

Title	ポリエチレンオキサイドおよびその尿素付加化合物の構造化学的研究
Author(s)	吉原, 敏雄
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28572
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	吉原敏雄 よしはらとしお
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 488 号
学位授与の日付	昭和 39 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ポリエチレンオキサイドおよびその尿素付加 化合物の構造化学的研究 (主査) (副査)
論文審査委員	教授 関 集三 教授 村橋 俊介 助教授 田所 宏行

論文内容の要旨

$[-(\text{CH}_2)_m\text{-O-}]_n$ の一般式で表わされるポリエーテルの構造化学的研究の一端として、X線、赤外およびラマンスペクトルの方法を用いてポリエチレンオキサイド (PEO), $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-})_n$ の研究をおこなった。

1. ポリエチレンオキサイドの分子構造

PEO (Polyox 樹脂) の配向試料を作り、Ni フィルターで単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて X 線回折写真を撮影した。反射強度は多重フィルム法で撮った繊維写真について目測で測定し、Cochran らによって導かれたらせん構造による X 線回折強度の理論式に基いて解析した。PEO および PEO- d_4 について $4000\sim 80\text{ cm}^{-1}$ 領域にわたって赤外二色性を測定し、因子群解析をおこない、分子鎖の対称を検討した。さらに設定した分子模型の骨格について基準振動の計算をおこなった。これらの研究の結果、次の結論が導かれた。

(1) 結晶状態で PEO 分子は繊維周期 19.30 \AA 内に 7 個の構造単位を含み、その間に 2 回転したらせん構造をとっている (内部回転角 $\tau(\text{OCCO})=64^\circ 58'$ および $\tau(\text{CCOC})=188^\circ 15'$)。 (2) 単分子鎖の対称は $D(4\pi/7)$ である。第 1 図に PEO 分子の骨格構造をポリオキシメチレン $(-\text{CH}_2\text{O-})_n$ のそれと対比して示す。

2. ポリエチレンオキサイドの分子振動

PEO 分子は上述のような構造であるので、分子振動は因子群 $D(4\pi/7)$ によって取扱うことができる。光学的に活性な (optically active) 基準振動のうち、 A_1 (ラマン活性), A_2 (赤外活性, 遷移モーメントはらせん軸に平行) および E_1 対称種に属する基準振動 (赤外, ラマン共に活性, 遷移モーメントはらせん軸に垂直) を GF 行列法により、Urey-Bradley 力場を用い、田所のらせん状分子の基準振動の計算法に従って計算した。簡略化のため C-H(D) 伸縮振動は常法により分離した。力の定数はまず関連化合物の値を転用した後、PEO の赤外およびラマンスペクトルの実測値に計算値が合うよう改良を加えた。現在最も妥当な力の定数は $K(\text{CO})=3.13$, $K(\text{CC})=3.03$, $H(\text{HCH})=0.45$, $H(\text{OCH})=0.23$, $H(\text{COC})=0.54$, $H(\text{CCO})=0.30$, $H(\text{CCH})=0.20$, $F(\text{HH})=0$, $F(\text{OH})=0.70$, $F(\text{CO})=0.46$, $F(\text{CH})=0.49$, $F(\text{CC})=0.40$,

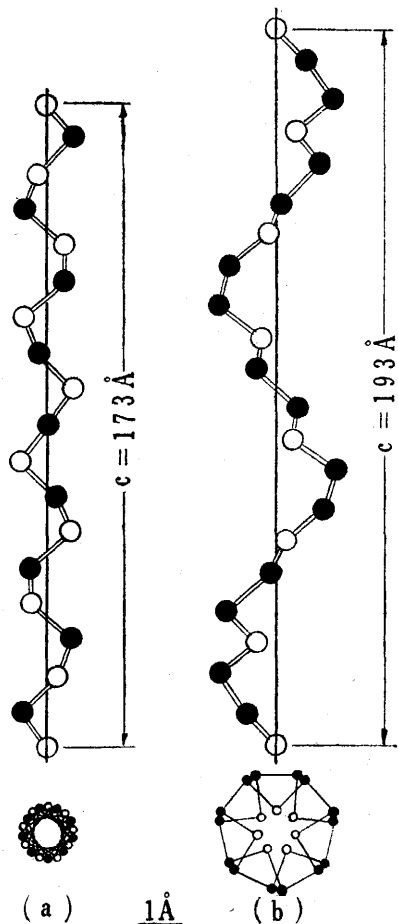
$F_r(\text{CO})=0.0487$, $F_r(\text{CC})=0.0546$ md/Å, $F'=-0.1F$, および $\kappa=0.017$ md/Å である。PEO に対する計算結果を実測値と比較して第1表に示す (PEO- d_4 の結果は省略)。最大偏差は 7.72%, 平均 1.98% で実測値とよい一致を示している。PEO の赤外スペクトルの重水素化による変化および温度変化 ($-130^\circ\sim 80^\circ\text{C}$) についても検討した。

3. ポリエチレンオキシド-尿素付加化合物の構造化学的研究

PEO-尿素付加化合物が一軸配向試料, 球晶, さらに数ミリ大の単結晶の形で得られることを見出した。付加化合物のすべての X 線反射は三方晶系, $a=10.43\text{\AA}$, $C=9.12\text{\AA}$ の単位格子で指数配当でき, $(0.0.l)$ 反射についての消滅則 $l=3n$, および Weissenberg 写真の対称性から空間群は $P3_121-D_3^4$ と決定された。一方赤外スペクトルの研究から PEO 分子は平面ジグザグ構造ではなく, 通常の PEO 結晶における 7_2 らせんより少し異った構造をとっているものと考えられる。

第1図 (a)ポリオキシメチレン, および(b)ポリエチレンオキシドの骨格構造。

● : CH_2 グループ。○ : O原子。



第1表 ポリエチレンオキサイドの分子振動

対称種	実測値 cm ⁻¹		計算値 cm ⁻¹	帰 属 (ポテンシアルエネルギー分布 %)
	赤外	ラマン		
A ₁	Inactive	1483s	1473	$\delta(\text{CH}_2)_s(92)$
		1398vw	1381	$w(\text{CH}_2)_s(62) + \nu(\text{CC})(25)$
		1237m	1243	$t(\text{CH}_2)_s(96)$
		1130m	1138	$\nu(\text{CC})(61) - w(\text{CH}_2)_s(18)$
		1066w	1093	$\nu(\text{COC})_s(49) + r(\text{CH}_2)_s(30)$
		860w	876	$r(\text{CH}_2)_s(53) - \nu(\text{COC})_s(32)$
		274m	270	$\delta(\text{OCC})_s(25) + \delta(\text{COC})(21) - \tau(\text{CC})(14)$
	—	212	$\delta(\text{COC})(45) - \tau(\text{CCOC})_s(26)$	
A ₂	Inactive	1457(//)m	1471	$\delta(\text{CH}_2)_a(93)$
		1342(//)s	1386	$w(\text{CH}_2)_a(87)$
		1240(//)m	1280	$t(\text{CH}_2)_a(95)$
		1103(//)vs	1061	$\nu(\text{COC})_a(84)$
		958(//)s	784	$r(\text{CH}_2)_a(70)$
		530(//)w	544	$\delta(\text{OCC})_a(87)$
	106(//)m	108	$\tau(\text{CCOC})_a(99)$	
E ₁	1466(⊥)m	1474sh	1474	$\delta(\text{CH}_2)_a(71) + \delta(\text{CH}_2)_s(18)$
	1448(⊥)w	1447w	1470	$\delta(\text{CH}_2)_s(74) - \delta(\text{CH}_2)_a(19)$
	1411(⊥)w	—	1396	$w(\text{CH}_2)_a(78)$
	1358(⊥)m	—	1354	$w(\text{CH}_2)_s(64) + \nu(\text{CC})(19)$
	1278(⊥)m	1283s	1282	$t(\text{CH}_2)_s(50) + t(\text{CH}_2)_a(44)$
	1234(⊥)w	1237m	1250	$t(\text{CH}_2)_s(52) - t(\text{CH}_2)_a(43)$
	1147(⊥)s	1147s	1161	$\nu(\text{CC})(42) - \nu(\text{COC})_a(14)$
	1116(⊥)vs	—	1110	$\nu(\text{COC})_s(48) - \nu(\text{CC})(17)$
	1060(⊥)m	—	1033	$\nu(\text{COC})_a(59) + r(\text{CH}_2)_s(17)$
	947(⊥)m	—	924	$r(\text{CH}_2)_s(54) - \nu(\text{COC})_a(17)$
	844(⊥)s	845s	856	$r(\text{CH}_2)_a(73)$
	532(⊥)w	531m	501	$\delta(\text{OCC})_a(48) - \delta(\text{COC})(18) - \nu(\text{COC})_s(15)$
	—	360m	366	$\delta(\text{COC})(39) + \delta(\text{OCC})_s(28)$
	215(⊥)w	—	211	$\delta(\text{OCC})_s(31) - \delta(\text{COC})_s(22) - \delta(\text{OCC})_a(19) - \tau(\text{CC})(19)$
165(⊥)w	—	162	$\tau(\text{CC})(51) + \tau(\text{CCOC})_a(32)$	
—	—	92	$\tau(\text{CCOC})_s(57) + \tau(\text{CCOC})_a(31)$	

論文の審査結果の要旨

吉原敏雄君の論文は「ポリエチレンオキサイドおよびその尿素附加化合物の構造化学的研究」と題するものである。

内容は三部から成り、先ず第1部ではポリエチレンオキサイドの分子構造をX線解析、赤外吸収およびラマンスペクトルの方法を用いて明らかにしたものである。

先ずX線構造解析法により配向試料についてしらべた結果繊維周期19.30Å中に7個の化学構造単位をふくみその間にて2回転しているラセン構造であることがわかった。次に赤外およびラマンスペクトル法を用い因子群解析を行なった結果、dihedral group に属することがしられ、標準的な原子間隔と原子価角の

知識より二種のモデルのみが幾何学的に可能であることがわかった。この両モデルについて主鎖についての torsion をふくんだ基準振動の計算を行なった結果、その中の一つのみが実測のデータをよく説明することが明らかになった。このことは一層詳細な水素原子をも考慮した基準振動の計算と、Cochran-Crick-Vand のラセン状分子の Fourier 変換の理論にもとづく一本の分子鎖についての X 線反射強度計算とがいづれも実測値とよい一致を示すことで更に確実になった。このモデルは、内部回転角 $\tau(\text{OCCO})=64^{\circ}58'$ 、 $\tau(\text{CCOC})=188^{\circ}15'$ で、これはゴーシュ・トランス・トランスのくりかえしに近い構造である。

第二部はポリエチレンオキサイドおよび著者等により合成されたポリエチレンオキサイド $-d_4$ についての詳細な基準振動の計算をのべたものであって各吸収の帰属を明らかにしたものである。

さらに第三部においては、ポリエチレンオキサイド尿素附加化合物の配向試料、球晶の構造について上記と同様な方法で研究したものである。それにより従来の包接化合物構造の誤りを指摘した。さらに高分子物質をふくむものとしては、これまでに得られなかった数ミリ大の単結晶の作製に成功した。これは将来この方面の研究の発展に大きく貢献するものと思われる。

以上、吉原君の論文は、ポリエチレンオキサイドの分子構造とその物性との関係について有用な知見を与えたもので、同君のその他二篇の参考論文と併せ考えて理学博士の学位論文として十分の価値あるものと認める。