



Title	Solution Properties of Linear and Star Poly(quinoxaline-2,3-diyl) Derivatives with Rigid Helical Backbones
Author(s)	長谷川, 博一
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/69378
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (長 谷 川 博 一)

論文題名

Solution Properties of Linear and Star Poly(quinoxaline-2,3-diyl) Derivatives with Rigid Helical Backbones
(剛直らせん状骨格を有する直鎖および星形ポリキノキサリン2,3ジイル誘導体の溶液物性)

論文内容の要旨

ポリアセチレン、ポリイソシアナート、ポリイソシアニド、ポリカルボジイミド誘導体に代表される、主鎖に π 電子を有する高分子群は、隣接する主鎖原子間の π 電子軌道の重なりによる平面安定化構造および側鎖の立体障害により主鎖結合の内部回転角が制限され、剛直ならせん構造を有することが知られている。主鎖骨格の化学構造がポリイソシアニドに類似したポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)は近年、精密な重合法が確立され、高いらせん光学純度を持つ、すなわち一方向巻きのらせん構造を持つ高分子の合成が可能になっている。この高分子は剛直な主鎖骨格を有し、さらに官能基修飾が容易であるため、高分子不斉触媒やキラル光学材料としての応用が期待され、活発に研究が行われており、分子軌道法計算からは2つの大きく異なるらせん構造が提唱されている。この高分子群は溶液中で剛直鎖としてふるまうことが予想されているが、過去に研究された半屈曲性鎖の多くがそうであるように、実際の剛直性は内部回転の微小な揺らぎの変化によって大きく変わるため、分子形態の実測なしに、分光学的な手法や計算のみから予想するのは困難である。

他方、高分子の分岐構造は、その物性に重要な影響を与えるため、星形鎖をはじめとした、規則分岐高分子の溶液中での挙動についても詳細に調べられている。しかし星形鎖の研究は、その合成の困難さから、そのほとんどが屈曲性星型高分子に対するものであり、半屈曲性星形高分子の希薄溶液物性の実験的研究は極めて少ない。さらに、半屈曲性直鎖状の高分子は、一般に濃厚溶液においてリोटロピック液晶を形成することが知られているが、星形鎖の濃厚溶液がどのような液晶性を示すのかは興味深い。

本研究では、幅広い分子量範囲において分子量分布が制御された直鎖状[5,8-ジメチル-6,7-ビス(プロポキシメチル)キノキサリン-2,3-ジイル] (LPQX)および同化学構造を有する3本腕星形鎖 (A3PQX)を合成し、多角度光散乱・粘度検出器付きサイズ排除クロマトグラフィー (SEC-MALS-VISCO)、放射光小角X線散乱 (SAXS) 測定を行い、良溶媒である25°Cテトラヒドロフラン(THF)の希薄溶液中における分子形態を決定した。さらに、THF濃厚溶液の液晶-等方相境界濃度を測定し、剛直・半屈曲性高分子の液晶-等方相境界濃度を予測するのに最も成功したモデルである冠球円筒みみず鎖モデルに基づく尺度可変粒子理論との比較を行った。

第II章では、重量平均分子量 M_w が約8000から60万のLPQXの9試料について25°C THF中でのSEC-MALS-VISCOとSAXSの測定を行い、得られた散乱関数、回転半径、および固有粘度の分子量依存性をKratky-Porodのみみず鎖モデルを用いて解析することで分子形態を決定し、コンフォメーション計算から得られる構造との比較を行った。25°C THF中におけるLPQXのKuhn長 h を43 nm、残基あたりの経路長 h (またはらせんのピッチ)を0.19 nmと決定し、前者よりLPQXはTHF中において典型的な半屈曲性鎖であること、後者よりTHF中におけるLPQXの h はコンフォメーション計算から得られる最安定構造と矛盾しないことを示した。

第III章では、3官能性の新規重合開始剤を用いて重合した M_w が約1.5万から25万の側鎖長の異なるA3PQXの6試料に対して、25°C THF中における散乱関数、回転半径、および固有粘度の分子量依存性を測定し、星形みみず鎖モデルおよび第II章で決定した直鎖のみみず鎖パラメータを用いて解析した。星形みみず鎖モデルを用いての解析結果より、側鎖長が揃った3本腕星形鎖が合成されており、側鎖結合部が自由連結に近い半屈曲性3本腕星形鎖であることを示した。

第IV章では、LPQXおよびA3PQXのTHF濃厚溶液の25°Cにおける液晶-等方相境界濃度の測定を行い、尺度可変粒子理論と比較した。LPQXの等方相と2相共存領域の相境界濃度 c_l および液晶相と2相共存領域の相境界濃度 c_A の M_w 依存性は、第II章で決定した h 、 h および円筒みみず鎖直径に密度測定から決定した値を用いることで実験値と理論値が矛盾しないことを示した。すなわち、これまでに確認されている多くの半屈曲性鎖と同様、LPQXのTHF濃厚溶液のリोटロピック液晶性は、高分子鎖の配向に伴う分子間排除体積の減少により説明される。他方、A3PQX濃厚溶液の M_w 依存性はLPQXの場合とは明瞭に異なり、分子量依存性がより顕著であること、同一分子量において c_l および c_A はLPQXよりも高くなることを示した。第III章において示した希薄溶液中において側鎖結合部が自由連結に近い構造であるという結果に基づき、液晶相中において3本腕星形鎖の腕が折り畳まれると仮定すると、尺度可変粒子理論を用いることでこれらの相境界濃度の挙動は定量的に説明できた。すなわち、液晶相中において3本腕星形鎖は太く短い鎖としてふるまい、分子間排除体積を減少させるために、形態エントロピーは不利な状態を取ると解釈される。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (長谷川 博一)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授 佐藤 尚弘
	副 査	教 授 井上 正志
	副 査	准教授 寺尾 憲

論文審査の結果の要旨

ポリアセチレン、ポリイソシアナート、ポリイソシアニド、ポリカルボジミド等の誘導体に代表される、主鎖に π 電子を有する高分子群は、隣接する主鎖原子間の π 電子軌道の重なりによる平面安定化構造および側鎖の立体障害による主鎖結合の内部回転角の制限により、剛直ならせん構造を有することが知られている。主鎖骨格の化学構造がポリイソシアニドに類似したポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)は近年、精密な重合法が確立され、高いらせん光学純度を持つ、すなわち一方向巻きのらせん構造を持つ高分子の合成が可能になっている。この高分子は剛直な主鎖骨格を有し、さらに官能基修飾が容易であるため、高分子不斉触媒やキラル光学材料としての応用が期待され、活発に研究が行われており、分子軌道法計算からは2つの大きく異なるらせん構造が提唱されている。この高分子群は溶液中で剛直鎖としてふるまうことが予想されるが、過去に研究された半屈曲性鎖の多くがそうであるように、実際の剛直性は内部回転の微小な揺らぎの変化によって大きく変わるため、分子形態の実測なしに、分光学的な手法や計算のみから予想するのは困難である。

他方、高分子の分岐構造は、その物性に重要な影響を与えるため、星形鎖をはじめとした、規則分岐高分子の溶液中での挙動についても詳細に調べられている。しかし星形鎖の研究は、その合成の困難さから、そのほとんどが屈曲性星型高分子に対するものであり、半屈曲性星形高分子の希薄溶液物性の実験的研究は極めて少ない。さらに、半屈曲性直鎖状の高分子は、一般に濃厚溶液においてリオトロピック液晶を形成することが知られているが、星形鎖の濃厚溶液がどのような液晶性を示すのかは興味深い。

本論文では、幅広い分子量範囲において分子量分布が制御された直鎖状[5,8-ジメチル-6,7-ビス(プロポキシメチル)キノキサリン-2,3-ジイル] (LPQX)および同化学構造を有する3本腕星形鎖 (A3PQX)の試料を用いて、多角度光散乱・粘度検出器付きサイズ排除クロマトグラフィー (SEC-MALS-VISCO)、放射光小角X線散乱 (SAXS) 測定を行い、良溶媒である 25°C テトラヒドロフラン (THF) の希薄溶液中における分子形態を決定した。さらに、THF 濃厚溶液の液晶-等方相境界濃度を測定し、剛直・半屈曲性高分子の液晶-等方相境界濃度を予測するのに最も成功したモデルである冠球円筒みみず鎖モデルに基づく尺度可変粒子理論との比較を行った。その結果、25°C THF 中における直鎖 LPQX の Kuhn 長を 43 nm、残基あたりの経路長 h (またはらせんのピッチ) を 0.19 nm と決定し、前者より LPQX は THF 中において典型的な半屈曲性鎖であること、後者より THF 中における LPQX の h はコンフォメーション計算から得られる最安定構造と矛盾しないことを実証した。また、3本腕星形鎖 A3PQX については、側鎖結合部が自由連結に近い半屈曲性3本腕星形鎖であることを証明した。さらに、液晶相中において3本腕星形鎖の2本の腕が平行、残りの1本が反平行に配向すると仮定すると、A3PQX 濃厚溶液の液晶-等方相境界濃度が尺度可変粒子理論で定量的に説明できることを示した。

以上述べたように、本論文では主鎖に π 電子を有する高分子の一種であるポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)誘導体の直鎖および3本腕星型鎖の精密な分子特性解析を行い、さらにそれらの濃厚溶液が呈する液晶-等方相平衡を理論的に説明することに成功しており、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。