

有機・高分子材料の分子設計のための  
RIS 解析法の高度化

課題番号 11650920

平成 11 年度～平成 12 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 13 年 3 月

研究代表者     笹  沼  裕  二    

(千葉大学工学部助教授)

## 研究組織

研究代表者： 笹 沼 裕 二 （千葉大学工学部助教授）

## 研究経費

平成 11 年度	2,300 千円
平成 12 年度	500 千円
計	2,800 千円

## 研究発表

### (1) 学会誌等

1. Akihiro Suzuki, Nobuyuki Miura, and Yuji Sasanuma, "Conformational Analysis of Amphiphilic Molecules Incorporated in Hexagonal, Lamellar, and Reversed Hexagonal Aggregates of a Ternary System of Sodium Octanoate, 1-Decanol, and Water by the Rotational Isomeric State Scheme Combined with the Maximum Entropy Method", *Langmuir*, **2000**, 16, 6317-6326 （平成 12 年 7 月 25 日）.
2. Yuji Sasanuma, "Conformational Analysis of Chain Molecules in Liquid Crystalline Phases by a Rotational Isomeric State Scheme with Maximum Entropy Method I.  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  Dipolar Couplings from *n*-Alkanes Dissolved in a Nematic Solvent", *Polym. J.*, **2000**, 32, 883-889 （平成 12 年 10 月）.
3. Yuji Sasanuma, "Conformational Analysis of Chain Molecules in Liquid Crystalline Phases by a Rotational Isomeric State Scheme with Maximum Entropy Method II.  $^2\text{H}$  NMR Quadrupolar Splittings from *n*-Decane and 1,6-Dimethoxyhexane Dissolved in 4'-Methoxybenzylidene-4-*n*-butylaniline", *Polym. J.*, **2000**, 32, 890-894 （平成 12 年 10 月）.
4. Haruhisa Kato, Yuji Sasanuma, Akira Kato, Nobutaka Tanigaki, Yoshikazu Tanabe, and Shinichi Kinugasa, "Unperturbed Chain Dimensions of Poly(di-*n*-hexylsilane), Poly(methyl-*n*-propylsilane), and Poly(di-*n*-butylsilane)", *Macromolecules*, **2001**, 34, 262-268 （平成 13 年 1 月 16 日）.
5. Yuji Sasanuma, Taisuke Iwata, Yasukazu Kato, Haruhisa Kato, Takashi Yarita, Shinichi Kinugasa, and Robert V. Law, "Carbon-13 NMR Chemical Shifts of Dimeric Model Compounds of Poly(propylene oxide): A Proof of Existence of the (C-H)  $\cdots$  O Attraction", *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3277-3283 （平成 13 年 4 月 5 日）.

(2) 口頭発表

1. Haruhisa Kato, Yuji Sasanuma, Akira Kaito, Nobutaka Tanigaki, Mutsumasa Kyotani, Yoshikazu Tanabe, and Shinichi Kinugasa, "Solution Properties of Polysilanes", 12<sup>th</sup> International Symposium on Organosilicon Chemistry (Sendai), May 23, 1999.
2. 岩田泰輔、鎗田孝、衣笠晋一、笹沼裕二、「ポリプロピレンオキシドオリゴマーの超臨界流体クロマトグラフィーを用いた立体規則性による分離精製とキャラクタリゼーション」、第 48 回高分子学会年次大会（京都）、平成 11 年 5 月 27 日。
3. 加藤晴久、笹沼裕二、海藤彰、衣笠晋一、谷垣宣孝、京谷陸征、田辺義一、「ポリシラン非摂動鎖の広がりー光散乱測定・コンホメーション解析」、第 48 回高分子学会年次大会（京都）、平成 11 年 5 月 29 日。
4. 笹沼裕二、「ヘテロ元素を含む高分子鎖のコンホメーション特性」、第 48 回高分子討論会（新潟）、平成 11 年 10 月 8 日。
5. 笹沼裕二、岩田泰輔、加藤安一、加藤晴久、鎗田孝、衣笠晋一、Robert V. Law、「ポリプロピレンオキシド 2 量体モデルの炭素-13 NMR の帰属：ガンマゴースユ効果+RIS 解析法の有効性の検討」、第 5 回高分子計算機科学研究討論会（大阪）、平成 12 年 3 月 3 日。
6. 加藤晴久、笹沼裕二、海藤彰、谷垣宣孝、京谷陸征、田辺義一、衣笠晋一、「光散乱法・赤外分光法・分子軌道法・RIS 解析法によるアルキル側鎖をもつポリシランのコンホメーション解析」、第 5 回高分子計算機科学研究討論会（大阪）、平成 12 年 3 月 3 日。
7. 加藤晴久、笹沼裕二、海藤彰、衣笠晋一、谷垣宣孝、田辺義一、「ポリシランのコンホメーション解析」、第 49 回高分子学会年次大会（名古屋）、平成 12 年 5 月 29 日。
8. 笹沼裕二、岩田泰輔、加藤安一、加藤晴久、鎗田孝、衣笠晋一、Robert V. Law、「ポリプロピレンオキシド 2 量体モデルの炭素-13 NMR 化学シフト- $\gamma$ -ゴースユ効果+RIS 計算法の有効性の検討」、第 49 回高分子学会年次大会（名古屋）、平成 12 年 5 月 29 日。
9. 笹沼裕二、若林宏明、鈴木陽博、西村太志、澤登美紗、「ネマチック液晶中の直鎖状アルコール分子のコンホメーション特性」、第 49 回高分子討論会（仙台）、平成 12 年 9 月 27 日。

10. 加藤晴久、笹沼裕二、谷垣宣孝、海藤彰、衣笠晋一、「ポリシランのコンホメーション解析と溶液物性」、第5回ケイ素系高分子材料シンポジウム（東京）、平成12年10月13日。

## 研究成果

### 概要

本研究は鎖状分子の統計力学的な取り扱いである RIS 法をより汎用的な構造解析法へ具体的な研究例に基づき、次の3つの観点から展開する試みである。すなわち、①複雑なコンフィギュレーションをもつ高分子鎖の炭素-13 NMR 化学シフトのコンホメーション特性からの予見、②長い側鎖をもつ高分子鎖のコンホメーション解析法の開拓、③異方性配向場におかれた鎖状分子のコンホメーション解析法の開発である。個々の成果は次の通り。

①コンフィギュレーションの異なる6種類のポリプロピレンオキシド(PPO)の2量体モデル化合物を合成し、炭素-13 NMR の測定で得られたシグナルをそれぞれの化合物を構成する炭素原子に帰属した。 $\gamma$ -ゴーシュ効果に基づく統計力学計算で求めた化学シフトと対応する実験値を比較し、コンホメーションエネルギーを決定した。これまでの研究も含めて、分子内水素結合を示すコンホメーションエネルギーでPPOおよびモデル化合物のコンホメーションに依存する全ての物性を説明することができた。

②ケイ素系ポリマーとして、主鎖が Si-Si 結合で連なり側鎖に n-アルキル基をもつ3種のポリシラン、すなわち、ポリジヘキシルシラン、ポリジブチルシラン、ポリメチルプロピルシランの $\Theta$ 状態での特性比を光散乱測定で求めた。分子軌道法と分子動力学法で評価したコンホメーションエネルギーから統計力学計算で特性比を求め、実験にほぼ一致する結果を得、側鎖構造と分子鎖の剛直性・吸光特性との関係を議論した。

③ネマチック液晶に溶解した n-アルカンなどの鎖状分子から観測されたプロトン-プロトン双極子結合定数、重水素 NMR 四極子分裂幅、オクタン酸ナトリウム/1-デカノール/水の3成分系リオトロピック液晶中の両親媒性分子から得られた重水素四極子分裂幅を統計力学に基づく最大エントロピー法でシミュレーションし、これら鎖状分子、両親媒性分子のコンホメーション特性を液晶相の異方性や凝集構造との関係から議論した。

今後、ここで確立した方法論を、ヘテロ元素を含む多種の高分子鎖のコンホメーション解析に適用することと、主鎖型高分子液晶の動的構造解析法の開発へと展開することを計画している。次頁以下に個々の研究成果を詳述する。