

Title	ポリホルマールの構造化学的研究
Author(s)	佐々木, 伸太郎
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30702
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

【7】

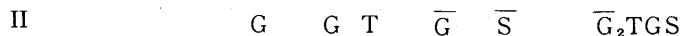
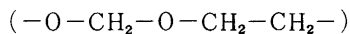
氏名・（本籍）	さ さ き しん た ろ う 佐々木 伸太郎
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 2729 号
学位授与の日付	昭和48年3月24日
学位授与の要件	理学研究科高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	ポリホルマールの構造化学的研究
論文審査委員	(主査) 教授 田所 宏行 (副査) 教授 藤田 博 教授 角戸 正夫 助教授 茶谷 陽三

論 文 内 容 の 要 旨

本研究ではモノマー単位中にポリオキシメチレン $(-O-CH_2-)_n$ (POM) と同じシークエンスを含むポリホルマール $[-OCH_2O-(CH_2)_m-]_n$ ($m=2, 4, 5$. および 6) のX線結晶構造解析を行った。さらに実測データから、結晶中における一本の分子鎖によるX線散乱強度を求める新しい方法を導出し、POMおよびポリ-1,3-ジオキソラン ($m=2$) のII型 (PDO II) に適用して新しい分子構造解析の可能性を検討した。

1. ポリ-1,3-ジオキソランの構造解析

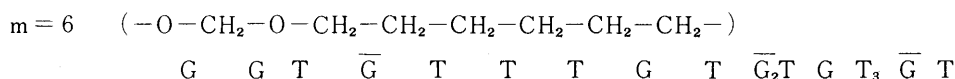
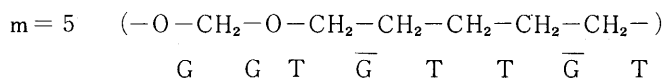
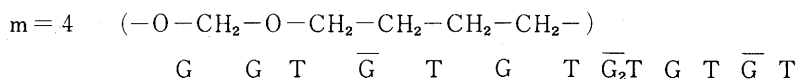
X線回折法により3種の結晶変態が存在することを見出し、その生成および転移の条件を明らかにした。分子構造はI型が $(5/1)$ らせん、II型が映進面对称、III型が $(6/1)$ らせんの構造であって、I型およびII型のコンホメーションは次のように書ける。



$CH_2OCH_2OCH_2$ 部分がPOMと同様のGG型をとっていること、 CH_2-CH_2 結合がポリエチレンオキシドと同様G型をとっていること、また従来T型のみが安定と考えられていたCCOC型の CH_2-O 結合にS型に近いコンホメーション (内部回転角: I, 143° ; II, 94°) があることなど、分子構造は極めて特徴的である。I型ではこのような $(5/1)$ らせん分子が $a=12.32\text{\AA}$, $b=4.66\text{\AA}$, c (繊維軸) $=24.74\text{\AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=100.9^\circ$ の単位格子に3本 hexagonal に近い配列で入っている。このため空間群は三斜晶系 P1 である。一方II型では $a=9.07\text{\AA}$, $b=7.79\text{\AA}$, c (繊維軸) $=9.85\text{\AA}$ の斜方格子 (空間群 Pbca) に4本の分子鎖が密にパッキングしている。

2. $[-OCH_2O-(CH_2)_m-]_n$ ($m=4, 5, 6$) の構造解析

解析の結果、ポリ-1,3-ジオキセパン ($m=4$) (PDOP)、ポリ-1,3-ジオキソカン ($m=5$) (PDOC)、およびポリ-1,3-ジオキソナン ($m=6$) (PDON) の分子構造は大略次のように表わされる。



これらの分子鎖においては、 $CH_2OCH_2OCH_2$ 部分のGG型、 $CH_2OCH_2CH_2$ のT型、 $OCH_2CH_2CH_2$ のG型、 $CH_2CH_2CH_2CH_2$ のT型などが特徴的に現われている。またPDOPおよびPDONの分子鎖には近似的には対称心と分子鎖軸に垂直な2回軸の対称があるが、厳密には映進面の対称しか有していない。PDOCの分子鎖も近似的には垂直な2回軸を持つが、厳密には何の対称もない。したがって結晶構造もまた、PDOPとPDONはPbcnに近い $P2_1cn$ (斜方晶系)の構造、PDOCは $P2/a$ に近い $P\bar{1}$ (三斜晶系)の構造となっている。このような共通した特徴は分子間の相互作用が相当強いことを反映しているものと考えられる。

格子の形はどれも斜方格子で、2本の分子鎖が各々の単位格子を通っている。(PDOP: $a=8.50 \text{ \AA}$ 、 $b=4.79 \text{ \AA}$ 、 c (繊維軸) $=13.50 \text{ \AA}$; PDOC: $a=8.36 \text{ \AA}$ 、 $b=4.84 \text{ \AA}$ 、 c (繊維軸) $=8.15 \text{ \AA}$; PDON: $a=8.4 \text{ \AA}$ 、 $b=4.85 \text{ \AA}$ 、 c (繊維軸) $=18.8 \text{ \AA}$)。

以上の解析によって、これらのポリマーの重合の際にchain sequence が乱れるような重合機構は否定される。即ち環状ホルマールの開環重合によって得たPDOおよびPDOPの解析からは、開環がある結合のところで規則的に起っていることが結論される。また、ホルムアルデヒドとω-グリコールの脱水重合によって得たPDOCおよびPDONの分子鎖も、大部分規則的なシーケンスの繰返しから成っているものと考えられる。

3. 一本の分子鎖によるX線散乱強度を実測データから求める方法

従来、構造解析の過程において幾つかの分子モデルを検討する必要性が生じた場合、各分子鎖一本の与えるX線散乱強度を計算し、これを逆空間におけるZ軸の回りの方位角 Ψ で円筒対称に平均したもの(CAMT)を、実測強度データ(繊維図形)と比較することがよく行われてきた。しかし、この方法は困難な問題を幾つか含んでおり、それは結局のところ、CAMTの Ψ 依存性と単位格子内の分子鎖(N本)間の干渉効果の二つに帰着する。この難点に対する一つの試みとして、実測データから直接CAMTを求める方法を新たに導出した。

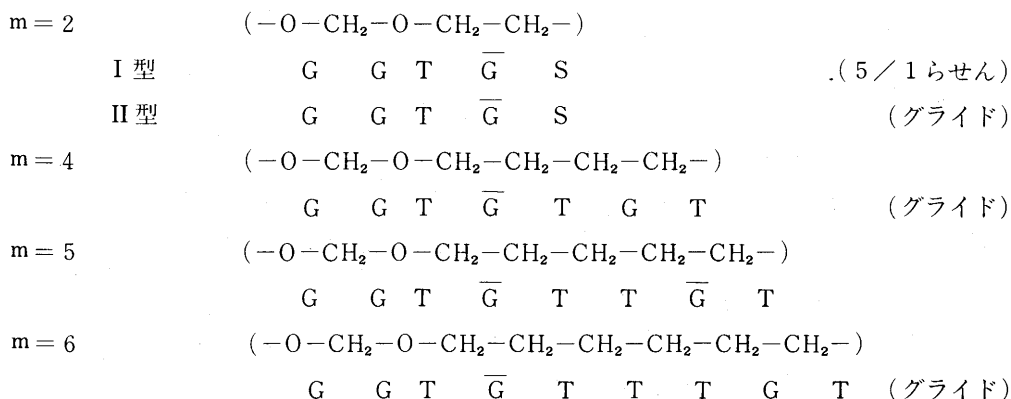
繊維図形から得られる強度データ(I)から、何の仮定もなしにcylindrical Patterson 函数(P)(3次元の原子間ベクトル函数をZ軸の回りの角度で平均したもの)を得ることができる。これは数学的にはフーリエ変換の操作であり、 $P = \mathcal{F}[I]$ と書ける。したがって、逆フーリエ変換によって $I (= \mathcal{F}^{-1}[P])$ を得ることができる。今、函数Pから分子間のベクトルに相当する部分を取り除き、分子内 cylindrical Patterson 函数 P_M が得られれば、 $\mathcal{F}^{-1}[P_M]$ はCAMTを与えることになる。

すでに構造が精密に決定されているPOMとPDO IIに適用して、本方法で求めたCAMTが構造解析の結果明らかになった分子構造について計算したものとほとんど一致していることを確認した。特にPDO IIの場合、 $N=4$ のため分子間干渉効果が大きく、しかもCAMTの Ψ 依存性が大きいために、CAMTより強度の強い反射が存在する。これは従来では解決できなかった問題であるが、本方法ではほとんど真のCAMTが得られて従来の問題点が克服されている。その他、本方法における幾つかの問題点の吟味を行い、分子構造および結晶構造解析の新しい可能性を提示した。

論文の審査結果の要旨

佐々木伸太郎君の研究は、一般式 $[-OCH_2O-(CH_2)_m-]_n$ で表わされる一連のポリホルマール ($m=2, 4, 5, 6$) の分子および結晶構造を主としてX線回折法を用いて決定し、さらにその過程においてX線実測データから、結晶中における一本の高分子鎖によるX線散乱強度(実測分子構造因子)を求めるといふ新しい解析方法を導き出したものである。

論文は3部から構成されており、第一部ではポリ-1,3-ジオキソラン ($m=2$) について3種の結晶変態を見出し、その生成と転移の条件およびI型とII型の結晶構造を決定した。第二部ではポリ-1,3-ジオキセパン ($m=4$)、ポリ-1,3-ジオキソカン ($m=5$)、およびポリ-1,3-ジオキソナン ($m=6$) の結晶構造を決定した。以上の一連のポリホルマールの分子構造は下記のようにあって、興味ある幾かの特徴が見られる。



また以上の解析は、これらのポリマーの分子鎖が規則的なsequenceの繰返しから成ることを証明し、したがってchain sequenceが乱れるような重合機構を否定するものである。即ち環状ホルマールの開環重合の際には($m=2,4$ の場合)、モノマーの開環がIまたはIIのどちらか一方で起っており、 $R^+ \cdots O \begin{matrix} \text{I} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ ホルムアルデヒドと ω -グリコールの脱水重合の場合にも($m=5,6$)、規則的な $\begin{matrix} \text{II} \\ | \\ (\text{CH}_2)_m - O \end{matrix}$ sequenceを生ずるように重合が進むことを示すものである。

第三部は上記の実測分子構造因子を求め新しい方法に関するものである。その原理は実測データに基づいて求めたcylindrical Patterson図形から、分子内原子間ベクトルに相当する部分を数値的に求めてこれをフーリエ変換するという独創的なものである。この方法をポリオキシメチレンとポリ-

1,3-ジオキソランのII型に適用し、従来行われていた方法では問題となることが克服できることを示した。この方法は構造未知のポリマーの分子構造ひいては結晶構造の解析に実際に役立ち得る可能性が今後大いに期待される。

以上佐々木君の論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。