

| | |
|--------------|---|
| Title | 高分子基礎物質の構造に関する研究 |
| Author(s) | 安岡, 則武 |
| Citation | 大阪大学, 1968, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/29506 |
| 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) | 安岡則武 やすおかのりたけ |
| 学位の種類 | 理学博士 |
| 学位記番号 | 第 1465 号 |
| 学位授与の日付 | 昭和 43 年 3 月 28 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 2 項該当 |
| 学位論文名 | 高分子基礎物質の構造に関する研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 角戸 正夫 (副査) 教授 藤田 博 教授 田所 宏行 |

論 文 内 容 の 要 旨

複雑なくりかえし単位をもつ鎖状ポリアミドの主鎖の構造を、それを構成する重要な部分を含む低分子化合物の結晶構造解析を行ない、その配置を調べることにより研究した。1, 2-ビス〔P-(3-アミノプロピル)フェノキシ〕エタンのポリアジパミドおよび同族ポリアミドの繊維周期は、主鎖に含まれる単結合がトランスジグザグ構造をとると仮定してもとめた計算値より 3~4 Å 程度の短縮をみせる。これは単結合がトランス以外の配置をとるためと考えられる。そこで主鎖の回転可能なメチレン鎖を含む低分子化合物の X 線による結晶解析を行なってその安定な配置をもとめた。

1 1, 2-ジフェノキシエタン

$C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_5$ 斜方晶系, $a=34.74$, $b=12.04$, $c=5.58$ Å. 空間群 $Fdd2$. $Z=8$. 分子は中央に 2 回軸があり, C-C のまわりの配置はゴーシュで内部回転角が 113° (トランスを 0° とする) であり, C-O はトランスである。

2 p, p'-ジクロルジフェノキシ-1, 2-エタン

$ClC_6H_4OCH_2CH_2OC_6H_4Cl$ 単斜晶系, $a=12.79$, $b=9.89$, $c=10.37$ Å. $\beta=98.2^\circ$. 空間群 $p2/c$. $Z=4$. 結晶学的に独立な 2 つの分子があり, いずれの分子も中央に 2 回軸をもつ。C-C はゴーシュで内部回転角は 99° と 114° で差があり, 分子の形状もかなり異なっているが, 結合距離, 結合角はよく一致している。C-O はトランスである。

3 p, p'-ジブロムジフェノキシ-1, 3-プロパン

$BrC_6H_4OCH_2CH_2CH_2OC_6H_4Br$ 斜方晶系, $a=17.12_5$, $b=17.75_5$, $c=9.61_4$ Å. 空間群 $Pccn$. $Z=8$. 結晶学的に独立な分子が 2 つあり, いずれの分子も中央に 2 回軸をもつ。これら独立な分子の結合距離および結合角, 内部回転角などに見られない。C-C はいずれもゴーシュ内部回転角は平均 118.2°

であり、C-O はトランスである。

4 N-(P-メトキシフェニル-3-プロピル)-P-ブロムベンズアミド

$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ この化合物には室温で安定な2つの結晶形が見出された。

α 型：単斜晶系， $a=14.59_2$ ， $b=9.57_2$ ， $c=11.24_2\text{\AA}$ 。 $\beta=94.2_6^\circ$ 。空間群 $P2_1/c$ $Z=4$ 。

β 型：単斜晶系， $a=11.94_0$ ， $b=10.01_9$ ， $b=6.55_7\text{\AA}$ 。 $\beta=90.5_6^\circ$ 。空間群 $P2_1$ $Z=2$ 。

これら2つの結晶系に見出された分子の結合距離，結合角はよく一致しているが，3-アミノプロピル基の結合のまわりの内部回転角にはいくらか差が見られる。これらの結合の配置はトランスである。

以上の結果によりえられた主鎖の部分の配置を用いて，1，2-ビス〔P-(3-アミノプロピル)フェノキシ〕エタンのポリアジパミドの骨格構造のモデルを組み立てた。このモデルは，ポリマーの繊維写真より回折強度を測定して計算したシリンドリカル・コンボリューションの結果とよく一致する。

論文の審査結果の要旨

本研究は，非常に結晶性が悪く，かつ複雑な重合単位をもつ鎖状ポリアミドの主鎖の構造を，その構成する単位となる低分子化合物の構造から検討しようとする一つの試みである。

1，2-ビス〔P-アミノプロピル)フェノキシ〕エタンのポリアジパミドおよび同族ポリアミドの繊維周期が単位結合のトランスジグザグ構造による計算値に比し3~4Å程度短いことから，これは単結合がトランス以外の配置をとるためと考えられる。そこで主鎖の回転可能なメチレン鎖を含む低分子化合物5種類のものについてそれぞれX線結晶構造解析を行ないそれらの固体における安定な配置をもとめた。

- (1) 1，2-ジフェノキシエタン， $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_5$ ，斜方晶系，空間群 Fdd_2 ，分子は中央に2回転軸があり，C-Cの配置はゴーシュ，C-Oはトランス。
- (2) p, p'-ジクロルジフェノキシ-1，2エタン， $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ，単斜晶系，空間群 $p2/C$ 。
C-Cはゴーシュ，C-Oはトランス。
- (3) p, p'-ジブロムジフェキシ-1，3-プロパン， $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{H}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{Br}$ ，斜方晶系，空間群 $Pccn$ ，C-CはゴーシュでC-Oはトランス。
- (4) N-(P-メトキシフェニル-3-プロピル)-P-ブロムベンズアミド $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ α 型：単斜晶系，空間群 $p2/C$ 。
- (5) 同上 β 型：単斜晶系，空間群 $p2_1$ 。

α ， β の結晶に見出された分子の結合距離，結合角はよく一致しているが，3-アミノプロピル基の結合のまわりの内部回転角にはいくらか差が見られる。

以上の結果によりえられた主鎖の部分の配置を用いて，1，2-ビス〔P(3-アミノプロピル)フェノキシ〕エタンのポリアジパミドの骨格構造の可能なモデルから推定した原子間ベクトルセットが，この繊維のX線回折強度から計算した円筒座標のコンボリューションの極大点をよく説明する

ことを見出した。

本論文は、以上5種におよぶ複雑な有機化合物のX線解析を完成したことと、非結晶性ポリマーの構造推定のための一つの可能性を示した意味で、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。