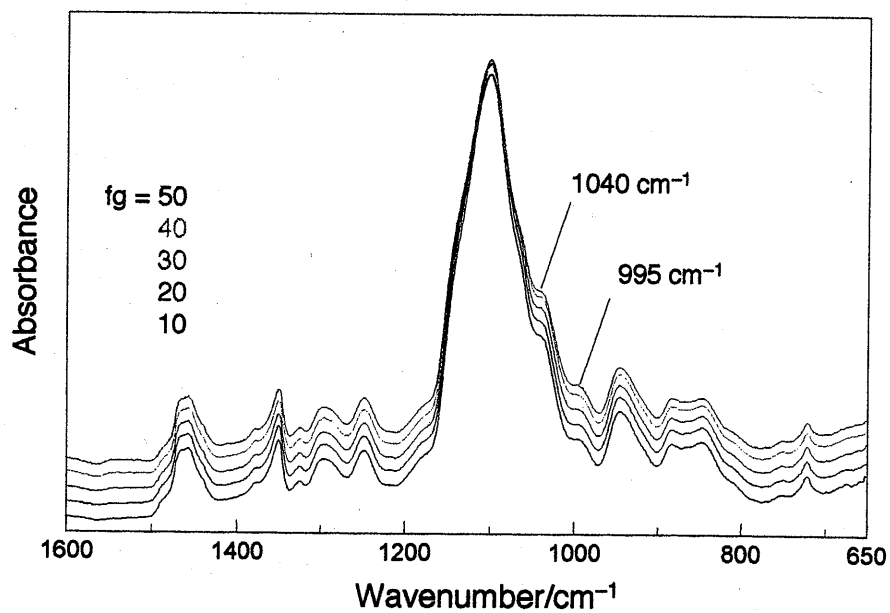


図11  $C_{10}E_7$ のATRスペクトル ( $1600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ )

C<sub>10</sub>E<sub>7</sub>分子末端のO-H部分の分子間または分子内での水素結合が強調されたことがわかる。C-O伸縮振動領域の変化は図11でははっきりしないが、約1010 cm<sup>-1</sup>付近の成分（1040 cm<sup>-1</sup>と995 cm<sup>-1</sup>のピークの間部分）が加圧に伴い強度が増大している。この成分の帰属は明確ではないが、3280 cm<sup>-1</sup>の水素結合の変化と相関があると考えられる。

### C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>の赤外スペクトルの圧力変化

この化合物の融点は約40℃で、室温で固体である。したがって、まず加熱溶解した試料をATRセルに導入し、固化後に加圧して測定を行った。測定条件はAlガスケット、分解能2 cm<sup>-1</sup>、積算30回である。無水C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>の赤外スペクトルの圧力変化を図12(波数領域3800–2600 cm<sup>-1</sup>)および図13(波数領域1600–650 cm<sup>-1</sup>)に示す。図12の高波数領域では大きな変化は見られない。O-H伸縮振動領域では液体の場合よりもバンドはさらに低波数シフトし、水素結合が強くなっていることがわかる。しかし圧力による変化は小さい。C-H伸縮振動領域では、加圧に伴いピーク位置がわずかに高波数シフトする。このような赤外バンドの加圧によるブルーシフトは加圧により原子間結合距離が短縮したためであり、一般に観測される現象である。

図13の指紋領域では800~1000 cm<sup>-1</sup>領域にバンドの圧力変化が認められる。指紋領域を拡大したものを図14(波数領域1600–1100 cm<sup>-1</sup>)および図15(波数領域1000–650 cm<sup>-1</sup>)に示した。図14ではバンドの明瞭な強度や波数変化は見られない。しかし、詳しく見ると、約1345 cm<sup>-1</sup>や1280 cm<sup>-1</sup>のバンドの波数値が加圧に伴いレッドシフトしている。すなわち、約1345 cm<sup>-1</sup>のバンドは1344.5 cm<sup>-1</sup>（常圧）から1343.8 cm<sup>-1</sup>（約200 MPa）へ約0.7 cm<sup>-1</sup>低波数シフトし、約1280 cm<sup>-1</sup>のバンドは1279.7 cm<sup>-1</sup>（常圧）から1279.5 cm<sup>-1</sup>（約200 MPa）へ約0.2 cm<sup>-1</sup>わずかに低波数シフトしている。これは通常の圧力変化と逆の挙動である。他の水素結合に関係したバンドを除く大部分のバンドは通常のブルーシフトを示すことから、これらのバンドの挙動は別の要因に基づく

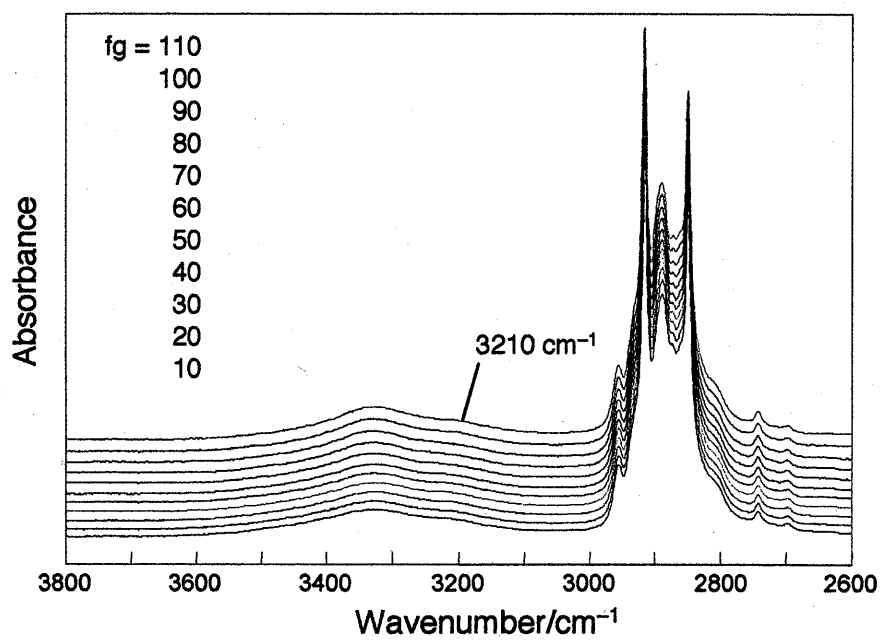


図12 C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>のATRスペクトル (3800-2600 cm<sup>-1</sup>)

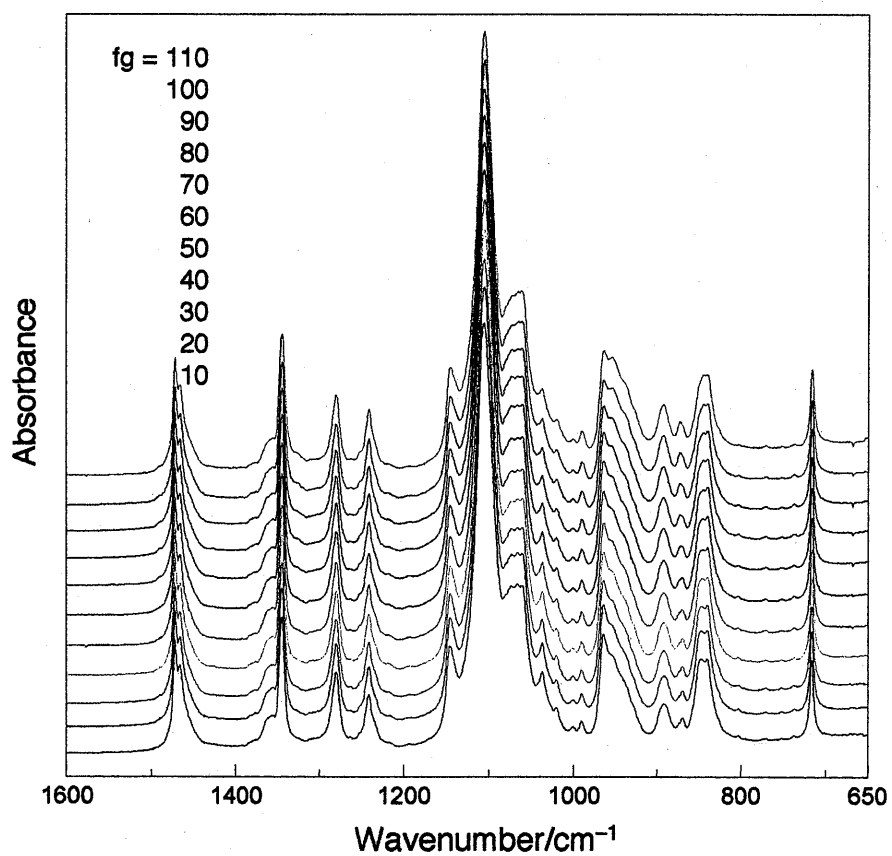


図13 C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>のATRスペクトル (1600-650 cm<sup>-1</sup>)

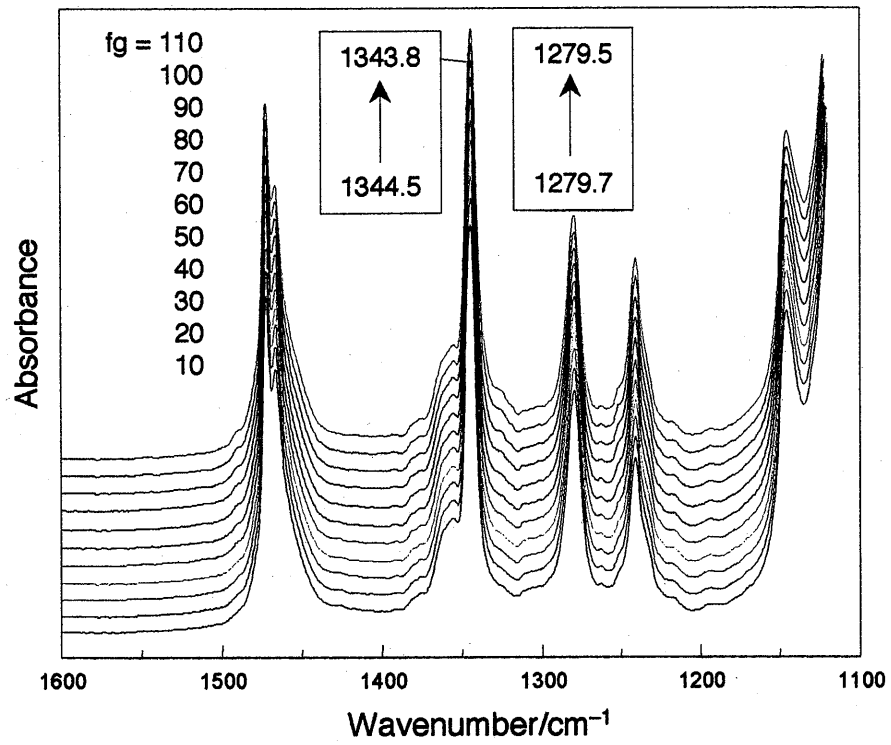


図14 C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>のATRスペクトル(1600-1100 cm<sup>-1</sup>)

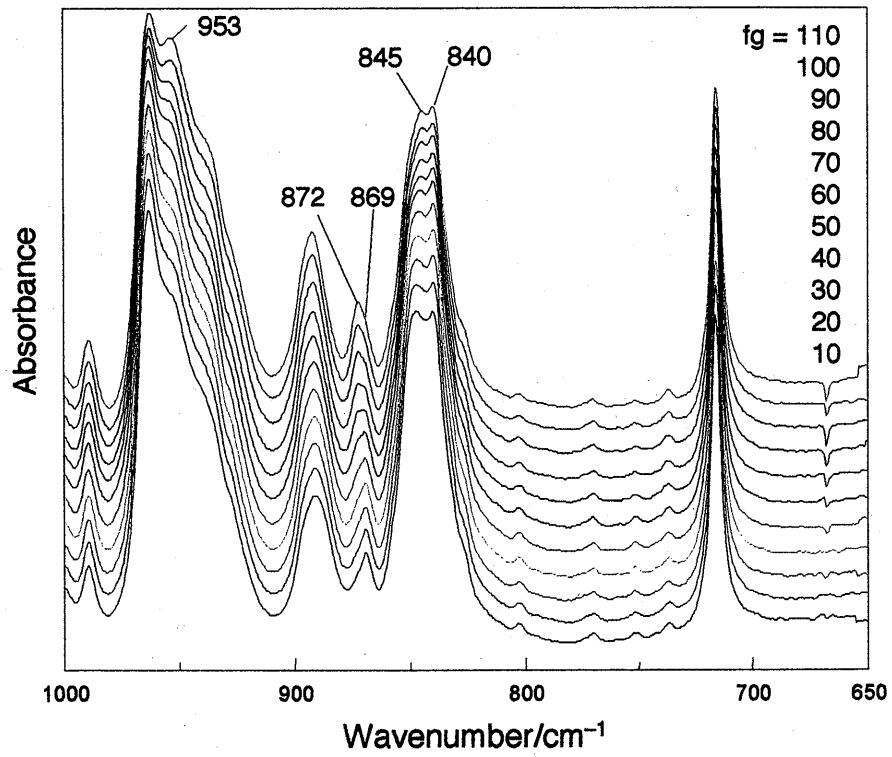


図15 C<sub>16</sub>E<sub>7</sub>のATRスペクトル(1000-650 cm<sup>-1</sup>)

考えられる。基準座標計算によると[10], これらのレッドシフトをしているバンドはいずれもヘリックス構造のオキシエチレン部分の振動に基づき, 1345  $\text{cm}^{-1}$ のバンドはオキシエチレンの $\text{CH}_2$  wagging modeに, 1280  $\text{cm}^{-1}$ のバンドはオキシエチレンの $\text{CH}_2$  twisting modeに帰属される。これらのバンドの波

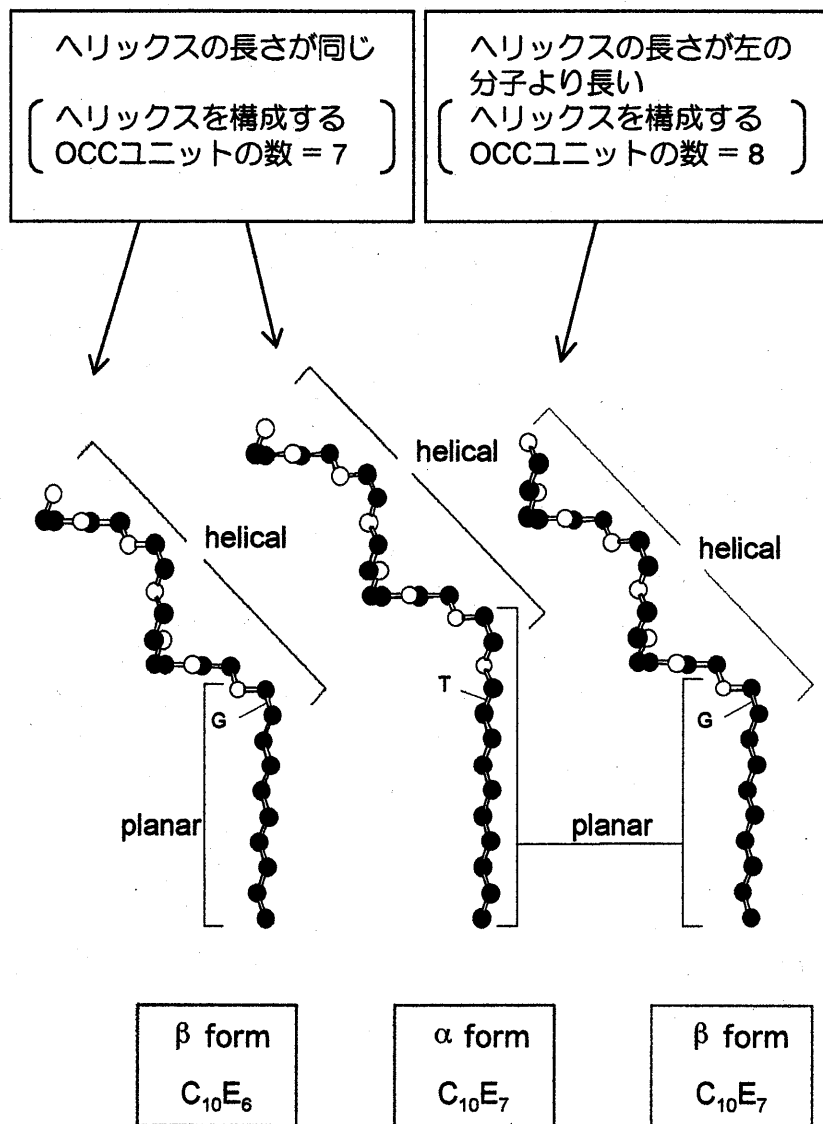


図16  $\text{C}_{10}\text{E}_6$ および $\text{C}_{10}\text{E}_7$ の各分子形における平面部分とヘリカル部分の長さの関係

数値はヘリックスの長さに依存することが知られており[36], 両バンドともヘリックスの長さが増大すると波数値が低下(レッドシフト)する。

$C_{16}E_7$ は常圧固体では $\alpha$ 形であり,  $\beta$ 形と比べるとオキシエチレン部分が関与するヘリックスの長さは短い[30]。図16に $C_{10}E_6$ と $C_{10}E_7$ を例に, これらの関係を示す。この関係に基づくと,  $C_{16}E_7$ は加圧によりヘリックス部分が長くなることを示しており,  $\alpha$ 形から $\beta$ 形への分子形変化が起こったことを示唆している。これは分子間パッキングが加圧により密になるにつれて $\alpha$ 形から $\beta$ 形に転移することを意味する。しかしこの結果は, 水の添加に伴い分子間パッキングがルーズになり,  $\alpha$ 形が $\beta$ 形へコンホメーション転移すると考察した以前の結論[30]と矛盾する。

両系には水成分の有無という相違があるので, この挙動の違いには水の関与が考えられるが, 加圧による波数値のシフトが小さい( $1\text{ cm}^{-1}$ 以下)こと(水の添加によるコンホメーション転移においては $2\sim 3\text{ cm}^{-1}$ シフトする)などから, このスペクトル変化はコンホメーション転移によるものではなく, ヘリックス周期の変化やオキシエチレン周辺の結晶場の変化による影響も考えられる。

$1000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ 領域のスペクトル(図15)において強度が変化しているバンド(例えば,  $953, 872\text{ cm}^{-1}$ など)も, オキシエチレン部分に帰属できるバンドであり, ヘリックス部分に変化が生じていることは確実である。

### $C_{16}E_7$ (90 %)の赤外スペクトルの圧力変化

$C_{10}E_7$ -水系のゲル相における $C_{10}E_7$ の分子コンホメーションは $-20^\circ\text{C}$ においては $100\sim 90\%$ では $\alpha$ 形,  $90\%$ 未満では $\beta$ 形であった[30]。 $C_{16}E_7$ の $90\%$ は室温で液体であり, 低温固体における分子コンホメーションは $\alpha$ 形である。 $C_{16}E_7$ の $90\%$ 試料が加圧によりどのような挙動を示すかを調べた。 $C_{10}E_7$  (90 %)の加圧下のATR赤外スペクトル(波数領域 $3800\sim 2600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\sim 650\text{ cm}^{-1}$ )をそれぞれ図17, 18, 19に示す。



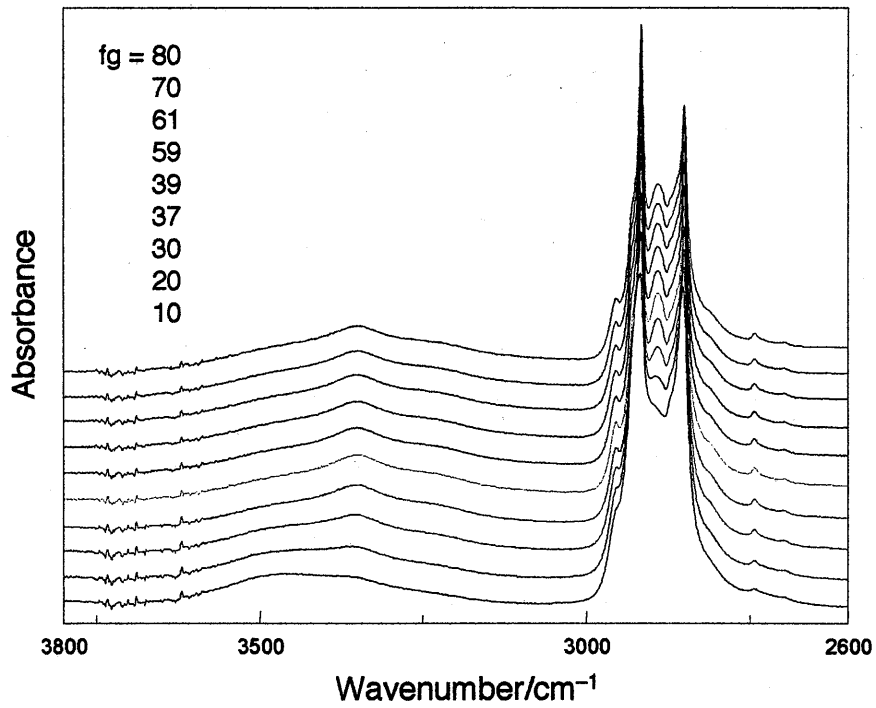


図17 C<sub>16</sub>E<sub>7</sub> (90%)のATRスペクトル(3800-2600 cm<sup>-1</sup>)

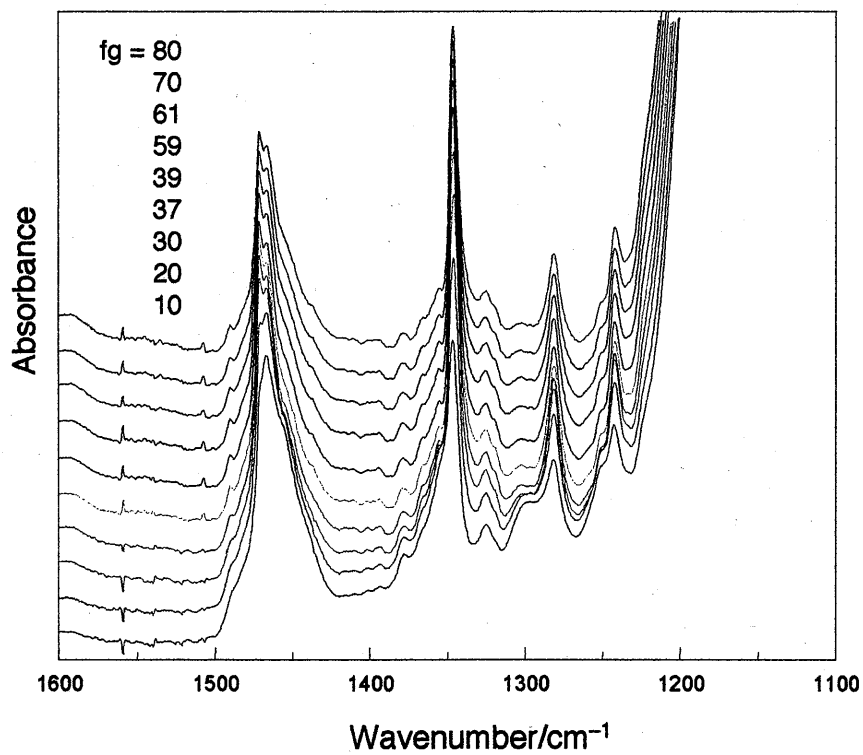


図18 C<sub>16</sub>E<sub>7</sub> (90%)のATRスペクトル(1600-1100 cm<sup>-1</sup>)

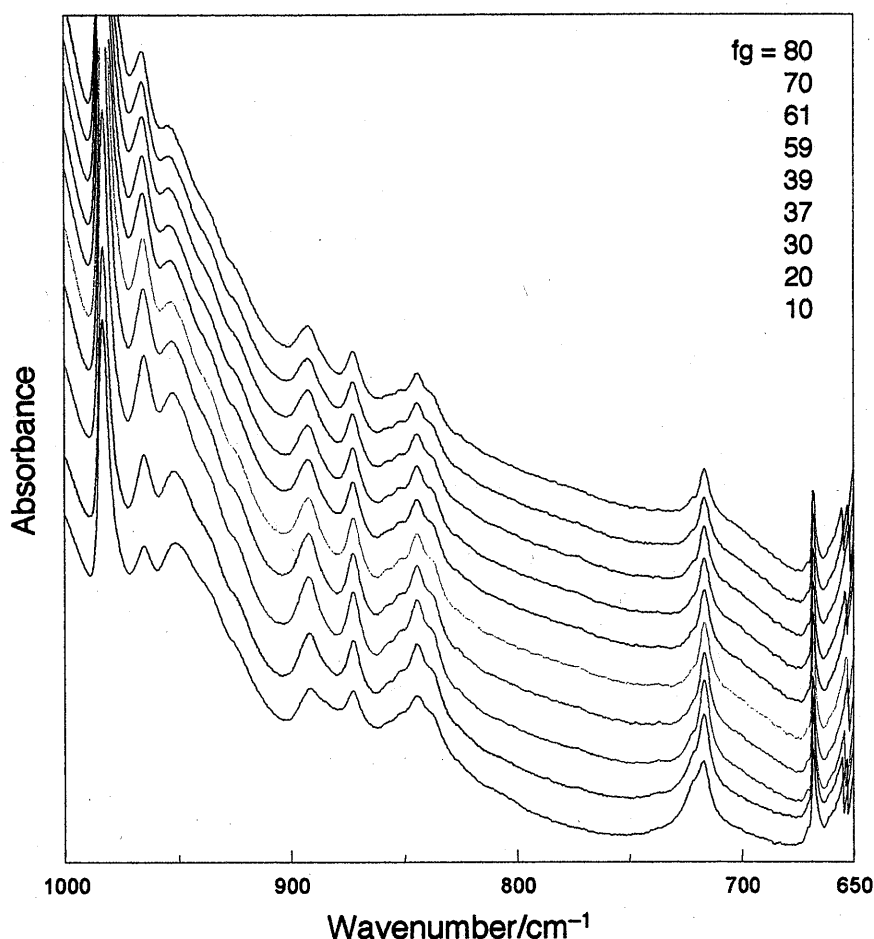


図19  $C_{16}E_7$  (90%)のATRスペクトル( $1000-650\text{ cm}^{-1}$ )

図17 ( $3800-2600\text{ cm}^{-1}$ ) のO-HおよびC-H伸縮振動領域をみると、常圧から  $fg = 30$  (約50 MPa)付近まで加圧に伴い変化し、これ以上の圧力での変化は小さい。この試料は室温では液体（厳密には一部固体が混在した2相共存状態）であるが、加圧により全体が固化したことがわかる。約 $3460\text{ cm}^{-1}$ の液体の水などによる弱い水素結合バンドが弱くなり、約 $3351\text{ cm}^{-1}$ の、より半値幅の小さい強い水素結合に基づくバンドの強度が増加する。

図18 ( $1600-1100\text{ cm}^{-1}$ ) はオキシエチレン部分のヘリックス構造に敏感なバンド領域である。固液共存相では強度変化が認められる。これは主に両相の存在比が変化することによるものである。完全に固相に変化したあとは圧力変化はほとんど認められない。これは局所的なコンホメーションに敏感な

バンド領域である図19 (1000-650 $\text{cm}^{-1}$ ) においても同様である。このことから、約100 MPa程度までの圧力では、ゲル相における構造変化はわずかであると考えられる。

### より高圧での挙動

ATR法では明確な構造変化が認められなかったので、DACを用いてより高圧 (約2 GPa程度) までの測定を行った。以下に $\text{C}_{10}\text{E}_7$ -水系における結果を述べる。

$\text{C}_{10}\text{E}_7$  (100%)と $\text{C}_{10}\text{E}_7$  (90.2%)の高圧赤外スペクトルをそれぞれ図20と21に示す。ここに示したのは、全て固体におけるスペクトルである。2 GPa以上の圧力においてバンドのブロードニングが見られるのは、高圧アモルファス化によるものと考えられる。

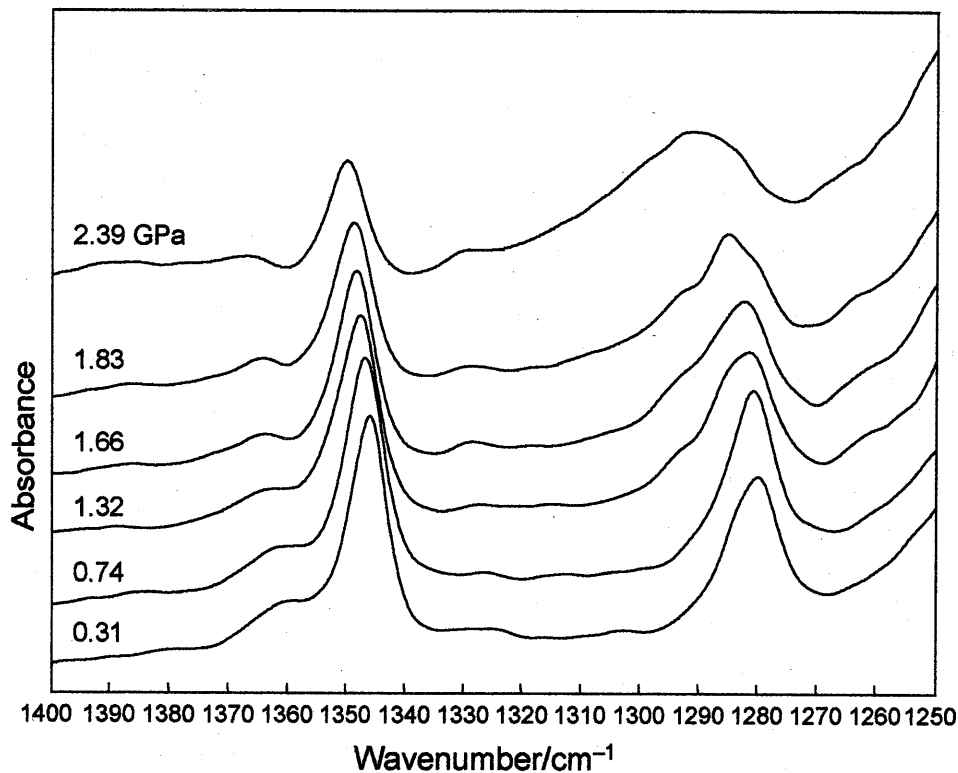


図20  $\text{C}_{10}\text{E}_7$  (100%)の高圧赤外スペクトル

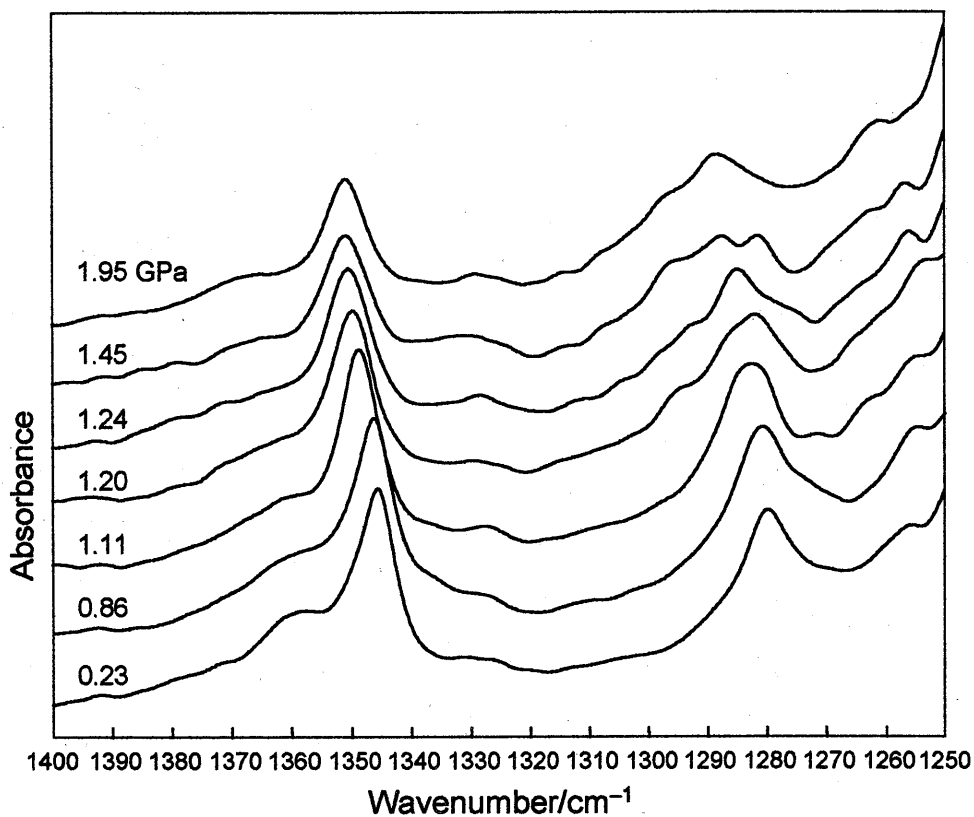


図21  $C_{10}E_7$  (90.2%)の高圧赤外スペクトル

両試料共に、加圧に伴いバンドピークがブルーシフトしているが、シフト量の圧力依存性は異なっている。100%では加圧に伴い滑らかにピーク位置がシフトしているが、90.2%では約1 GPa前後で不連続性が認められる。これらのバンドピークの圧力依存性を調べるために、約 $1345\text{ cm}^{-1}$ のバンドのピーク位置と圧力のプロットし図22に示した。

このバンドは以前にも述べたが、オキシエチレン部分のヘリックス構造の長さに敏感なバンドであり、分子形を調べるのに便利な指標となる。参考のため、 $C_{10}E_7$ の $\alpha$ 形と $\beta$ 形でのこのバンドの波数値( $-20^\circ\text{C}$ での値)を図22に示した。

図20と21でも見られたように、100%では滑らかな圧力依存性が見られるが、90.2%では1 GPa付近では数値が約 $3\text{ cm}^{-1}$ ほど高波数側にジャンプして

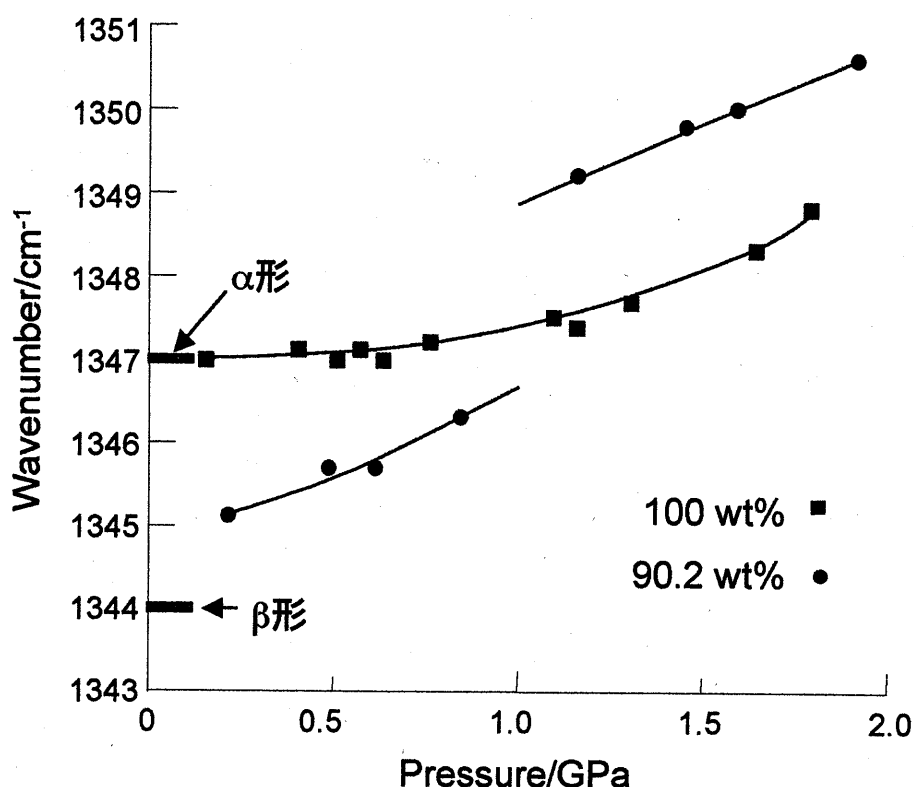


図22  $C_{10}E_7$ の約 $1345\text{ cm}^{-1}$ バンドの波数値の圧力依存性

いることが明瞭に確認できる。

100%の低圧部では、このバンドの波数値は約 $1347\text{ cm}^{-1}$ で、常圧・低温結晶における $\alpha$ 形の波数値と一致している。したがって、100%では加圧結晶相においても $\alpha$ 形であることがわかった。加圧によるブルーシフトは通常の原子間結合距離の短縮化のためであり、コンホメーション変化によるものではないと考えられる。

一方、90.2%では、約1 GPa以下において圧力0に外挿すると、このバンドの波数値は $1344\sim 1345\text{ cm}^{-1}$ になり、この値は常圧・低温結晶相での $\beta$ 形のもの( $1344\text{ cm}^{-1}$ )に近い。したがって $C_{10}E_7$ は90.2%では、約1 GPa以下の比較的低温結晶相においては $\beta$ 形をとるものと考えられる。しかしこのバンドは先に指摘したように、約1 GPa以上の高圧において、約 $3\text{ cm}^{-1}$ ほど急激に高波数側にジャンプする。ジャンプ後の波数値は $1349\sim 1351\text{ cm}^{-1}$ と、 $\alpha$ 形における

波数値よりもかなり高い値を示すが、この不連続点におけるジャンプ値( $3\text{ cm}^{-1}$ )は常圧における $\alpha$ 形と $\beta$ 形との波数値の差とほぼ一致している。したがって、 $\text{C}_{10}\text{E}_7$ は約1 GPaにおいて $\beta$ 形から $\alpha$ 形にコンホメーション転移したものと考えられる。

100 %と90.2 %におけるバンドピークのシフト値の圧力依存性が異なるのは、結晶内におけるオキシエチレン部分の水和が関与しているためであると考えられる。

## まとめ

本課題で得られた $C_nE_m$ -水系固相中における結果をまとめて表3に示す。

まず $C_{10}E_7$  100 %の圧力変化については、ATRによる約200 MPaまでの圧力では固化せず、水素結合に関係したバンドの強度増大が見られた。また、C-O伸縮振動領域にもわずかな変化が認められたことから、加圧結晶化以前に主にオキシエチレン部分の構造が変化しているものと考えられる。DACによりさらに加圧すると、約300 MPa付近で結晶化するが、2 GPaを越えても $\alpha$ 形のままで、コンホメーション転移は観測されなかった。

表3  $C_nE_m$ -水系の加圧変化

	$C_{10}E_7$			
	100 %		水系	
	ATR	DAC	ATR	DAC
$C_nE_m$ 分子	C-O伸縮振動領域	波数シフトのみ		特定の濃度以下で分子形転移
水素結合	水素結合強化	水素結合強化	水素結合強化	ある圧力以上でアモルファス化
	$C_{16}E_7$			
	100 %		水系	
	ATR	DAC	ATR	DAC
$C_nE_m$ 分子	明確な変化なし 一部のバンドにレッドシフト		90 %で約50 MPaで固化後は変化なし	
水素結合	明確な変化なし		固化に伴い、明確な構造を持つ水素結合が形成	

約90 %では、約1 GPa付近でピークの圧力シフトに不連続性が見られる。波数ジャンプ値が濃度変化による $\alpha$ 形から $\beta$ 形への転移量 $3\text{ cm}^{-1}$ とほぼ一致したことから、この不連続点近傍において分子形転移が起こったと考えられる。一般に $C_nE_m$ 形分子は $\beta$ 形がわずかに安定であると考えられるので、 $C_{10}E_7$ 分子が結晶中やゲル相中で $\beta$ 形をとるのはパッキングの要請によるものであろう。水の添加により $C_{10}E_7$ が $\alpha$ 形から $\beta$ 形に転移したのは、水分子により結晶パッキングがルーズになり、 $\alpha$ 形から本来安定な $\beta$ 形に転移したものと考えられる。一方、加圧により分子形は $\beta$ 形から $\alpha$ 形に転移した。これは、水の添加によりルーズになった結晶 ( $\beta$ 形) が加圧により密度が増大し、おそらく脱水和を経てパッキング的に有利な $\alpha$ 形へ転移したものと考えられる。

約90 %の $C_{16}E_7$ ではATRによる加圧で約50 MPaで結晶化が観察されたが、それ以上の加圧での変化は認められなかった。これは疎水基のアルキル鎖が $C_{10}E_7$ よりもかなり長いため、パッキングの圧力依存性が小さくなったためであろうと思われる。

オキシエチレン部分の一部のバンドに一般的な波数値の圧力依存性とは異なる挙動を示すバンドが見出された。これは結晶内で、分子に圧力の寄与が異なる部分があることを示唆しているが、タンパク質などの巨大分子ではこのような挙動が見出されているが、他の原因も考えられ、まだ原因は不明である。



## 参考文献

- [1] D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, and M. P. McDonald, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **79**, 975 (1983).
- [2] J. Sjöblom, P. Stenius, and I. Danielsson, "Nonionic Surfactants: Physical Chemistry," ed by M. J. Shick, Dekker, New York (1987), p. 369.
- [3] B. A. Mulley and A. D. Metcalf, *J. Colloid Sci.*, **19**, 501 (1964).
- [4] J. S. Clunie, J. M. Corkill, J. F. Goodman, P. C. Symons, and J. R. Tate, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2839 (1967).
- [5] J. S. Clunie, J. F. Goodman, and P. C. Symons, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 287 (1969).
- [6] T. Tsumori, N. Nishikido, Y. Moroi, and R. Matsuura, *Memoirs Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C*, **9**, 57 (1974).
- [7] Y. Nibu, T. Suemori, and T. Inoue, *J. Colloid Interface Sci.*, **191**, 256 (1997).
- [8] Y. Nibu and T. Inoue, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 231 (1998).
- [9] Y. Nibu and T. Inoue, *J. Colloid Interface Sci.*, **205**, 305 (1998).
- [10] H. Matsuura and K. Fukuhara, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **24**, 1383 (1986).
- [11] H. Matsuura and K. Fukuhara, *Chem. Lett.*, **1984**, 933.
- [12] H. Matsuura and K. Fukuhara, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3057 (1986).
- [13] K. Fukuhara and H. Matsuura, *Chem. Lett.*, **1987**, 1549.
- [14] H. Matsuura and K. Fukuhara, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6139 (1987).
- [15] K. Fukuhara, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A*, **52**, 45 (1988).
- [16] H. Matsuura, K. Fukuhara, S. Masatoki, and M. Sakakibara, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1193 (1991).
- [17] S. Masatoki, K. Fukuhara, and H. Matsuura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 4079 (1993).
- [18] H. Matsuura, K. Fukuhara, and O. Hiraoka, *J. Mol. Struct.*, **189**, 249 (1988).
- [19] K. Fukuhara, T. Sagawa, S. Kihara, and H. Matsuura, *J. Mol. Struct.*, **379**, 197 (1996).
- [20] K. Fukuhara, F. Sakogawa, and H. Matsuura, *J. Mol. Struct.*, **405**, 123 (1997).

- [21] K. Fukuhara, K. Hashiwata, K. Takayama, and H. Matsuura, *J. Mol. Struct.*, in press.
- [22] S. Masatoki, H. Matsuura, and K. Fukuhara, *J. Raman Spectrosc.*, **25**, 641 (1994).
- [23] K. Fukuhara, S. Masatoki, T. Yonemitsu, and H. Matsuura, *J. Mol. Struct.*, **444**, 69 (1998).
- [24] Y. Takahashi, I. Sumita, and H. Tadokoro, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2113 (1973).
- [25] K. Fukuhara, M. Shoden, and H. Matsuura, *Chem. Lett.*, **2000**, 1322.
- [26] P. T. T. Wong, *Vibrational Spectra and Structure*, Elsevier (1987), **Vol. 16**, Chap. 6, 357.
- [27] 日本化学会 編, *超高压と化学*, 学会出版センター (1979).
- [28] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, and S. Block, *Science*, **176**, 284 (1972).
- [29] P. T. T. Wong and D. J. Moffat, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 1279 (1989).
- [30] K. Fukuhara, S. Todo, K. Matsuzaki, M. Maruta, T. Mizawa, and H. Matsuura, *Chem. Lett.*, **2001**, 256.
- [31] K. Fukuhara, M. Shoden, and H. Matsuura, to be published.
- [32] K. Fukuhara, M. Shoden, and H. Matsuura, to be published.
- [33] Y. Takahashi, H. Tadokoro, *Macromolecules*, **6**, 672 (1973).
- [34] C. W. Bunn, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 409 (1962).
- [35] T. Seto, T. Hara, K. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7**, 31 (1968).
- [36] H. Matsuura and T. Miyazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 372 (1969).

# Chain-length dependent conformational transformation and melting behavior of alkyl/oligo-oxyethylene/alkyl triblock compounds. I. $\alpha$ -Hexyl- $\omega$ -hexyloxyoligo-(oxyethylene)s

Koichi Fukuhara, Takahiro Mizawa, Tomohiro Inoue, Hirotaka Kumamoto, and Hiroatsu Matsuura

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8526, Japan

## 1. Introduction

Higher-order structures formed in the block copolymers consisting of component blocks that tend to crystallize have recently received attention in the field of softmaterial science as a new design for mesoscopic structures. [#010, #020, #030, #040] An important factor governing the mesoscopic structures formed in the crystallizable copolymers is polymorphism of constituent blocks. Recently, chain-length dependent conformational polymorphism and transformation has been observed in a series of short-chain model compounds, alkyl/oligo-oxyethylene/alkyl triblock compounds  $\text{H}(\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2)_{n'}\text{H}$  (abbreviated as  $\text{C}_n\text{E}_m\text{C}_{n'}$ ), and two distinctive molecular forms, namely a highly extended all-*trans* planar form and a planar/helical/planar triblock form, have been found in the solid state. [#050, #060, #070, #080, #090, #100] These molecular forms are shown in Fig. 1.

The all-*trans* planar form, called the  $\gamma$  form, has been observed for the homologs with the end alkyl blocks with the length comparable to or longer than that of the central oxyethylene block. In the  $\gamma$  form, the oxyethylene chain,  $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m-$ , usually assumes a helical structure with a repeated *trans-gauche-trans* conformation for the  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  segment in the solid

state [#110], was constrained to assume a planar structure with an all-*trans* conformation.

On the other hand, the planar/helical/planar triblock form has been observed for the  $C_nE_mC_n$ 's with the end alkyl blocks with the length shorter than that of the central oxyethylene block. The planar/helical/planar triblock form involves two conformational forms, called the  $\beta$  form and the  $\alpha\beta$  form. The difference between the  $\beta$  form and the  $\alpha\beta$  form lies in the conformation around the CC–CO bond adjacent to the central oxyethylene block; whereas the  $\beta$  form assumes the *gauche* conformation around two of these bonds, the  $\alpha\beta$  form assumes the *gauche* conformation around one of these and the *trans* conformation around the other.

The chain-length dependent conformational transformation between the all-*trans* planar form and planar/helical/planar triblock form have been attributed to a crystallization competition between the oxyethylene and alkyl blocks, and the unusual planar structure of the oxyethylene chain is resulted from conformational adaptation to an restricted lattice space formed by the alkyl blocks. [#080]

We are interested in the following subjects on chain length dependent conformational and melting behaviors of the  $C_nE_mC_n$ ' triblock compounds: (1) balance of intra- and intermolecular forces acting in the solid state and (2) comparison of melting behavior between  $C_nE_mC_n$ 's in the  $\gamma$  form and *n*-alkanes.

(1) The intra- and intermolecular forces include: an intramolecular conformational restoring force of the oxyethylene block that tends to assume the helical structure rather than the planar structure; an intermolecular cohesive force for the alkyl blocks based on van der Waals force; and an intermolecular force due to the dipole–dipole interaction acting between local dipole of the C–O segments.

The intramolecular conformational restoring force of the oxyethylene block results from a tendency of the oxyethylene chain to be the helical structure in the bulk without external forces.

In other words, the planar oxyethylene chain has a property to revert the intrinsic helical structure, like as an extended spring restores its original form [#120]. Therefore, the intramolecular conformational restoring force of the oxyethylene block opposes the intermolecular cohesive force for the alkyl blocks in the all-*trans* planar  $\gamma$  form. Another intermolecular force, the intermolecular local dipole-dipole interaction between the C-O segments, is a possible force affecting crystal stability. This force acts both attractive and repulsive between the molecules.

(2) Comparison of the melting behavior between  $C_nE_mC_n$ 's in the  $\gamma$  form and *n*-alkanes is of great interest from a structural and thermodynamic point of view, because molecular geometry of the  $\gamma$  form, one of the stable polymorphs of the  $C_nE_mC_n$  triblock compounds, is similar to that of *n*-alkanes in the solid state. Recently, we have studied on melting behavior of the symmetric  $C_nE_mC_n$  compounds in the  $\gamma$  form and have found some interesting information; e.g., significant low melting point of  $C_nE_mC_n$ s compared to that of *n*-alkanes and a relation between conformational stability and enthalpy of melting of  $C_nE_mC_n$ s. [#130]

In this work, we have studied the melting behavior of a series of symmetric triblock compounds  $H(CH_2)_6(OCH_2CH_2)_mO(CH_2)_6H$  ( $C_6E_mC_6$ ) of high purity with changing the number of the oxyethylene unit (*m*) from one to seven, and have assigned the observed thermal transition to the structural change of the  $C_6E_mC_6$  compounds.

## **2. Experimental**

### **2.1. Materials**

The  $C_6E_mC_6$  triblock compounds treated were synthesized in this work. The  $C_6E_mC_6$  compounds with  $m = 1-4$  were prepared from 1-chlorohexane ( $H(CH_2)_6Cl$ ) and pertinent oligoethylene glycol ( $H(OCH_2CH_2)_mOH$ ,  $m = 1-4$ ) with tetrabutylammonium hydrogensulfate ( $(C_4H_9)_4NHSO_4$ ) as a phase transfer catalyst [#140]. The  $C_6E_mC_6$  compounds with  $m = 5-7$  were

prepared by the same method from 1-chloro-3,6-dioxadodecane ( $\text{H}(\text{CH}_2)_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ ) and pertinent oligoethylene glycol. All materials were purified by repeated vacuum distillation and Kugelrohr distillation. Some of  $\text{C}_6\text{E}_m\text{C}_6$ s were pre-purified by column chromatography on silica gel before distillation. The purity was checked by gas chromatography and the values of purity obtained were 99.8 % ( $\text{C}_6\text{E}_1\text{C}_6$ ), 99.9 % ( $\text{C}_6\text{E}_2\text{C}_6$ ), 99.9 % ( $\text{C}_6\text{E}_3\text{C}_6$ ), 99.9 % ( $\text{C}_6\text{E}_4\text{C}_6$ ), 99.7 % ( $\text{C}_6\text{E}_5\text{C}_6$ ), 99.9 % ( $\text{C}_6\text{E}_6\text{C}_6$ ), and 99.8 % ( $\text{C}_6\text{E}_7\text{C}_6$ )

## **2. 2. DSC measurements**

DSC melting curves of the  $\text{C}_6\text{E}_m\text{C}_6$  compounds were measured on a Shimadzu DSC-50 differential scanning calorimeter equipped with a Shimadzu LTC-50 cooling jacket. All samples were solidified at a cooling rate of  $3.0 \text{ K min}^{-1}$  and kept at about 220 K for 30 min before measuring DSC melting curves. Annealing was also adopted to the solidified samples for comparison of the DSC curves on thermal history dependency. Thermodynamic quantities including melting points ( $T_m$ ), solid–solid transition temperature ( $T_t$ ), and enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ) were measured at a heating rate of  $3.0 \text{ K min}^{-1}$  over the temperature range 230 to 290 K. Temperature and enthalpy change were calibrated with those of standard samples of *n*-dodecane and indium. The reproducibility of the observed DSC melting curves was confirmed by the measurements on different samples of the same compound.

## **2. 3. IR measurements**

The IR spectra were recorded on a Perkin Elmer Spectrum One Fourier transform spectrometer with a spectral resolution of  $2.0 \text{ cm}^{-1}$ . The spectrometer was operated in an environment that had been purged dry nitrogen gas. A Peltier cryostat cell was used to measure the IR spectra of the  $\text{C}_6\text{E}_m\text{C}_6$  compounds in the solid state in the temperature range from 230 to

### **3. Results and discussion**

In the previous Raman and IR spectroscopic studies for the  $C_6E_mC_6$  compounds in the solid state at liquid nitrogen temperature, we have found that the  $C_6E_mC_6$  compounds with  $m = 1-4$  assume the all-*trans* planar  $\gamma$  form and those with  $m = 5-7$  assume the planar/helical/planar triblock  $\beta$  form. [#070, #080] However, the purity of 95–99 % for these samples in the previous work was insufficient to perform significant thermal analysis and detailed structural discussion. Therefore we have further purified the  $C_6E_mC_6$  samples more than 99.7 % in this study and have carried out thermal analysis and IR spectroscopic measurement for the purified samples.

#### **3.1. An overview on the melting behavior of the $C_6E_mC_6$ compounds**

Of the  $C_6E_mC_6$  compounds studied, only  $C_6E_5C_6$  gave different DSC melting curves, one obtained by an unannealed crystalline sample solidified from the liquid and the other obtained by a crystalline sample annealed at about 260 K for more than one hour. This thermal history dependence suggest that the  $C_6E_5C_6$  compound has the nature of polymorphism. For other  $C_6E_mC_6$  compounds studied, the DSC melting curves were essentially the same irrespective of the thermal history.

The DSC melting curves for the  $C_6E_mC_6$  compounds are shown in Fig. 2. The DSC curves are classified into two types on their feature. One assumes single endothermal peak and the other assumes several endothermal peaks.

On the DSC curves for  $C_6E_1C_6$ ,  $C_6E_2C_6$ ,  $C_6E_3C_6$ ,  $C_6E_4C_6$ , and  $C_6E_5C_6$  (annealed), a single endothermal peak is observed. Closer examination indicates that a weak unresolved shoulder at lower temperature to the side of the main peak for the curves of  $C_6E_4C_6$  and  $C_6E_5C_6$

(annealed). Because the shoulder, considered to be a solid–solid transition, have not been resolved from the main peak in spite of applying a slower heating rate of  $0.3 \text{ K min}^{-1}$ , we treat these endothermal peaks as a single endothermal peak of melting in this study.

On the DSC curves for  $\text{C}_6\text{E}_5\text{C}_6$  (unannealed),  $\text{C}_6\text{E}_6\text{C}_6$ , and  $\text{C}_6\text{E}_7\text{C}_6$ , several distinct endothermal peaks, suggesting a stepwise melting including solid–solid transitions, are observed in the temperature range from 230 to 290 K. The change of the type of the DSC curves for  $\text{C}_6\text{E}_m\text{C}_6$ s with increasing  $m$  should reflect a chain-length dependent conformational transformation.

Before discussing melting behavior of the  $\text{C}_6\text{E}_m\text{C}_6$  compounds for each molecular forms, we clarify polymorphism of  $\text{C}_6\text{E}_5\text{C}_6$ .

### **3. 2. Polymorphism of $\text{C}_6\text{E}_5\text{C}_6$**

In the previous study [#070], the DSC curve of the  $\text{C}_6\text{E}_5\text{C}_6$  compound did not change depending on thermal treatment. That was probably attributed to contaminant and a slow solid–solid transition from a metastable state to a stable state. Actually, complete transition was required for an annealing period more than 45 min even at a temperature of 256.5 K, only 3.8 K lower than the melting temperature of 260.3 K for unannealed sample. The polymorphism found in this study makes it necessary to confirm the stable molecular form of  $\text{C}_6\text{E}_5\text{C}_6$  in the solid state.

To determine the molecular conformation in the solid state, we have measured IR spectra for  $\text{C}_6\text{E}_4\text{C}_6$ ,  $\text{C}_6\text{E}_5\text{C}_6$  (annealed and unannealed), and  $\text{C}_6\text{E}_6\text{C}_6$  in the solid state, where the molecular forms of the  $\text{C}_6\text{E}_4\text{C}_6$  and  $\text{C}_6\text{E}_6\text{C}_6$  compounds has been determined to the  $\gamma$  form and  $\beta$  form, respectively. [#070, #080] The IR spectra for these compounds in the solid state at  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  are shown in Fig. 3. These spectra were measured for the samples with the same thermal treatment in the DSC measurement.



The spectra of  $C_6E_5C_6$  (annealed) is similar to that of  $C_6E_4C_6$ . A distinct band at  $1500\text{--}1495\text{ cm}^{-1}$  and a strong band at  $965\text{--}960\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the all-*trans* planar  $\gamma$  form. [#080] Therefore the annealed sample of  $C_6E_5C_6$  assume the  $\gamma$  form.

On the other hand, the spectra of  $C_6E_5C_6$  (unannealed) is similar to that of  $C_6E_6C_6$ . A well defined band at about  $1280\text{ cm}^{-1}$ , strong bands centered around  $1110\text{ cm}^{-1}$ , and a complex spectral feature in the  $900\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  region, assigned to the *trans-gauche-trans* conformation of the  $CH_2O\text{--}CH_2\text{--}CH_2\text{--}OCH_2$  group in the oxyethylene chain [#150], are the characteristic band for the planar/helical/planar triblock form. In addition, The bands at  $817$ ,  $748$ , and  $723\text{ cm}^{-1}$ , assigned to the  $CH_3CH_2\text{--}CH_2\text{--}CH_2\text{--}CH_2\text{--}CH_2O$  group in the  $(trans)_3\text{--}gauche$  conformation [#080], are observed for the spectra of  $C_6E_5C_6$  (unannealed) and  $C_6E_6C_6$ . The presence of these bands indicates that the molecular form of unannealed  $C_6E_5C_6$  is the  $\beta$  form.

In conclusion, two conformational forms have been established for the  $C_6E_5C_6$  compound in the solid state: the  $\beta$  form for the unannealed solid obtained by cooling of the liquid; and the  $\gamma$  form for the solid obtained by annealing of the solid. The  $\gamma$  form is the stable form for  $C_6E_5C_6$  and the polymorphism between the  $\gamma$  and  $\beta$  forms is monotropic, because an exothermal peak has been observed on the isothermal DSC curve for the transition from the  $\beta$  form to the  $\gamma$  form and the melting temperature for the  $\gamma$  form ( $263.0\text{ K}$ ) is higher than that for the  $\beta$  form ( $260.3\text{ K}$ ).

### 3. 3. Melting behavior of $C_6E_mC_6$ for each molecular forms

From the results of the preceding section,  $C_6E_5C_6$  assumes two polymorphs, the all-*trans* planar  $\gamma$  form and the planar/helical/planar triblock  $\beta$  form, in the solid state. Therefore, the compounds assuming the  $\gamma$  form are  $C_6E_1C_6$ ,  $C_6E_2C_6$ ,  $C_6E_3C_6$ ,  $C_4E_6C_4$ , and  $C_6E_5C_6$  (in the annealed solid), and those assuming the  $\beta$  form are  $C_6E_5C_6$  (in the unannealed solid),  $C_6E_6C_6$ ,

and  $C_6E_7C_6$ .

The observed thermal quantities including  $T_m$ ,  $\Delta H_m$ , and the entropy of melting  $\Delta S_m$ , calculated from the relation of  $\Delta S_m = \Delta H_m/T_m$  at a melting temperature, are listed in Table 1. The values of enthalpy change are expressed in units per gram of substances, because these expressions are convenient to evaluate difference between the  $C_6E_mC_6$  and  $n$ -alkane homologs.

In what follows, we will discuss on the melting behavior of the solid of the  $\gamma$  form and then clarify the relationship between melting process and structural change of the  $\beta$ -form solid.

### **3. 3. 1. Melting of the all-*trans* planar modification (the $\gamma$ form)**

In the preliminary study [#130], we have compared the values of  $T_m$ ,  $\Delta H_m$ , and  $\Delta S_m$  for some planar modification of  $C_nE_mC_n$ s with those of  $n$ -alkanes. The refined thermodynamic values in this study allow further quantitative discussions. Comparison between thermodynamic quantities of the  $\gamma$ -form  $C_6E_mC_6$ s and those of  $n$ -alkanes based on the refined values including  $T_m$ ,  $\Delta H_m$ , and  $\Delta S_m$  and their chain length dependency will be discussed below.

#### **3. 3. 1. 1. Comparison of melting temperature between $C_6E_mC_6$ s and $n$ -alkanes**

Melting temperature ( $T_m$ ) for  $C_6E_mC_6$ s and  $n$ -alkanes are compared in Fig. 4. [#160, #170, #180] The crystalline-rotator phase transition temperature ( $T_{\text{cry-ro}}$ ) for  $n$ -alkanes are also shown in Fig. 4. Two interesting views are observed in the figure: (1) an odd-even alternation of  $T_m$  for  $C_6E_mC_6$ s with the number of backbone atoms ( $N_b$ ) {or with the number of the oxyethylene units ( $m$ )} and (2) very low  $T_m$  for  $C_6E_mC_6$ s compared to that for  $n$ -alkanes.

(1) The  $T_m$ -alternation is similar to well-known that for  $n$ -alkanes. Because an increment of  $N_b$  with  $m$  is three, parity of  $N_b$  alternates with consecutive  $m$ . It is strongly suggested that the crystal packing of the planar  $C_6E_mC_6$  molecules changes alternatively depending on the parity of

$N_b$  like that of the  $n$ -alkane molecules. [#160] The odd–even alternation of  $T_m$  for the all-*trans* modification of  $C_nE_mC_n$ s has been clearly shown for the first time using pure  $C_6E_mC_6$  samples in this study.

(2) The value of  $T_m$  for  $C_6E_mC_6$ s is appreciably lower than that for corresponding  $n$ -alkanes. Although  $T_m$  (and  $T_{\text{cry-ro}}$ ) for both homologs increases with increasing  $N_b$ , the increment of  $T_m$  for  $C_6E_mC_6$ s with  $N_b$  is smaller than that for  $n$ -alkanes. Therefore, a deviation of  $T_m$  for  $C_6E_mC_6$ s from  $T_m$  (and  $T_{\text{cry-ro}}$ ) for  $n$ -alkanes becomes greater with increasing  $m$ . It is surprising that the  $T_m$  difference between annealed  $C_6E_5C_6$  ( $T_m = 263.0$  K) and  $n$ -Octacosane ( $T_m = 334.7$  K) with the same  $N_b$  of 28 goes up to over 70 K. To examine  $T_m$ -lowering factors for  $C_6E_mC_6$ s, we have evaluated contribution of the enthalpy and entropy of melting to  $T_m$  of  $C_6E_mC_6$ s. In what follows, we will discuss this problem.

### **3.3.1.2. Comparison of enthalpy of melting between $C_6E_mC_6$ s and $n$ -alkanes**

Enthalpy changes,  $\Delta H_m$  for  $C_6E_mC_6$ s, and  $\Delta H_{\text{ro}}$  and  $\Delta H_{\text{total}}$  for  $n$ -alkanes, are shown against  $N_b$  in Fig. 5, where  $\Delta H_{\text{ro}}$  means the enthalpy of melting of the rotator phase and  $\Delta H_{\text{total}}$  means a sum of the enthalpy change of crystalline–rotator phase transition ( $\Delta H_{\text{cry-ro}}$ ) and  $\Delta H_{\text{ro}}$ .

In Fig. 5, the values of  $\Delta H_m$  for  $C_6E_mC_6$ s are slightly larger than those of  $\Delta H_{\text{ro}}$  for  $n$ -alkanes, and decrease stepwise with increasing fraction of the oxyethylene block in the  $C_6E_mC_6$  molecule. The observation of the decrease of  $\Delta H_m$  indicates that introduction of the oxyethylene block in the molecule lowers  $\Delta H_m$  of  $C_6E_mC_6$ s. This can be explained by the conformational restoring force that operates a transformation of the metastable planar structure of the oxyethylene block into the stable helical structure. This structure restoration force opposes the intermolecular packing force in the alkyl blocks, leading to an increase of Gibbs energy of crystals of  $C_6E_mC_6$ s and resulting in the decrease of  $\Delta H_m$ . In addition, the intermolecular local

dipole–dipole interaction of the C–O segments and a small intermolecular gap between the planar oxyethylene segments in the crystal [#080] are also possible factors to affect Gibbs energy of the crystal. A complete quantitative understanding of the behavior requires further experimental and theoretical effort.

### **3.3.1.3. Comparison of entropy of melting between $C_6E_mC_6S$ and $n$ -alkanes**

The entropy of melting ( $\Delta S_m$ ) for  $C_6E_mC_6S$ , the entropy of melting of the rotator phase for  $n$ -alkanes ( $\Delta S_{ro}$ ), and a sum of the entropy change of crystalline–rotator phase transition ( $\Delta S_{cry-ro}$ ) and  $\Delta S_{ro}$  for  $n$ -alkanes ( $\Delta S_{total}$ ), are plotted against  $N_b$  in Fig. 6. The values of  $\Delta S_m$  are similar to those of  $\Delta S_{total}$ , but the slope of the plot of  $\Delta S_m$  are slightly gentler than those of  $\Delta S_{total}$  on the whole. This gradual slope indicate that the values of  $\Delta S_m$  for  $C_6E_mC_6S$  tend to decrease compare to those of  $\Delta S_{total}$  with increasing fraction of the oxyethylene block in the molecule.

For flexible linear molecules,  $\Delta S_m$  can be expressed as a sum of the three terms,  $\Delta S_v$ ,  $\Delta S_d$ , and  $\Delta S_c$ , where  $\Delta S_v$  is a change in entropy due to the increase in volume on melting,  $\Delta S_d$  is a change in entropy due to the occurrence of long-range disorder including the changes of the position and the orientation of molecules, and  $\Delta S_c$  is a change in entropy due to the increased conformational freedom of molecules in the melt. [#190, #200, #210, #220] Since the magnitudes of  $\Delta S_v$  for  $C_6E_mC_6S$  and  $n$ -alkanes are most probably not appreciably different and their contribution to  $\Delta S_m$  is small compare to that of  $\Delta S_d$  and  $\Delta S_c$ , we will consider only the two terms,  $\Delta S_d$  and  $\Delta S_c$ , for discussing the observed values of  $\Delta S_m$  for  $C_6E_mC_6S$  in comparison with those of  $\Delta S_{total}$  for  $n$ -alkanes.

The entropy change  $\Delta S_d$  is related to the randomness of the molecular configurations in the melt. As local miscibility between the alkyl and oxyethylene blocks are low, they are likely to separate to form domains in the melt, like as a microdomain structure of block copolymers

[#230], resulting in the structural organization. Accordingly, the increase of the fraction of the oxyethylene block in the  $C_6E_mC_6$  molecule should promote organized structure in the melt and give rise to a decrease of  $\Delta S_d$ , which then contributes to lowering  $\Delta S_m$ .

The term  $\Delta S_c$ , on the other hand, is related to the flexibility of the molecule. As the oxyethylene chain is more flexible than the alkyl chain, [#240] the increase of the fraction of the oxyethylene block in the  $C_6E_mC_6$  molecule leads to the increase of  $\Delta S_c$ . This term thus contributes to raising  $\Delta S_m$ . The contributions of  $\Delta S_d$  and  $\Delta S_c$  for oxyethylene block to  $\Delta S_m$  for  $C_6E_mC_6$ s found to be opposites. The observed similar values of  $\Delta S_m$  for  $C_6E_mC_6$ s and that of  $\Delta S_{total}$  for *n*-alkanes and gradual slope of  $\Delta S_m$  with increasing the fraction of the oxyethylene block in the  $C_6E_mC_6$  molecule can be explained as a consequence of larger contribution of  $\Delta S_d$  than  $\Delta S_c$  to  $\Delta S_m$  for  $C_6E_mC_6$ s.

This result indicates that the lower melting points for the all-*trans*  $C_6E_mC_6$  oligomers than for *n*-alkanes are ascribed to the higher Gibbs energy of crystals for the former. As mentioned before, the Gibbs energy for  $C_6E_mC_6$ s, which results from the weakened intermolecular packing force caused by an effect of the structure restoration force in the oxyethylene block lowers the values of  $\Delta H_m$ .

### **3. 3. 2. Melting of the planar/helical/planar modification (the $\beta$ form)**

In Fig. 2, the melting curves for the samples of  $C_6E_5C_6$  (unannealed),  $C_6E_6C_6$ , and  $C_6E_7C_6$  show several endotherms, indicating some solid–solid transitions. To clarify what structural change occurs via these transitions, we have measured the change of IR spectra with temperature. The IR spectra of  $C_6E_6C_6$  at various temperatures are shown in Fig. 7, together with the corresponding DSC melting curve of  $C_6E_6C_6$  for comparison.

The feature of the IR spectra have changed at about 254 K and 268 K. These

temperatures correspond to  $T_i$  (= 254.0 K) and  $T_m$  (= 268.3 K), respectively, determined by DSC measurement. Since  $C_6E_6C_6$  assumes the  $\beta$  form at temperatures below  $T_i$ , the end alkyl blocks assume the planar structure and the central oxyethylene block assumes the helical structure below  $T_i$ . With increasing temperature, bands at 1435, 1021, 1000, and 817, denoted to arrows in the IR spectra, disappears at a temperature over about 254 K. All these bands are the conformational characteristic bands assigned to the alkyl blocks with the T-T-T-G conformation in the  $CH_3CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2O$  part.[#080] In addition, no bands assigned to an ordered structure of the alkyl parts are observed above  $T_i$ . This means that the alkyl blocks in the  $C_6E_6C_6$  molecule are disordered, in other words nearly melt, above the solid-solid transition temperature of 254.0 K. On the other hand, the bands related to the oxyethylene block are essentially remain unchanged via this transition. Therefore, up to the melting temperature of 268.3 K, the  $C_6E_6C_6$  crystal retains a “*partially-melt*” structure.

The enthalpy of transition  $\Delta H_i$  have been measured to 34.2, 30.2, and 28.3 J g<sup>-1</sup> for  $C_6E_5C_6$  (unannealed),  $C_6E_6C_6$ , and  $C_6E_7C_6$ , respectively. These values can be converted to the values for the planar alkyl part because the enthalpy change results from a structure change of the alkyl part on the basis of the IR results. Considering that, in the  $\beta$  form, the alkyl  $CH_2$  groups adjacent to the central oxyethylene block is out of planar structure of the alkyl blocks (refer Fig. 1), we can assume that the  $CH_3(CH_2)_4$  parts of the alkyl blocks contribute to this transition. On the assumption, the values of  $\Delta H_i$  are converted to 97.7, 95.6, and 98.3 J g<sup>-1</sup> {or 1.37, 1.34, and 1.38 kJ (mol of  $CH_2$ )<sup>-1</sup>} for  $C_6E_5C_6$  (unannealed),  $C_6E_6C_6$ , and  $C_6E_7C_6$ , respectively. Almost same value between these compounds means that the above assumption is correct. The converted values are only about 3/5 of the values of  $\Delta H_{ro}$  for  $n$ -alkanes (ca 160 J g<sup>-1</sup>, refer Fig. 5). These small values mean that the alkyl blocks are loosely packed in the solid state even below  $T_i$ . This can be explained by a structural adaptation of the alkyl chain in an excessive void by the crystal

lattice of the helical oxyethylene block. [#080]

In a similar manner, as the enthalpy of melting  $\Delta H_m$  is attributed to the melting of the helical oxyethylene part in the molecule,  $\Delta H_m$  can be converted to corresponding values of 181.1, 181.6, and 183.0 J g<sup>-1</sup> {or 7.97, 7.99, and 8.05 kJ (mol of OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>} for C<sub>6</sub>E<sub>5</sub>C<sub>6</sub> (unannealed), C<sub>6</sub>E<sub>6</sub>C<sub>6</sub>, and C<sub>6</sub>E<sub>7</sub>C<sub>6</sub>, respectively. These values are very close to the extrapolated value of 188 J g<sup>-1</sup>, the enthalpy of melting for perfect crystal of polyoxyethylene.[#250] As a result, a crystallinity of the central oxyethylene block is found to be sufficiently high in the solid for the  $\beta$  form.

Entropy changes via these phase transitions also offer some interesting structural information. The values of entropy of transition  $\Delta S_t$ , 54.4, 53.6, and 55.6 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> for C<sub>6</sub>E<sub>5</sub>C<sub>6</sub> (unannealed), C<sub>6</sub>E<sub>6</sub>C<sub>6</sub>, and C<sub>6</sub>E<sub>7</sub>C<sub>6</sub>, respectively, are almost constant irrespective of the number of oxyethylene unit  $m$ . This confirms that the transition results from the alkyl part. The value of ca. 55 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> for melting of the end alkyl CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>- parts can be converted to 5.5 J (mol of CH<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>)<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>. This value is larger than that of 2–4 J (mol of CH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> for crystalline–rotator phase transition of  $n$ -alkanes.[#160] Therefore, alkyl part is more disordered in the “*partially-melt*” phase of C<sub>6</sub>E <sub>$m$</sub> C<sub>6</sub>s than in the rotator phase of  $n$ -alkanes.

Table 1 indicates that the values of entropy of melting  $\Delta S_m$  for  $\beta$ -form C<sub>6</sub>E <sub>$m$</sub> C<sub>6</sub>s is increased with increasing  $m$ . Entropy change increments with  $m$ , which correspond to entropy of melting for an oxyethylene unit, are 24.7 and 24.8 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> for  $m = 5-6$  and  $m = 6-7$ , respectively. These values are very close to the value of 24.4 J (mol of OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> for perfect crystal of polyoxyethylene.[#250] This supports the above fact that the crystallinity of the central oxyethylene block is sufficiently high in the solid for the  $\beta$  form.

### 3. 3. 3. Relation between conformational transformation and thermal quantities

It is interesting to note a correlation between chain-length dependent conformational and thermodynamic behaviors for the  $C_6E_mC_6$  compounds. In the previous vibrational spectroscopic results, we have found that the molecular conformation of  $C_nE_mC_n$ s correlates with the ratio of the oxyethylene and alkyl block length. If the central oxyethylene block with the length shorter than that of the end alkyl blocks, the oxyethylene block assumes the planar structure. [#080] Otherwise the oxyethylene block assumes the helical structure. In this study, we have confirmed that the molecular form of the  $C_6E_mC_6$  compounds has transformed from the planar  $\gamma$  form to the planar/helical/planar triblock  $\beta$  form at  $m = 5$  with increasing  $m$ . In this matter, the conformation of  $C_nE_mC_n$ s in the solid state is determined by a balance between the intramolecular conformational restoring force of the central oxyethylene block and the intermolecular packing force of the end alkyl blocks. It is expected therefore that with increasing fraction of the oxyethylene block in the  $C_nE_mC_n$  molecule, the planar oxyethylene structure becomes less stable.

As mentioned before,  $\Delta H_m$  of the  $\gamma$ -form  $C_6E_mC_6$ s has decreased from  $180.0 \text{ J g}^{-1}$  for  $C_6E_1C_6$  to  $163.1 \text{ J g}^{-1}$  for  $C_6E_5C_6$  (annealed) with increasing  $m$ . The  $\Delta H_m$  decrease results from the increasing of a contribution of the conformational restoring force of the oxyethylene block in the crystal, and a conformational transformation eventually takes place at  $C_6E_5C_6$  from the planar  $\gamma$  form to the planar/helical/planar triblock  $\beta$  form. Therefore the  $\Delta H_m$  value of  $163.1 \text{ J g}^{-1}$  for  $C_6E_5C_6$  is considered to be a limit maintaining the planar structure of the oxyethylene chain in the  $C_6E_mC_6$  compounds. It is noteworthy that this value of  $163.1 \text{ J g}^{-1}$  is slightly larger than a mean value of the enthalpy of melting of about  $160 \text{ J g}^{-1}$  for the rotator phase of  $n$ -alkanes. In conclusion, the planar structure of the oxyethylene chain is stabilized by the force of the magnitude maintaining the rotator phase of  $n$ -alkanes.

#### **3. 4. Other systems involving planar oxyethylene chain**



Besides the  $C_nE_mC_n$  triblock compounds, the all-*trans* planar oxyethylene structure has been found for the following three cases: (1) poly(oxyethylene) specimens stretched about two-fold after necking [#120], (2) polyrotaxane consisting of polyethylene glycol and  $\alpha$ -cyclodextrins [#260], and (3) some of the alkyl/oligo-oxyethylene diblock compounds  $H(CH_2)_n(OCH_2CH_2)_mOH$  (abbreviated as  $C_nE_m$ ) in the solid state. [#270] [#280] [#290] [#300] [#310]

The planar oxyethylene structure is stabilized by different causes in the relevant systems: (1) The planar structure in stretched poly(oxyethylene) is resulted with external mechanical forces, (2) the *trans* conformation of the  $OCH_2-CH_2O$  bonds in polyethylene glycol included in a cavity of  $\alpha$ -cyclodextrin is stabilized by a hydrophobic atmosphere and an appropriate size of the host cavity, and (3) the planar oxyethylene structure in the diblock  $C_nE_m$  compounds is formed as a result of the packing force of the adjoining alkyl block same as the triblock  $C_nE_mC_n$ s.

While there are several factors to stabilize the planar oxyethylene structure, the case of the block compounds is unique, because the planar oxyethylene structure is stabilized by the alkyl block(s) in the molecule itself, without any external forces or other support materials, *e.g.* host molecule like cyclodextrin.

### **3.5. Potential for introduction of oxyethylene segments into alkyl chain for molecular assembly**

It is interesting to note the case of the block compounds, where the molecular form is resulted from the balance between the intermolecular packing force of the alkyl block and the intramolecular conformational restoring force of the oxyethylene chain. As revealed in this study, the balance of forces strongly affects thermodynamic properties of the block oligomers.

Introduction of the oxyethylene segments into the alkyl chain weakens and controls effective lateral cohesive force of the alkyl chain. The role of the oxyethylene block controlling the effective cohesive force of the alkyl chain is very important because the cohesive force of the alkyl chain is one of the most important factors governing the higher-order structure of the molecular assembly, i.e. micelles, monolayers, LB films, liquid crystals, and liposomes. Hydrophilicity of the oxyethylene moiety is negligible for 1–3 oxyethylene units in the block compounds.

Although similar role is achieved by other methods, i.e. introduction of unsaturated bonds or side chains into the alkyl chain and mixing of homologs with different chain length, introduction of the oxyethylene block little affects a first-order molecular structure. Therefore the introduction of the oxyethylene block into the alkyl chain will be a useful method to control the effective cohesive force of the alkyl chain with less structural perturbation compared to the other methods.

#### **4. Conclusions**

The present study on the triblock  $C_6E_mC_6$  compounds has revealed that the correlation between conformational transformation and thermodynamic behavior of the block compounds with changing block length. While the all-*trans* planar form has been found for  $m \leq 5$ , the planar/helical/planar triblock form has been found for  $m \geq 5$ . The melting temperature  $T_m$  and the enthalpy of melting  $\Delta H_m$  for all-*trans* planar form decreases with increasing oxyethylene units  $m$ . This is attributed to decrease of the effective cohesive force of the alkyl chains. The melting process for the planar /helical/planar triblock form has been stepwise and the alkyl and oxyethylene blocks have been melt independently.

These results suggest that the alkyl and oxyethylene blocks strongly affect conformation

and packing of constituent blocks in the molecule with each other. The effects should also be important in the block copolymers, molecular assembly, and related soft material systems.

#### 4. Acknowledgment

This work was partially supported by Grants-in-Aid for Scientific Research Nos. 10640492 and 13640513 from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology, Japan. We thank Mr. Kenji Hashiwata and Miss Miyuki Akisue for their assistance in the experimental work.

-----  
Abstract

Chain length dependent conformational transformation and melting behavior of triblock compounds  $\alpha$ -hexyl- $\omega$ -hexyloxyoligo(oxyethylene)s,  $\text{H}(\text{CH}_2)_6(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{H}$  ( $m = 1-7$ ), has been studied by differential scanning calorimetry (DSC) and infrared (IR) spectroscopy. Molecular conformation of the block compounds in the solid state dramatically changes from a fully extended all-*trans* planar form to an planar/helical/planar triblock form with increasing the number of oxyethylene units ( $m$ ). The all-*trans* planar modification has very low melting point compared to that for *n*-alkanes. This has been ascribed to a high Gibbs energy of crystals for the former. On the other hand, the planar/helical/planar triblock modification melts stepwise with respective blocks. These results are explained by a balance between an intramolecular conformational restoring force of the oxyethylene block that tend to assume the helical structure and an intermolecular packing force of the alkyl blocks.

Keywords: crystalline block copolymers, melting behavior, conformational transformation,

conformational polymorphism, DSC, IR

## References

- [#010] Seguela, R.; Prud'homme, J. *Polymer* **1989**, *30*, 1446.
- [#020] Cohen, R. E.; Cheng, P. L.; Douzinas, K.; Kofinas, P.; Berney, C. V. *Macromolecules* **1990**, *23*, 324.
- [#030] Douzinas, K. C.; Cohen, R. E.; Halasa, A. F. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4457.
- [#040] Nojima, S.; Kato, K.; Yamamoto, S.; Ashida, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2237.
- [#050] Matsuura, H.; Fukuhara, K.; Hiraoka, O. *J. Mol. Struct.* **1988**, *189*, 249.
- [#060] Fukuhara, K.; Sagawa, T.; Kihara, S.; Matsuura, H. *J. Mol. Struct.* **1996**, *379*, 197.
- [#070] Fukuhara, K.; Sakogawa, F.; Matsuura, H. *J. Mol. Struct.* **1997**, *405*, 123.
- [#080] Fukuhara, K.; Hashiwata, K.; Takayama, K.; Matsuura, H. *J. Mol. Struct.* **2000**, *523*, 269.
- [#090] Fukuhara, K.; Masatoki, S.; Yonemitsu, T.; Matsuura, H. *J. Mol. Struct.* **1998**, *444*, 69.
- [#100] Chen Y.; Baker, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6962.
- [#110] Tadokoro, H. *Structure of Crystalline Polymers*; Wiley: New York, 1979.
- [#120] Takahashi, Y.; Sumita, I.; Tadokoro, H. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 2113.
- [#130] Fukuhara, K.; Akisue, M.; Matsuura, H. *Chem. Lett.* **2001**, 828.
- [#140] Gibson, T. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1095.
- [#150] Matsuura H.; Fukuhara, K. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1383.
- [#160] Broadhurst, M. G. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A* **1962**, *66*, 241.
- [#170] Claudy, P.; Letoffe, J. M. *Calorim. Anal. Therm.* **1991**, *22*, 281.
- [#180] Barbillon, P.; Schuffenecker, L.; Dellacherie, J.; Balesdent, D.; Dirande, M. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1991**, *88*, 91.
- [#190] Starkweather, H. W. Jr.; Boyd, R. H. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 410.

- [#200] Bondi, A. *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 565.
- [#210] Turturro, A.; Bianchi, U. *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1668.
- [#220] Yalkowsky, S. H. *Ind. Eng. Chem., Fundam.* **1979**, *18*, 108.
- [#230] Molau, G. E. in *Block Polymers*; Aggarwal, S. L., Ed.; Plenum: New York, 1970; 79.
- [#240] Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Hanser: Munich, 1989.
- [#250] Mandelkern, L. *J. Appl. Phys.* **1955**, *26*, 443.
- [#260] Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Macromolecules* **1993**, *26*, 5698.
- [#270] Matsuura, H.; Fukuhara, K. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3057.
- [#280] Fukuhara, K.; Matsuura, H. *Chem. Lett.* **1987**, 1549.
- [#290] Matsuura, H.; Fukuhara, K. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6139.
- [#300] Matsuura, H.; Fukuhara, K.; Masatoki, S.; Sakakibara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1193.
- [#310] Fukuhara, K.; Shoden, M.; Matsuura, H. *Chem. Lett.* **2000**, 1322.

Table 1 Thermodynamic quantities for the  $C_6E_mC_6$  ( $m = 1-6$ ) compounds

Compound	$T_i/K$	$\Delta H_i/J\ g^{-1}$	$\Delta S_i/J\ mol^{-1}\ K^{-1}$	$T_m/K$	$\Delta H_m/J\ g^{-1}$	$\Delta S_m/J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$C_6E_1C_6$				248.2	180.0	167.1
$C_6E_2C_6$				249.5	169.3	186.2
$C_6E_3C_6$				257.5	169.0	209.0
$C_6E_4C_6$				258.0	163.6	229.9
$C_6E_5C_6$ (annealed)				263.0	163.1	252.1
$C_6E_5C_6$ (unannealed)	255.4	34.2	54.4	260.3	117.7	183.9
$C_6E_6C_6$	254.0	30.2	53.6	268.3	124.2	208.6
$C_6E_7C_6$	251.5	28.3	55.6	276.2	130.3	233.4

## Figure captions

Fig. 1. Skeletal conformational models of the  $C_nE_mC_n$  molecules. The models of a  $C_6E_4C_6$  molecule are shown as an illustration. (Only the position of the *gauche* conformation (G) are indicated; other conformational bonds in the models are in the *trans* conformation.)

Fig. 2 Melting DSC curves for the  $C_6E_mC_6$  compounds.

Fig. 3 IR spectra of the  $C_6E_4C_6$ ,  $C_6E_5C_6$ , and  $C_6E_6C_6$  compounds at 235 K.

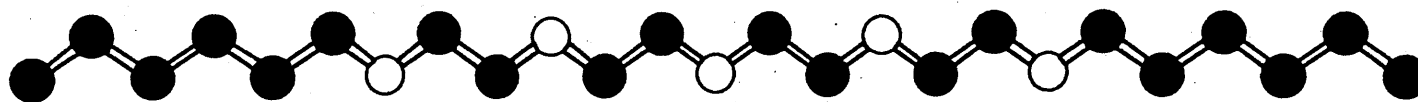
Fig. 4  $T_m$  for the  $C_6E_mC_6$  compounds, and  $T_m$  and  $T_{\text{cry-to}}$  for *n*-alkanes. The  $C_6E_mC_6$  compounds are denoted by *m* in the figure.

Fig. 5  $\Delta H_m$  for the  $C_6E_mC_6$  compounds, and  $\Delta H_{\text{total}}$  and  $\Delta H_{\text{ro}}$  for *n*-alkanes. The  $C_6E_mC_6$  compounds are denoted by *m* in the figure.

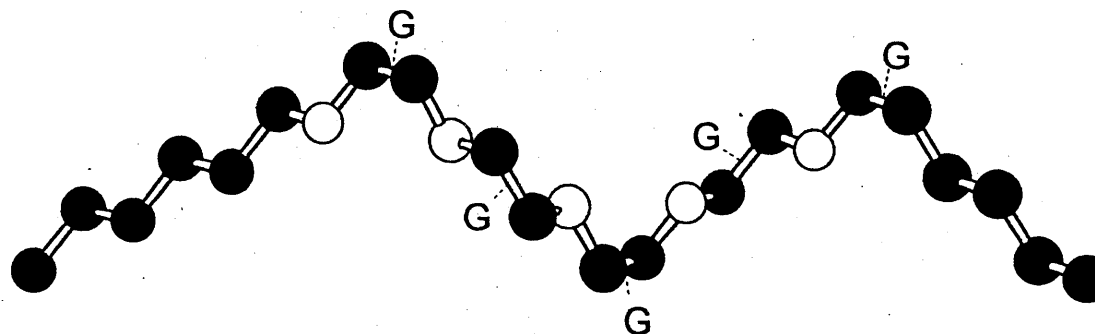
Fig. 6  $\Delta S_m$  for the  $C_6E_mC_6$  compounds, and  $\Delta S_{\text{total}}$  and  $\Delta S_{\text{ro}}$  for *n*-alkanes. The  $C_6E_mC_6$  compounds are denoted by *m* in the figure.

Fig. 7 Temperature dependence of the IR spectra and melting DSC curve for  $C_6E_6C_6$ .

All-*trans* planar form (the  $\gamma$  form)



Planar/helical/planar triblock form (the  $\alpha\beta$  form)



●, carbon; ○, oxygen



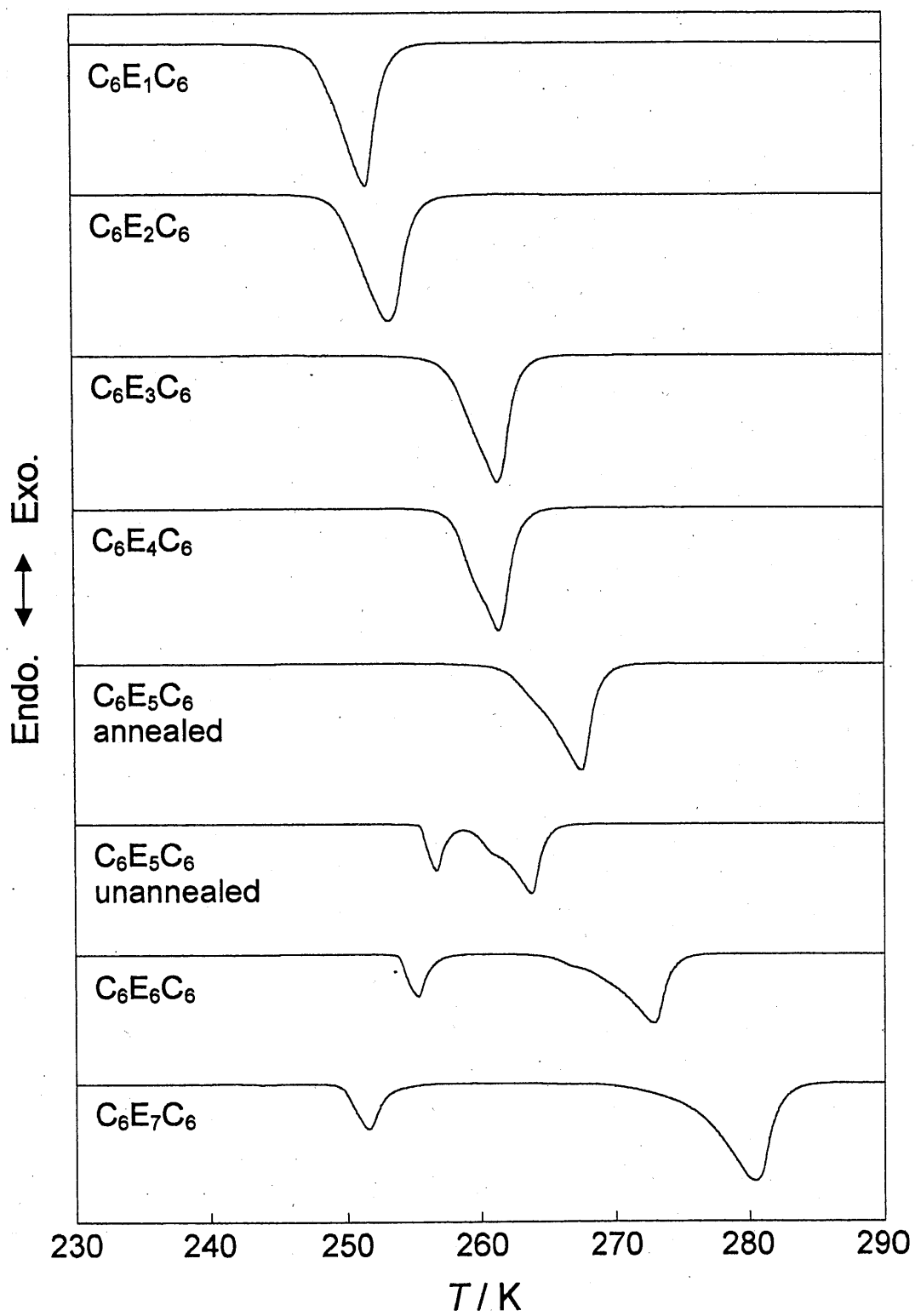


Fig. 2. K. Fukuhara, T. Mizawa, T. Inoue, H. Kumamoto, and H. Matsuura

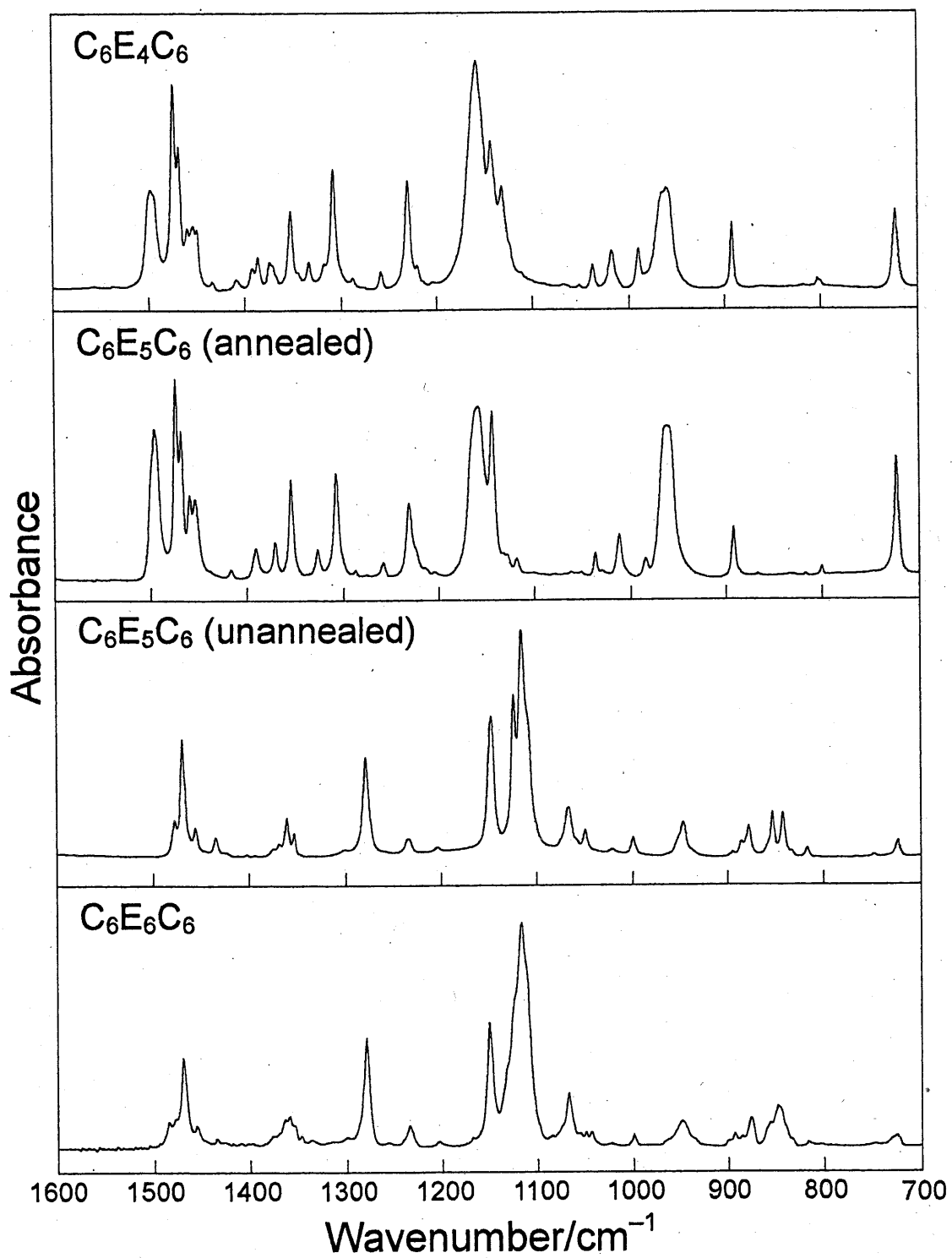


Fig. 3. K. Fukuhara, T. Mizawa, T. Inoue, H. Kumamoto, and H. Matsuura

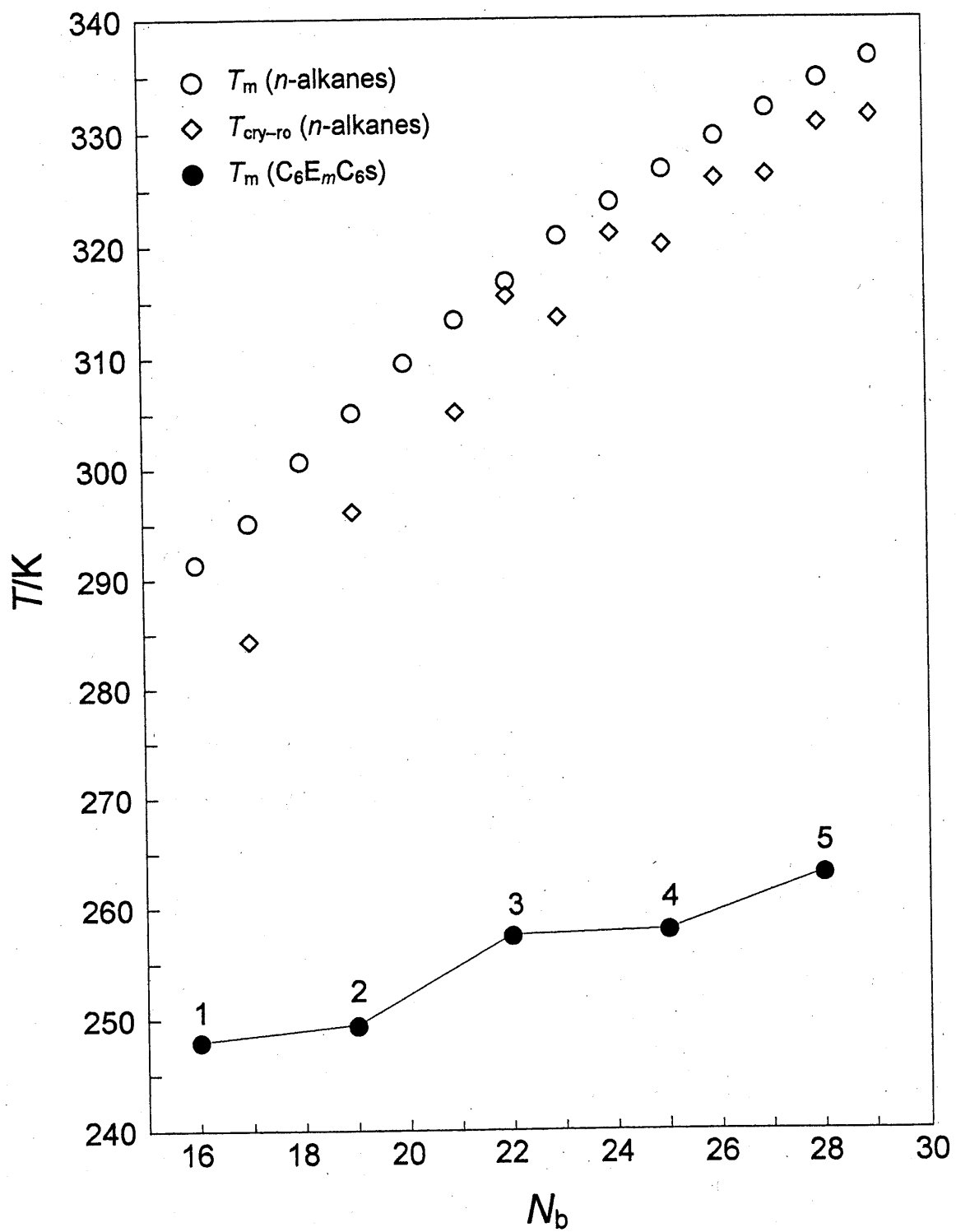


Fig. 4. K. Fukuhara, T. Mizawa, T. Inoue, H. Kumamoto, and H. Matsuura

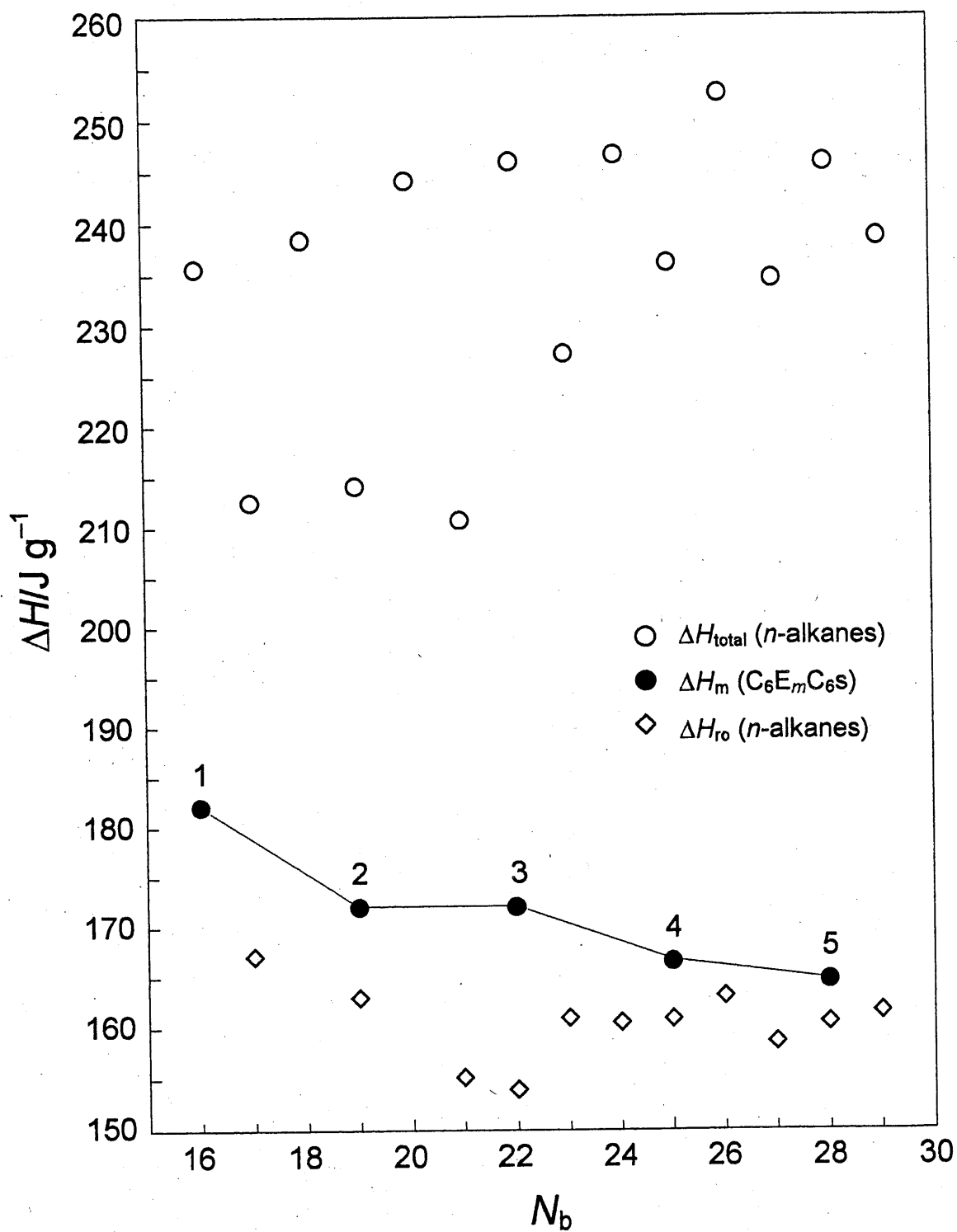


Fig. 5. K. Fukuhara, T. Mizawa, T. Inoue, H. Kumamoto, and H. Matsuura

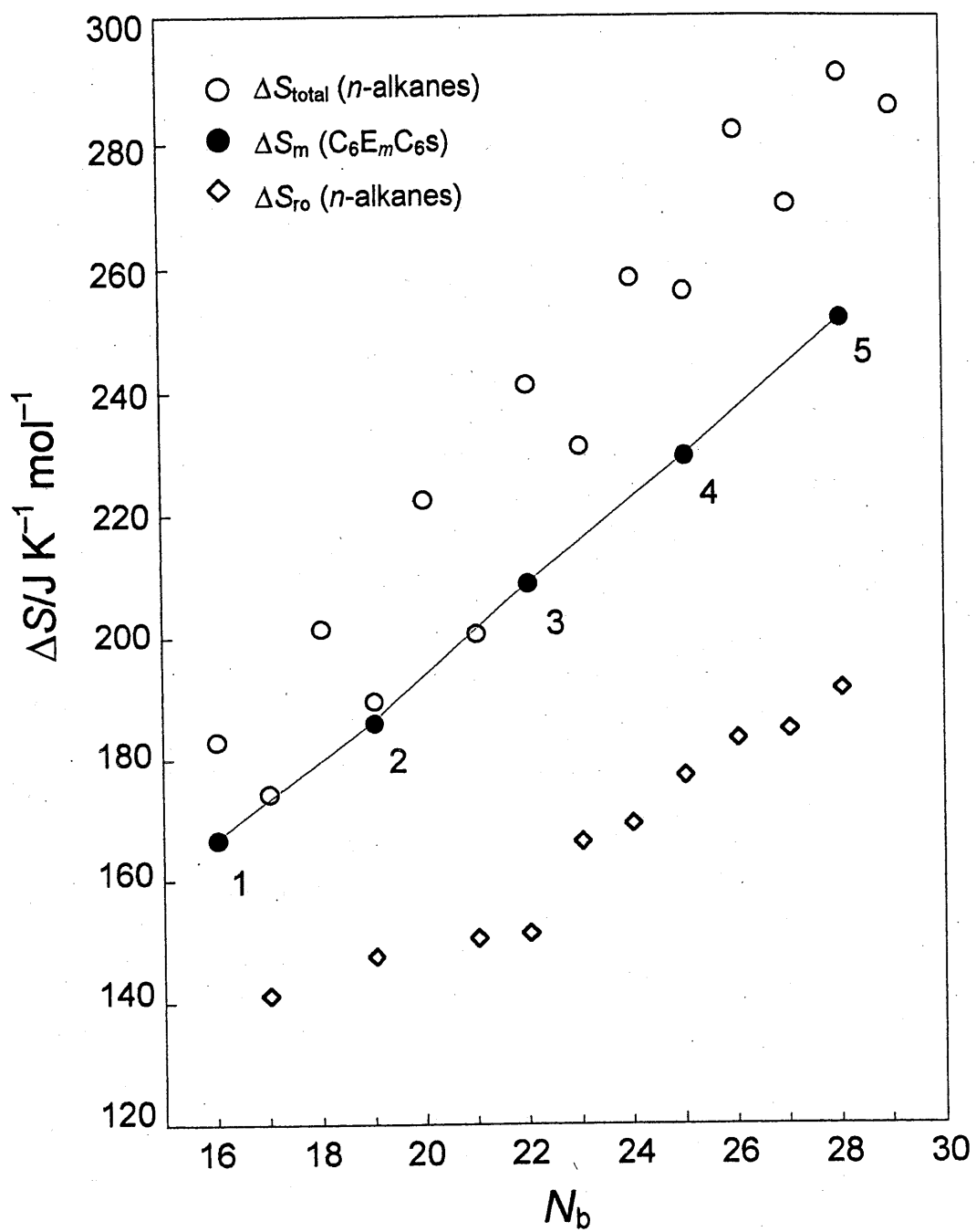


Fig. 6. K. Fukuhara, T. Mizawa, T. Inoue, H. Kumamoto, and H. Matsuura

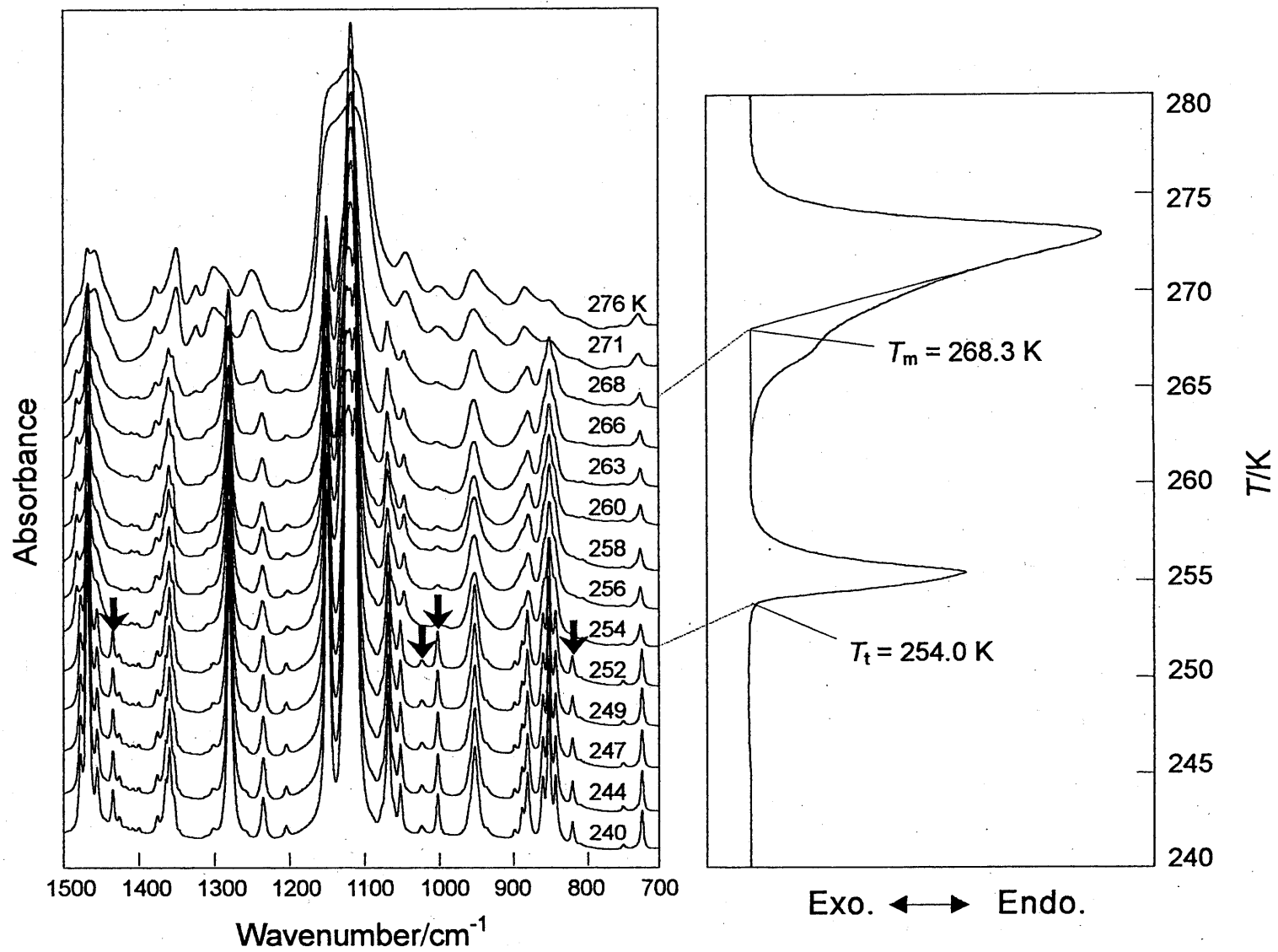


Fig. 7. K. Fukuhara, T. Mizawa, T. Inoue, H. Kumamoto, and H. Matsuura