



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 赤外吸収およびコンホメーション解析による結晶性高分子の構造化学的研究                                                                                                              |
| Author(s)    | 横山, 正明                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1971, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/30241">https://hdl.handle.net/11094/30241</a>                                                             |
| 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

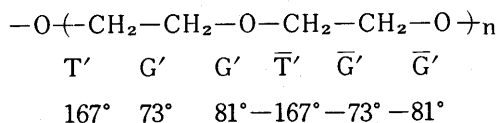
|         |                                              |
|---------|----------------------------------------------|
| 氏名・(本籍) | 横山正明                                         |
| 学位の種類   | 理学博士                                         |
| 学位記番号   | 第 2220 号                                     |
| 学位授与の日付 | 昭和 46 年 3 月 25 日                             |
| 学位授与の要件 | 理学研究科高分子学専攻<br>学位規則第 5 条第 1 項該当              |
| 学位論文題目  | 赤外吸収およびコンホメーション解析による結晶性<br>高分子の構造化学的研究       |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 田所 宏行<br>(副査)<br>教授 藤田 博 教授 宮沢 辰雄 |

## 論文内容の要旨

本研究では、結晶性高分子の構造解析に有力なX線回折法のみでは解析が困難な場合に着目し、赤外吸収およびコンホメーション解析の方法を併用して、ポリエチレンオキシド(PEO)・昇汞付加化合物Ⅱ型の結晶構造およびアイソタクチックポリメタクリル酸メチル(it PMMA)の分子構造を決定した(PEO・HgCl<sub>2</sub>付加化合物については石原英昭君, it PMMAについては草薙浩君がX線解析を担当)。また一連のアイソタクチックポリマーについてコンホメーション解析を行ない、そのらせん構造の安定性を考察した。コンホメーション解析とは非結合原子間の相互作用にもとづくポテンシャルエネルギーを計算して、いかなるコンホメーションが最も安定かを検討する方法である。

### 1. ポリエチレンオキシド・昇汞付加化合物Ⅱ型の結晶構造

PEOは昇汞分子と組成比の異なる2種の結晶性付加化合物(I型;モル比4:1, Ⅱ型;1:1)を作る。I型の結晶構造はすでに当研究室でX線回折を用いて決定された。Ⅱ型の場合にはI型に比べて昇汞分子(原子番号, Hg; 80, Cl; 17)のX線反射に対する寄与が圧倒的に大きいためにX線回折のみではPEOのコンホメーションを決定するのが困難であったので、赤外吸収の方法を用いてPEOの分子構造を決定した。吸収帯の数とI型のPEOのコンホメーションの類推および骨格基準振動の計算を行なって、最も妥当な分子構造として次のような分子モデルが得られた。

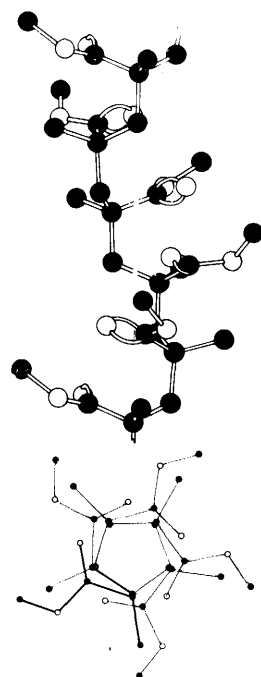


この分子モデルを格子中に入れると、すべての昇汞分子とvan der Waals距離を満すPEOの存在可能な空間に丁度当てはまることがわかった。昇汞分子だけについて計算したX線反射強度よりも最終的に得られたPEOも含めた結晶構造について計算すると実測強度との一致が著しく改善された。

### 2. アイソタクチックポリメタクリル酸メチルの分子構造

PMMAは重合機構やタクチシチイの研究において極めて重要なポリマーであるにもかかわらずその分子構造は長い間確定しなかった。Stroupeらはit PMMAについて(5/2), すなわち繊維周期中に5モノマー単位を含み2巻するらせんモデルを提案し、Liquoriらはこれを否定し、むしろ(5/1)らせんモデルを提案しているようであるが、それ以上詳細な報告はなされていない。it-PMMAは一応結晶性のX線図形を与えるが、あまり鮮明でないので、通常のX線解析の手順を適用することは困難で、X線回折法、赤外吸収法およびコンホメーション解析の方法を組合せて、現在最も妥当と考えられる分子構造を決定した。

X線データと実測密度から繊維周期10.50 Å中に5モノマー単位が含まれるらせん構造をとることが判った。主鎖の内部回転角については、らせんパラメーターの式を用いて(5/1)および(5/2)らせんの2種が可能であることがわかった。側鎖の内部回転角の決定にはコンホメーション解析を用いた。(5/1)および(5/2)のいずれのらせんについても、 $\alpha$ -メチル基がらせんの外側に向くか内側に向くかの2つの可能性があるが、それぞれについて2個の安定なモデルが得られたので、合計8種の可能な分子モデルが挙げられた。これらの分子モデルについてX線の方法による検討の結果、 $\alpha$ -メチル基がらせんの外側に向いた2個の(5/1)らせんモデルが最も妥当なものとして残った。しかしこのいずれがより妥当であるかを判定することはX線の解析からは困難であった。この判定には遠赤外吸収スペクトルを利用した。これらの2種のモデルについて骨格基準振動の計算を行なった結果、そのうちの一方が実測スペクトルとはるかに良く一致することが判った。その分子構造を図に示す。



Model I

### 3. アイソタクチックポリマーのらせん構造の安定性

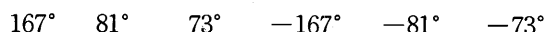
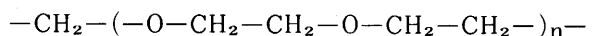
らせん構造をもつ代表的なアイソタクチックポリマー、ポリプロピレン(PP)(3/1), ポリ-3-メチルブテン-1(P3MB)(4/1), ポリ-4-メチルペンテン-1(P4MP)(7/2), ポリアセトアルデヒド(PAA)(4/1), およびPMMA(5/1)についてコンホメーション解析を行ない、単分子鎖のらせん構造の安定性を考察した。ポテンシャルエネルギーの計算には、内部回転エネルギー、非結合原子間van der Waals相互作用、および静電的相互作用を考慮した。PP, P3MB, P4MPについては、計算の結果得られた最も安定なコンホメーションは、X線解析によって決定された実際のらせん構造(上記ポリマー名に付記した記号参照)と非常によい一致を示した。この結果、これらのポリマーは、結晶内の分子間相互作用よりも分子内の相互作用すなわち特に側鎖の影響によって、それぞれに特有ならせん構造をとっていることがわかった。PAAおよびPMMAについては、結晶内の分子間相互作用によって実際のらせん構造が安定化されているものと考えられる。

## 論文の審査結果の要旨

横山正明君の論文は「赤外吸収およびコンホメーション解析による結晶性高分子の構造化学的研究」

と題するものであって三部より成る。

第一部ではポリエチレンオキシド(PEO)・昇汞付加化合物Ⅱ型の結晶構造を赤外吸収およびX線回折の方法を用いて明らかにした(X線解析については共同研究)。この物質では、昇汞分子のX線反射に対する寄与が圧倒的に大きく、X線回折のみではPEOのコンホメーションを決定するのが困難であった。そのため赤外吸収の方法を用い、基準振動の計算を行なって



の構造が最も妥当であることを明らかにした。この分子モデルはX線解析の結果得られた昇汞分子の隙間に無理なくはいり、PEOも含めた結晶構造について計算したX線反射強度は昇汞分子のみについて計算した場合に較べて実測強度との一致が著しく改善された。

第二部は重合機構やタクチシチイの研究に重要なポリマーであるアイソタクチックポリメタクリル酸メチル(it PMMA)の分子構造に関するものであるが、その構造はこれまで多くの研究者による報告があるにも拘らず未確定であった。X線回折およびコンホメーション解析により(5/1)および(5/2)らせんについて合計8種の分子モデルが得られ、X線回折の研究結果、 $\alpha$ -メチル基がらせんの外側に向いた(5/1)らせんモデル2種が可能なものとして残った。しかしそのいずれがより妥当であるかをX線解析のみから判定することは困難であった。これに対し遠赤外吸収スペクトルを利用し、骨格基準振動の計算を行ない、上記2種のモデルのうちの一方が実測スペクトルとはるかによく一致することを見出し、現在最も妥当と考えられる分子構造を決定した(X線解析については共同研究)。

第三部では、らせん構造をもつ代表的なアイソタクチックポリマー、ポリプロピレン(3/1)、ポリ-3-メチルブテン-1(4/1)、ポリ-4-メチルペンテン-1(7/2)、ポリアセトアルデヒド(4/1)、およびPMMA(5/1)についてコンホメーション解析を行なった。前三者については、計算の結果得られた最も安定なコンホメーションはX線解析によって決定された実際のらせん構造(上記ポリマー名に付記した記号参照)と非常に良い一致を示した。この結果、これらのポリマーは、結晶内の分子間相互作用よりも分子内の相互作用、特に側鎖の影響によってそれぞれに特有ならせん構造をとっていることが判った。一方後二者については、結晶内の分子間相互作用によって実際のらせん構造が安定化されていると考えられた。

以上、横山君の論文はX線回折のみによる構造解析が困難な場合に赤外吸収およびコンホメーション解析を併用することによって、PEO・昇汞付加化合物Ⅱ型の結晶構造およびit PMMAの分子構造を明らかにし、またらせん構造を持つ一連のアイソタクチックポリマーのコンホメーションの安定性について初めてらせん形成の要因に関する解析的な知見を得たものである。したがって高分子物質の構造化学的研究の発展に大きく貢献するものと考えられ、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。