



Natural Abundance 2H NMR Study of Liquid Crystals

田林, 一晃

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1998-03-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1761

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001761>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・（本籍） 田 林 一 晃 （兵庫県）

博士の専攻分野の名称 博士（理 学）

学位記番号 博い第85号

学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の日付 平成10年3月31日

学位論文題目 Natural Abundance ^2H NMR Study of Liquid Crystals
(天然存在重水素 NMR による液晶研究)

審 査 委 員 主査 教授 赤 坂 一 之

教授 國 友 正 和 教授 曾 谷 紀 之

論 文 内 容 の 要 旨

液晶は、液体と固体の中間の性質を持つ物質相で、液体としての流動性と結晶のような分子の配向性を持つことを特徴とする。一般に、液晶性分子は剛直な部分と柔軟な部分から構成されており、これらの挙動が液晶性を発現させると考えられているが、これまで微視的配向度を得るための一般的な手法は限られてきた。本研究は、液晶試料に何ら手を加えることなく、重水素 NMR（核磁気共鳴）を天然存在比のままで測定することに成功し、化学的に異なる各サイドごとの微視的配向度に関する情報を得る道を開いたものである。

重水素は核スピン量子数が1の四極子核であるので、核四極子の相互作用による信号の分裂が観測され、この時の分裂幅は炭素－重水素結合軸と静磁場とのなす角度によって変化する。このことを利用して各々の化学サイトごとの配向度に関する情報を得ることができる。しかし重水素核の天然存在比は極めて少なく（0.015%）、これまでは選択的もしくは全ての軽水素を重水素置換しなければ信号検出は不可能であった。しかし、試料の重水素化作業は有機合成的にみて非常に困難な作業であるため、重水素 NMR の研究対象となる試料は限定されていた。

しかし、極めて低感度であるとはいえ、(1) 超電導マグネットを用いる高分解能 NMR 分光器は測定感度が著しく向上していること、(2) 極めて希薄である天然重水素の NMR 信号にはプロトン核以外に線形広幅化の原因となる相互作用がほとんどないためにプロトンデカップリング下では極めて先鋭であること、を利用すれば天然存在下においても重水素 NMR 信号を検出することが可能であると考えた。

実際に、ヘキシルオキシシアノビフェニル（6 OCB）の液晶相において高磁場 NMR（重水素共鳴周波数 61.2 MHz 及び 115 MHz）によって天然存在重水素 NMR 信号を観測することに成功した。得られた天然存在比の重水素 NMR スペクトルには分子中の全ての化学的に異なる部位に対応する重水素信号が得られ、各々の信号は核四極子相互作用による信号の分裂を示した。残る問題はこれらの信号の帰属であるが、これについても液晶中で得られた重水素 NMR の化学シフト（各々の四極子分裂の中心から求められる）を等方液体で容易に帰属されるプロトン NMR のそれと比較するこ

とにより可能であることを示した。この方法で6 OCB のそれぞれの C-²H 結合の配向度の温度変化を測定できた。

次に、天然存在重水素 NMR 法を混合液晶にも適用した。ブチルオキシシアノビフェニル (4 OCB) と 6 OCB の混合系では、混合による液晶－等方相転移温度の変化がほとんど無いにも関わらず、混合による各 C-²H 結合の配向度のわずかな変化を捕らえた。この方法で可能となった液晶混合における微視的配向度の測定により、これまで経験に頼る所が大きかった液晶の混合にたいして明確な指針が得られることが期待される。

最後に、重水素化シクロヘキサンを含む液晶化合物において、天然重水素化試料と選択的重水素化試料との間で四極子分裂幅が顕著に異なる現象を見いだした。これは液晶の重水素化は配向度に影響を及ぼす場合があることを明瞭に示したもので、天然存在比での重水素 NMR が、液晶の重水素同位体効果を評価するための有効な手段となることを示したものである。以上のように本研究は重水素化という手間を要する作業を経ることなしに、天然に存在する極くわずかの重水素を用いて、重水素 NMR を測定することにより液晶分子あるいは混合液晶の微視的配向度の変化を測定することが可能であることを初めて示した。これにより、液晶分子の構造と微視的配向度との関係を調査することがこれまでによりはるかに容易となった。これらの情報の蓄積は液晶分子デザインの重要な基礎データとなりうるものと考えられ、天然存在重水素 NMR の有効利用は液晶研究の発展に貢献することが期待できる。

論文審査の結果の要旨

これまで液晶のミクロな（分子の各サイトの）配向度情報は、特別な化学合成によって準備した重水素化試料に対する重水素 NMR の適用によってもたらされた。田林君の研究はこれをしないで、手軽にミクロ配向度を測定できる方法を発見し、これを応用してミクロな液晶構造研究を展開したものである。

最近の高磁場 NMR は、過去には考えられなかった高感度性をもつに到っている。本研究は、この事実に着目し、若干の工夫を行えば、磁場中で配向した液晶分子の、これまで重水素化しなければ到底測定不可能と考えられた重水素 NMR スペクトルが、天然存在比重水素のままで信号検出可能であることを示した。さらに検出した信号の帰属は、高磁場下での化学シフトを利用して、かなりの程度まで帰属可能であることも示した。このようにして液晶に対して、極めて有用で一般的に適用可能な天然重水素 NMR スペクトルの手法を確立したものである。実際にこれをいくつかの液晶系に適用した。まず、このようにして得た重水素 NMR スペクトルにおける四極子分裂から、種々の条件下で液晶性分子の個々の C-D 結合の局所配向度を得ることができることを示した。さらに、液晶混合物にもこの方法を適用し、混合物に伴う各成分分子のわずかなミクロ局所配向度の変化を検出できることを示した。さらにこの手法を利用することによって、液晶分子の重水素化が、その局所配向度を変化させてしまうことがあることを発見し、真の局所配向度の測定には天然重水素 NMR 法による測定が重要であることを示した。

以上、本研究は、あらゆる液晶試料に適用できる極めて一般的な方法を提唱したものであり、今後 NMR 分光器の高磁場化、高感度化につれてますます有効な方法となるものと期待され、液晶研究における価値ある集積であると認める。よって、本研究者は、博士（理学）の学位を得る資格があると認める。