



Title	ポリオキシメチレンおよび関連分子の振動スペクトルと分子構造
Author(s)	菅田, 宏
Citation	大阪大学, 1969, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/29854
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	菅 田 宏 すげ た ひろむ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 1 7 1 2 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	ポリオキシメチレンおよび関連分子の振動スペクトルと分子構造
論文審査委員	(主査) 教 授 宮 沢 辰 雄 (副査) 教 授 千 原 秀 昭 教 授 田 所 宏 行 教 授 角 戸 正 夫

論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文における研究の目的は、高分子鎖の構造、分子振動および分子内ポテンシャルとそれに関連する物性を統一的に取扱おうとすることである。これらの研究にあたって、必要な方法および理論の開発を行ない、それをポリオキシメチレン $(-\text{CH}_2\text{O}-)_p$ [POM] に適用した。又 POM の低分子モデル化合物であるポリオキシメチレンジメチルエーテル $\text{CH}_3\text{O}(-\text{CH}_2\text{O}-)_n\text{CH}_3$ ($n=1\sim 5$) [POM-DM_n] の振動スペクトルを測定・解析し、POM のそれと比較検討し、有限鎖分子と無限鎖分子の振動スペクトルの関係を明らかにした。

高分子鎖のコンホメーションを研究するために、結合の長さ、結合角および内部回転角より、高分子鎖のヘリックスパラメーターを計算する一般的方法を導いた。すべての式は行列表現によって表わし、電子計算機のプログラミングに便利な形で導いた。(第1章)

ヘリックス高分子鎖の基準振動を一般的に取扱うための理論的研究を行なった。ヘリックス高分子における無限次数のB行列は、有限個の小行列で表わされる。これら小行列を用いて無限次数のB行列は簡約される。簡約されたB行列によって、任意の位相差の逆運動エネルギー行列を容易に計算することができる。ヘリックス高分子鎖の任意の位相差の振動について、振動の原子変位を計算する方法を導いた。又二重縮重振動の原子の運動の性質を明らかにした。(第2章)

分子内および分子間ポテンシャルに関連する物性の研究として、結晶の弾性定数および高分子鎖のヤング率を取扱う方法を研究した。この方法を POM に適用し、POM 鎖のヤング率を計算した。そして分子鎖方向のヤング率は、高分子鎖の立体構造によって敏感に変化することが明らかになった。(第3章)

三方晶系 POM およびその重水素化物 POM-d₂ のレーザーラマンスペクトルを測定し、いくつかの新しいラマン線を観測した。POM 鎖の基準振動を計算し、最小自乗法によって分子内ポテンシ

ルを求めた。(第4章)

三方晶系 POM 鎖の基準振動を一般の位相差について取扱い、振動数分散曲線および振動数分布を求めた。又振動の原子変位を計算し、水素原子の振幅の自乗を重率とする振動数分布を求め、中性子散乱のピークの帰属を明らかにした。(第5章)

斜方晶系 POM 鎖の基準振動を取扱い、三方晶系および斜方晶系 POM の分子鎖振動を比較検討した。又原子間ポテンシャルを取入れ、斜方晶系 POM の結晶振動を取扱った。(第6章)

ポリオキシメチレンジメチルエーテル $\text{CH}_3\text{O}(-\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n=1\sim 5$) [POM-DM_n] の振動スペクトルを測定し、その分子構造を研究した。POM-DM の赤外およびラマンスペクトルの実測値を、Coupled Oscillator Model に基づいて解析した。その結果 POM-DM がゴーシュ形の連なったヘリックス構造をとる傾向が強いこと、および溶融 POM 分子鎖においても同様のヘリックス構造のセグメントの部分が多く残っていることが明らかになった。(第7章)

ポリオキシメチレンジメチルエーテルの末端基の振動を明らかにするために、ジメチルエーテルの基準振動を計算し、分子内ポテンシャルを求めた。(第8章)

論文の審査結果の要旨

分子振動と分子内ポテンシャルを理論的に取扱うことは、関連する分光学的データおよび物性データを総合して解析し、分子構造を明らかにするために重要である。

この研究では、高分子鎖の結合の長さ、結合角および内部回転角の値から、ヘリックス構造を求める一般理論を改良している(第一章)。つぎに高分子鎖の振動スペクトルを取扱う一般理論として、Wilson のB行列を簡約して、逆運動エネルギー行列を導びく方法を改良するとともに、原子変位を求める一般理論を導いた(第二章)。さらにB行列によって、高分子鎖および結晶の弾性定数と変形とを求める理論を改良した(第三章)。

ついで、三方晶ポリオキシメチレンについて、レーザーラマンスペクトルを測定するとともに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 0.7% の平均偏差で再現する力の定数を得た。そこでエネルギー分布を求めて、赤外吸収帯とラマン線の帰属を論じている(第四章)。

さらに、ポリオキシメチレン分子鎖について、12個の振動分枝の分散曲線と振動数分布とを取扱った。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て、熱中性子の非弾性散乱ピークの帰属を明らかにした(第五章)。分子鎖方向の弾性率を計算して、実測とよく一致する結果を得、弾性変形と分子内ポテンシャルとの関連を明らかにした(第三章)。

斜方晶のポリオキシメチレン分子鎖についても、振動スペクトルを取扱って、赤外吸収帯とラマン線を帰属している(第六章)。

つぎに、ポリオキシメチレン分子鎖の長さとの関連を明らかにするために、モデル分子として、ポリオキシメチレンジメチルエーテル $\text{CH}_3\text{O}(-\text{CH}_2\text{O})_p\text{CH}_3$ [$p=1\sim 5$] の赤外吸収を実測するとともに、ヘリックス分子鎖の重合度(p)および末端グループの影響をとりいれた理論を導いた。それにより、ポリオキシメチレンジメチルエーテルの振動スペクトルを解析し、ゴーシュ配置

の連なる立体構造になっていることを明らかにした（第七章）。関連する問題として、ジメチルエーテルの分子内ポテンシャルをも明らかにしている（第八章）。

以上を要するに、この研究は、ヘリックス分子鎖の立体構造、振動スペクトルと弾性定数の一般理論を改良するとともに、ポリオキシメチレンへの応用として、赤外吸収とラマン散乱および熱中性子散乱スペクトルと弾性定数を総合して解析したものであって、この研究のもたらした成果は、理学博士の学位論文として、十分に価値があると認める。