Osaka University Knowledge Archive

Title	Cooperative Structural Transitions in Polymer Solutions Induced by Chiral Perturbations
Author(s)	古, 虹
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39951
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

【53】

氏　　名	古（こ）　虹（こう）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　12966　号
学位授与年月日	平成9年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子学専攻
学　位　論　文　名	Cooperative Structural Transitions in Polymer Solutions Induced by Chiral Perturbations （キラルな摂動により誘起される高分子溶液中の協同的構造転移）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　寺本　明夫 （副査） 教　授　則末　尚志　　ポリテクニック大学教授　Mark M.Green 教　授　田代　孝二　　助教授　佐藤　尚弘

論　文　内　容　の　要　旨

主鎖が連続したアミド結合からなるポリイソシアネートはアミド結合が部分的な二重結合性を持つために主鎖全体はらせん構造をとる。アキラルなポリイソシアネートの場合には右巻きらせんと左巻きらせんが等確率で存在するために分子全体の旋光性は観測されない。しかし，僅かなキラルな摂動が分子鎖の中に存在するとらせん対称性が壊れて光学活性を示す。一方，分子間のキラルな摂動より誘起される協同的構造転移は，キラルな溶媒から成るアキラルなポリイソシアネートの希薄溶液の旋光性及びキラルな物質（或いはポリマー）の添加で誘起されるコレステリック液晶構造について見出されていた。しかし，その理論と実験両面からの研究はまだ充分ではなかった。本研究は光学活性ポリイソシアネートを用いて系統的な実験データを得て，分子内及び分子間のキラルな摂動により起こる光学活性の分子論的なメカニズムを解明することを目的とした。

(1)統計力学モデル及び理論

キラル，アキラルランダムコポリマーは分子内に不斉構造を持つポリイソシアネートである。その旋光度はモノマー組成と非比例的に変化し，キラル成分が低い場合には旋光度の増加が著しい。また，旋光度には温度と分子量依存性が見られる。分子鎖は右巻きらせんと左巻きらせんがらせん反転部を挟んで交互に連なる形態を取っており，旋光度はそのらせん構造に由来する。キラル，アキラルランダムコポリイソシアネートの旋光度についての統計力学理論をらせん反転モデルに基づいて導き，その特徴を議論した。この理論により文献のデータを解析し，モデルの妥当性を実証し，いずれの場合にもらせん反転が旋光性の主役であることを示した。

(2)　希薄溶液中の性質

光散乱と粘度のデータに基づいて光学活性ポリイソシアネートの全体的なコンホメーションを議論した。実験で得られた光散乱及び粘度のデータはみみず鎖モデルを用いて解析した。同時に光学活性ポリイソシアネートのゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC)についても検討し，この結果に基づいて光学活性ポリイソシアネートの分別サンプルの分子量決定に使用するGPC 較正曲線を得た。

(3)　光学活性ポリイソシアネートの旋光性とらせん構造

α（或いはβ）炭素に結合したH原子1個をD原子で置換したキラルなポリイソシアネートを用いて旋光度の分子量温度及び溶媒依存性を詳しく調べた。このポリマーではD原子と主鎖との相互作用によりそれぞれ左巻きまたは右巻らせんが優先される。このポリマーは典型的な一次元協同系で，Lifsonらの理論により定量的に解析出来ることを

示した。らせん反転エネルギーは3000-4000cal／molでらせん反転は大変起こりにくいが，モノマー単位当りのエネルギー差は1-4 cal／mol と極めて小さい。しかし長いポリマー鎖上でこれがらせん反転により拡大されて，大きな比旋光度を示す。また，D原子の位置が主鎖から遠くなると旋光度は小さくなる。

一方，キラル，アキラルランダムコポリイソシアネートについて旋光度の温度，溶媒，モノマー組成及び分子量依存性を調べた。その実験データについてらせん反転モデルに基づいた統計力学理論で解析し，分子内キラルな摂動の強さをキラル，アキラルモノマー単位間の自由エネルギー差によって評価した。

(4) キラルなポリイソシアネートの添加で誘起されるコレステリック構造

アキラルなポリ（ヘキシルイソシアネート）（PHIC）のトルエン溶液は高濃度でネマチック液晶となる。これにキラルなポリイソシアネートを添加するとコレステリックらせん構造が誘起されることを見い出した。温度，キラルポリイソシアネートの種類や分子量など種々の因子のコレステリック構造への影響を詳細に調べた。実験データの理論解析によると，コレステリック液晶中ではPHICのらせん構造の左右対称性が僅かながら崩れることが見出された。

論文審査の結果の要旨

古虹さんはポリイソシアネートの旋光性とらせん構造の関連を実験的及び理論的に研究した。まずポリ（ヘキシルイソシアネート）のアルキル側鎖（α，β－炭素）の水素原子一個が立体特異的に重水素原子で置換されたポリマーの旋光度が溶媒，温度，及び分子量に著しく依存することを見い出した。旋光性は分子鎖のらせん対称の崩れに由来し，分子鎖は右巻らせんと左巻らせんがらせん反転部をはさんで交互に連なる構造を持つとし，典型的な一次元協同現象の理論で説明できることを示した。理論解析結果から，左右らせんのエネルギー差は数cal／mol 以下と小さいが，らせん反転エネルギーは3000cal／mol と大きくらせん反転は大変起こりにくいことを見い出した。またキラルモノマーとアキラルモノマーのランダムコポリマー，キラル残基が分子鎖端にのみあるポリマーにも，らせん反転モデルに基づいて理論を発展させ，既存の実験データの説明に成功した。さらにキラルモノマーとアキラルモノマーのランダムコポリマーの旋光度の溶媒，温度，及び分子量を詳細に調べ，上記理論で定量的に記述できる事を示した。また，アキラルなポリ（ヘキシル　イソシアネート）のネマチック液晶溶液にキラルポリマーをわずかに加えることによりコレステリック液晶を生成すること発見した。理論解析からポリ（ヘキシル　イソシアネート）分子にもわずかながららせん対称の崩れが起こると結論した。この研究は高分子溶液の旋光性の研究に大きな進歩をもたらしたもので，博士（理学）の学位論文として十二分の価値あるものと認める。