



Title	結晶性光学活性ポリマーの構造化学的研究
Author(s)	榊原, 栄子
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30657
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

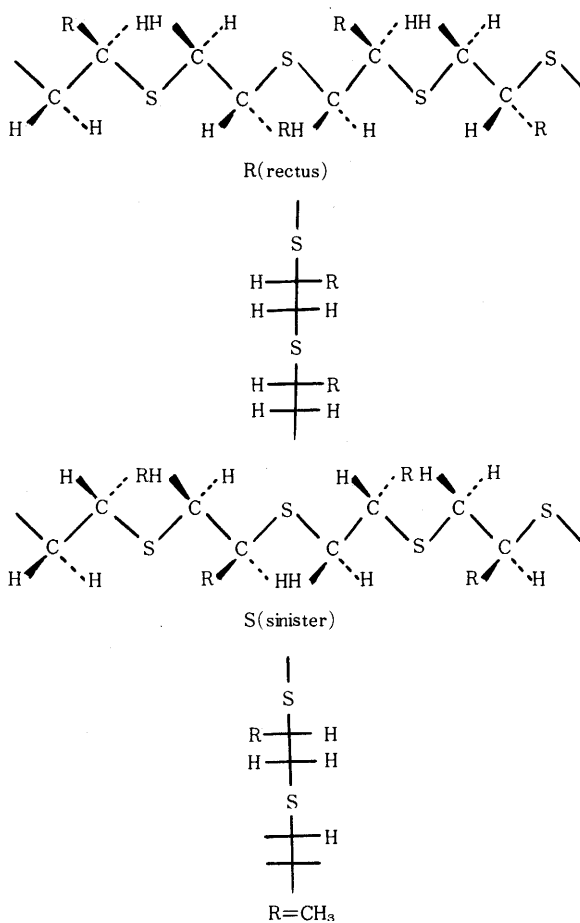
氏名・(本籍)	さかき ぼら ひで こ 榊 原 栄 子
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2474 号
学位授与の日付	昭和47年3月25日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	結晶性光学活性ポリマーの構造化学的研究
論文審査委員	(主査) 教 授 田所 宏行 (副査) 教 授 谷 久也 教 授 角戸 正夫 助教授 茶谷陽三

論文内容の要旨

モノマー単位中に真の不整炭素原子を含む場合、アイソタクチックポリマーの分子鎖は光学活性である。ポリプロピレンスフィド(PPS)には図に示すようなR(rectus)とS(sinister)の2種の光学異性体が存在する。本研究では、このようなアイソタクチックポリマーの結晶構造解析を行ない、さらにこの種のポリマーの光学不活性試料について、結晶中でどのような形で光学的に不活性になっているかということを検討した。

1. ポリプロピレンスルフィドとポリプロピレンオキシドの構造解析

X線解析の結果、光学活性PPSは $a = 9.95 \text{ \AA}$ 、 $b = 4.89 \text{ \AA}$ 、 c (繊維周期) $= 8.20 \text{ \AA}$ の斜方晶系の単位格子に同種の光学異性体の分子鎖2本を含み、空間群は $P2_12_12_1-D_2^4$ であることが判った。分子鎖は平面ジグザグから少しずれた(2/1)らせん構造である。また、この結果、使用したポリ



マー（触媒は酒石酸カドミウム）はアイソタクチックコンフィギュレーションをとっていることが確かめられた。また、光学不活性試料と光学活性試料は、本質的に同じX線写真および赤外スペクトルを与えるので、光学不活性試料はR分子鎖だけからなるクリスタリットとS分子鎖だけからなるクリスタリットの等量混合物であると考えられる。一方、光学不活性ポリプロピレンオキシド（PPO）についてはすでに結晶構造が報告されているが、酸素原子とメチレン基のX線散乱能の差が小さいため、単位格子中での両者の位置を区別することが困難であり、統計構造の可能性を完全に否定することができなかった。

2. エネルギー計算方法の簡単化の試み：ポリエチレンオキシドとit-ポリプロピレンオキシドへの適用

コンホメーション解析を合理的に簡単化することを試み、ポリエチレンオキシド（PEO）とit-PPOに適用した。分子鎖がらせんを巻くと仮定すると、PEOの場合は3つの内部回転角の組み合わせに対して分子内ポテンシャルエネルギーを計算しなければならない。しかし、繊維周期が $19.3\text{\AA}$ の $(7/2)$ らせんというX線解析の初期段階で得られた制限条件を加えると、可能な主鎖のコンホメーションは主鎖中の3つの内部回転角を軸とした三次元空間内のある特定の閉曲線上に制限される。そこでこれらの閉曲線上のコンホメーションについてのみ分子内相互作用エネルギーを計算すれば十分である。PEOについて計算の結果得られた最も安定なコンホメーションは、さきに当研究室においてX線および赤外吸収スペクトルの方法を用いて決定された分子構造を支持した。また、it-PPOについてはさらに側鎖の内部回転角を加えた二次元のポテンシャルエネルギー図を得ることができ、この結果もX線解析の結果を支持した。上記の結果は使用したポテンシャル関数の妥当性を証明すると共に、制限条件を用いて合理的に簡単化したコンホメーション解析の有用性を示すものである。

3. アイソタクチックポリ-tert-ブチルエチレンオキシド (it-PBEO) $(-\text{OCH}_2\text{CH}-)_n$ の構造解析 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

it-PBEOにもit-PPSと同様に真の不整炭素原子が存在する。光学不活性（谷研究室で重合）には3種の結晶変態が存在するを見出し、そのうちI型について結晶構造を明らかにした。X線データより、正方晶系の単位格子 $[a=15.42\text{\AA}, c(\text{繊維周期})=24.65\text{\AA}]$ に $(9/4)$ らせんが4本存在することが判った。

次に上述のPEOとit-PPOに適用した方法に従ってコンホメーション解析を行ない、妥当な分子モデル（モデルI、IIと名づける）を選択した。この両モデルについて、Cochran, Crick, Vand のらせん状分子を含む結晶に対する回折理論式を用いて解析を行なった結果、モデルIが正しいことが判った。信頼度因子は16%である。空間群 $P4n2-D_{2d}^8$ の要請より、単位格子中にはSポリマーの右巻きらせん分子鎖とRポリマーの左巻きらせん分子鎖が2本ずつ存在する。また分子鎖の上向きと下向きに関する不整を持つ統計構造である。さらにこの研究に用いた試料（触媒：ジエチル亜鉛-水系）はPPS、PPOと同様、アイソタクチックな立体規則性を持つことが明らかになった。

4. 光学不活性試料の構造について

光学不活性モノマーを重合して得られたポリマーの試料において、対掌な2種の構造単位がどのよ

うに配置しているのかということ、結晶構造解析の結果よりまとめて考察した。光学不活性試料の可能な構造として、次の4つの場合があげられる。(1)は1本の分子鎖内で、(2)は単位格子中で、(3)はクリスタリット内で、(4)はクリスタリット間で光学不活性になる場合である。it-PPS は(4)の例に相当するのに対して、PBE0は2対の光学対掌体分子鎖が単位格子中に含まれて光学不活性になっており、(2)の例に相当する。

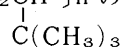
論文の審査結果の要旨

榊原栄子さんの研究は、化学構造単位中に真の不整炭素原子を含む2種の高分子物質について、主にX線回折法を用いて結晶構造を決定し、さらにこの種の結晶性光学不活性試料における光学補償の形式を明らかにしたものである。この論文は4部から構成されている。

まず第一部では、ポリプロピレンスルフィド $[-SCH_2CH(CH_3)-]_n$ の光学活性試料と光学不活性試料についてX線回折によって結晶構造を決定し、この結果からジエチル亜鉛-水系の触媒で重合する場合、アイソタクチックポリマーが生成されることを確認した。そして光学不活性試料はrectusのポリマーばかりからなるクリスタリットと sinister のポリマーばかりからなるクリスタリットが等量存在して、全体として光学不活性になっていることを明らかにした。

第二部では、X線解析の初期段階で得られたデータ（繊維周期と、らせんのタイプ）を用いることにより、主鎖の可能なコンホメーションを制限することができることに着目し、コンホメーション解析における膨大なエネルギー計算を簡略にする新しい方法を考え出した。この方法をポリエチレンオキシドおよびアイソタクチックポリプロピレンオキシドに適用したところ、X線解析によりすでに決定されている分子構造とよく一致し、この方法の妥当性が示された。

第三部では、ポリ-tert-ブチルエチレンオキシド $[-OCH_2CH-\]_n$ の光学不活性試料の結晶構造を決定した。



この分子構造のモデルを設定するために、第二部で確立したコンホメーション解析の方法を適用し、エネルギー的に安定な2種の分子モデルを選択した。さらに Bessel 関数を用いた結晶構造因子の計算を両分子モデルについて行い、2種の分子モデルのうち、モデルIと名付けた方が妥当であることを明らかにした。分子構造は繊維周期 24.65Å 中に9個の化学構造単位を含み、4巻きしている甚だ複雑な構造のらせんである。2本の rectus の左巻きらせんと2本の sinister の右巻きらせんが、単位格子の定まった位置に存在し、単位格子内で光学補償が行われていることを明らかにした。

第四部では光学不活性試料に生ずる4種の可能な光学補償の形式を示し、それぞれの例についてまとめている。

以上、この研究は不整炭素原子を含む2種のアイソタクチックポリマーの結晶構造を決定し、結晶性光学不活性試料における光学補償の形式を明らかにしたものである。また、ポリ-tert-ブチルエチレンオキシドの構造解析において、独自のコンホメーション解析法を開発して分子構造のモデル設定

に用いた点、さらに試謬法の段階において多くの工夫を凝らして甚だ複雑ならせん状分子の結晶構造を解析したことは本研究の特色である。ここに展開されたらせん状高分子の結晶構造解析の手法は、この分野における今後の研究に大いに役立つものと考えられる。よって榊原栄子さんの論文は理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認める。