



| | |
|--------------|---|
| Title | ポリエチレングリコールおよび関連分子の振動スペクトル |
| Author(s) | 松浦, 博厚 |
| Citation | 大阪大学, 1968, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/29605 |
| 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。 |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【19】

| | |
|---------|---|
| 氏名・(本籍) | 松 浦 博 厚 まつ うら ひろ あつ |
| 学位の種類 | 理 学 博 士 |
| 学位記番号 | 第 1 3 6 1 号 |
| 学位授与の日付 | 昭 和 4 3 年 3 月 2 8 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 |
| 学位論文名 | ポリエチレングリコールおよび関連分子の振動スペクトル |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 宮沢 辰雄 (副査) 教授 千原 秀昭 教授 角戸 正夫 |

論 文 内 容 の 要 旨

高分子の基準振動は、赤外吸収帯、ラマン線として観測される。このような基準振動を取り扱うことにより、高分子の構造や分子内ポテンシャルを研究することができる。

しかし、ヘリックス高分子鎖では、選択率で許された振動だけが赤外吸収帯やラマン線として現われているにすぎない。これに対して、中性子非弾性散乱には、すべての振動が寄与する。したがって、中性子散乱スペクトルは、ヘリックス高分子の振動数分布の研究に役立つ。また、分子内ポテンシャルを用いて、分子鎖方向の弾性率を計算することもできる。

このように高分子の赤外吸収帯、ラマン線、振動数分布、中性子非弾性散乱、ヤング率は、分子内ポテンシャルにもとづいて、統一的に取り扱える。分子内ポテンシャルは、そのほか、乱れた分子鎖の振動スペクトルやモデル分子の振動スペクトルの解析にも役立つ。

本研究では、このような一連の取り扱いをポリエチレングリコールに適用した。

分子内ポテンシャルがこれらの取り扱いの基礎となるので、赤外吸収帯、ラマン線の実測振動数を用いて、最小自乗法により分子内ポテンシャルを改良していき、力の定数を決定した。得られた力の定数は、実測振動数をよく再現する。ポテンシャルエネルギー分布にもとづいて、実測振動数の帰属を行なった(第1章)。

高分子鎖の振動数分布には、あらゆる振動が寄与するので、ポリエチレングリコール分子鎖の振動を代表的な位相差について取り扱った。そして、分散曲線(振動数一位相差)を21個の振動分枝について求めた。つぎに、分散曲線から振動数分布を計算した。中性子非弾性散乱では、水素原子核の非干渉性散乱が圧倒的であるので、水素原子の自乗振幅の重率をつけた振動数分布を計算した。Boutinらによって観測された中性子散乱ピークのうち 200cm^{-1} 以上の領域では、単分子鎖について計算した振動数分布のピークとよく一致した。 $200\sim 600\text{cm}^{-1}$ の領域の散乱ピークは、骨格変角振動および

内部回転振動によるものである。また、非弾性散乱における強い異方性も予測された(第2章)。

つぎに、ポリエチレングリコール分子鎖の分子鎖方向のヤング率を計算した。計算値は実測値(桜田ら)とよく一致した。他の高分子に比べ、ポリエチレングリコールのヤング率はかなり小さく、内部回転角の変化が著しい(第2章)。

高分子鎖は結晶状態では規則正しい構造であるが、非晶あるいは融解状態では分子鎖は乱れている。融解状態で観測される赤外吸収帯は、異なるコンホメーションを持つ種々のセグメントの振動にもとづく。したがって、いろいろなコンホメーションモデルについて振動数分布を計算すれば、それにもとづいて乱れた分子鎖の振動を取り扱うことができる。この方法を用いて、ポリエチレングリコールの融解状態のスペクトルを解析した。赤外吸収の温度変化も参考にして、実測吸収帯を帰属した。そして、融解状態に特有な吸収帯の帰属が明らかとなった(第3章)。

高分子の振動スペクトルを詳しく調べるには、モデル分子を取り扱うことも重要である。ポリエチレングリコールのモデル分子として $\text{RO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{R}$ [$p=1\sim 7$; R: H, D] の赤外吸収を液体と結晶について測定するとともに、基準振動を取り扱った。分子鎖の長さ(重合度)および末端基がスペクトルへ及ぼす影響を調べた。液体と結晶のスペクトルの相異から、液体では分子鎖は不規則に乱れているが、結晶中では規則的な構造をとっていることがわかった。ポリエチレングリコールの融点が高いことは、液体における乱れた分子構造とも関連していると思われる(第4章)。

ポリエチレングリコールの単量体モデルであるエチレングリコールの分子構造を調べるために、この分子の振動スペクトルと基準振動を取り扱った。その結果、C-C結合はポリマーと同様、ゴーシュ型であることがわかった。さらに、実測吸収帯を帰属し、従来の経験的帰属を改良した(第5章)。

P-ジオキサンは、エチレングリコールユニット $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ より成る環状二量体である。しかし、C-O結合の内部回転配置は、P-ジオキサンとポリエチレングリコールとで異なる。そこで、これらの分子の振動スペクトルを比較して取り扱った。また、P-ジオキサンとポリエチレングリコールの実測振動数を用いて、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ グループの力の定数を決めた(第6章)。

以上のように、本研究においては、ポリエチレングリコールとその関連分子の振動スペクトルを解析し、赤外線吸収、ラマン効果、振動数分布、中性子散乱、ヤング率を統一的に解析した。また不規則分子鎖の振動スペクトルもコンホメーションモデルを用いて解析した。

論文の審査結果の要旨

分子振動を理論計算して分子内ポテンシャルを求めることは、関連する実測データを総合して解析し、分子構造を明らかにするための基礎として重要である。松浦君は、ポリエチレングリコールの分子内ポテンシャルを取扱い、赤外およびラマン活性の振動数を、1%以内の平均偏差で再現する力の定数を求めた。そこで、エネルギー分布を求めて、赤外吸収帯とラマン線について、従来の帰属を改良した(第1部)。

つぎに、ポリエチレングリコールのヘリックス構造について、21個の振動分枝の分散曲線と振動数分布を取扱った。水素原子核の自乗振幅の重率をつけた振動数分布を理論計算し、熱中性子の非弾性

散乱ピークの帰属を明らかにした。さらに、分子鎖方向の弾性率を取扱って、実測とよく一致する結果を得、分子内ポテンシャルの妥当であることを確めた（第二部）。

不規則分子鎖の振動スペクトルを解析する試みとして、いろいろのモデル構造について、振動数分布を計算した。ポリエチレングリコール融解物の赤外吸収を調べて、トランス配置の $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ グループによる吸収帯を確認した。（第三部）。

このほかに、ポリエチレングリコールに関連するモデル分子 $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p\text{H}$ [$p=2\sim 7$] の赤外吸収を実測するとともに、分子振動を取扱い、重合度および末端グループの影響を明らかにした。また、結晶の吸収帯列を解析し、理論計算した分散曲線の妥当であることを確めた（第四部）。さらにエチレングリコール（第五部）およびPジオキサン（第六部）についても、分子内ポテンシャルを求めて、振動スペクトルを解析している。

以上を要するに、松浦君の研究は、分子内ポテンシャルに基づいて、ポリエチレングリコールおよび関連分子の赤外吸収、ラマン散乱、中性子散乱スペクトルを総合して解析し、さらに不規則構造の振動スペクトルを取扱う方法をも導いたものであって、理学博士の学位論文として、十分に価値があると認める。