

氏名(本籍)	田中晋 (島根県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第1,857号
学位授与年月日	平成10年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Dynamic Structures in Rotator Phase of <i>n</i> -Dodecylammonium Chloride and Its Lyotropic Liquid-Crystal Phase (塩化 <i>n</i> -ドデシルアンモニウムの Rotator 相および水二成分系液晶相の動的構造)
主査	筑波大学教授 理学博士 池田 龍一
副査	筑波大学教授 理学博士 菊池 修
副査	筑波大学教授 理学博士 岡本 健一
副査	筑波大学教授 理学博士 河 嶋 拓 治

論文の内容の要旨

本論文は、*n*-ドデシルアミン塩酸塩が室温以上で新しい固液中間相であるRotator相を形成することを明らかにし、この塩酸塩に対してモル比でわずかに数倍程度の水を加えることによってラメラ型の液晶相が作られることを示し、この濃厚液晶の構造と分子運動を結晶Rotator相の構造と運動に対応させた研究である。

固体と等方的液体の中間相であるRotator相とラメラ型液晶はともにラメラ型層状構造を持ち、配向秩序を保ちながら長軸周りに一軸回転運動をしている棒状分子から構成されるが、前者は分子重心が結晶格子を形成しているのに対し、後者では重心の秩序が失われている点が異なる。本研究では、Rotator相を形成する*n*-ドデシルアミン塩酸塩 ($C_{12}H_{25}NH_3Cl$, 以下DAClと略す) に少量の水を加えることにより室温以上で生成する濃厚液晶相に注目して、X線回折、固体NMR、熱分析、偏光顕微鏡観察などの手法を用いて、この高濃度液晶相の構造と分子運動を結晶Rotator相と比較しながら明らかにすることを目的としている。

著者はまず、結晶DAClの示差熱分析および示差走査カロリメトリーの測定を行い、室温以上の固体最高温相が構造の秩序が大きく乱れた状態にあることを示し、粉末X線回折、固体NMRの線幅および緩和時間の測定から、アルキルアンモニウムイオンがその長軸周りの回転以上の自由度を持った二重の層状構造から成なるラメラ型の結晶構造が実現されていることを明らかにし、この相がRotator相であることを示した。また、 1H NMRの回転座標系での緩和時間および交流電気伝導度の測定から陽・陰イオンの自己拡散を検出し、このRotator相を確認している。さらに、 1H , 2H 核固体NMRの線幅測定から、メチル基とアンモニウム基末端の動的乱れを表すオーダーパラメータが高濃領域で異なり、アンモニウム末端の運動性がメチル基末端より束縛が大きいことを見いだしている。

次に、種々の濃度のDACl-H₂O二成分系を作製して、約300K以上でDACl 1分子に対して水数分子という高濃度液晶相が形成されることをX線回折および偏光顕微鏡観察の実験によって明らかにした。この液晶相の陽・陰イオンの 1H , 2H , ^{35}Cl および溶媒水の 2H , ^{17}O のNMRスペクトルおよび緩和時間の温度および濃度依存性を測定して、液晶中のアルキル鎖の配向と運動、水分子の配置と運動を考察し、少量の水の果たす役割を考察した。その結果、親水基末端の運動性はRotator相中と変わらないが、疎水基は際だって大きな無秩序を示すことを見出し、Rotator相と液晶相の類似と相違を明白に示した。また、水分子中の酸素原子周辺の対称性が、相移転点近傍に

において温度上昇と共に増加するという異常な現象を見出し、液晶分子中のアンモニウム基と水との水素結合様式が温度とともに変化するという興味ある解釈を行っている。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究において、長鎖のアルキルアンモニウム塩においても、Rotator相が形成され、短鎖アルキル基を持つ塩のRotator相と類似の特性を持つことが明らかにされた。また、これまで情報がほとんどない少量の水を含む高濃度のラメラ型液晶相の動的構造と分子運動について詳細な情報が得られた。特に、この液晶相中の親水基周辺の構造秩序が結晶Rotator相中とほとんど変わらないというこれまで予想されなかった新しい解釈がなされている。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。