



Title	ポリエチレンオキシドおよびそのオリゴマーの昇コウとの結晶性付加化合物に関する構造化学的研究
Author(s)	岩本, 令吉
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30898
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	岩	本	令	吉
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2623	号	
学位授与の日付	昭和	47	年	6月10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	ポリエチレンオキシドおよびそのオリゴマーの昇温と結晶性付加化合物に関する構造化学的研究			
論文審査委員	(主査) 教授	田所	宏行	
	(副査) 教授	角戸	正夫	教授 新村 陽一

論文内容の要旨

著者はポリエチレンオキシド (PEO) と $HgCl_2$ との結晶性付加化合物に Blumberg らによって見出された組成 ($CH_2CH_2O : HgCl_2$) $4 : 1$ の I 型のほかに組成 1 : 1 の II 型のあることを見出した。I 型については X 線回折により (斎藤安史君、石原英昭君との共同研究)、II 型については X 線回折および赤外吸収スペクトルの方法 (横山正明君、石原英昭君との共同研究) を用いてその結晶構造を決定した。その結果、PEO のコンホーメーションは、I 型においては $T_5GT_5\bar{G}$ であり、II 型においては $TG'GT\bar{G}'\bar{G}$ ($G' = 81^\circ$) であることが明らかとなった。付加化合物中の PEO のコンホーメーションが、このように、通常の PEO における TTG の繰返しよりなる ($7/2$) らせんと異なるのは $HgCl_2$ との相互作用によると考えられ、 $HgCl_2$ との分子間相互作用と分子のコンホーメーションについて一層の知見をうる目的で 3 種のオリゴマー [$CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3$ (TGM)、 $CH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_3$ (TGE)、 $CH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_3$ (HGE)] と $HgCl_2$ との付加化合物の構造解析を行なった。

これら 3 種のオリゴマーと $HgCl_2$ との付加化合物の結晶学的データは下記の通りである。

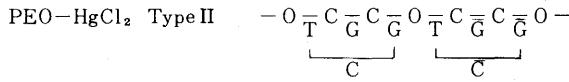
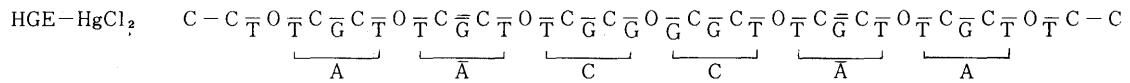
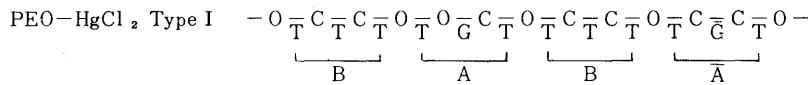
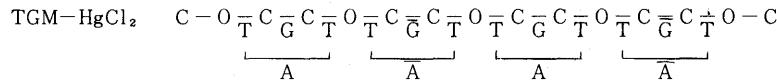
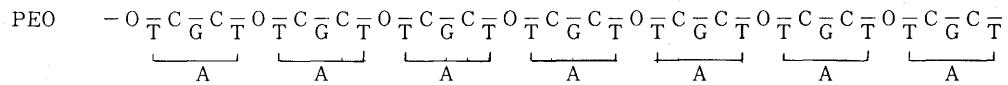
TGM- $HgCl_2$: $CH_3O(CH_2CH_2O)_4CH_3 \cdot HgCl_2$ 、单斜晶系、 $a = 14.29$ 、 $b = 15.10$ 、 $c = 7.84\text{ \AA}$ 、 $\beta = 97.0^\circ$ 、

$Z = 4$ 、 $P2_1/h - C_{2h}^5$

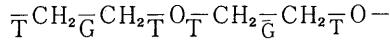
TGE- $HgCl_2$: $CH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_4CH_2CH_3 \cdot HgCl_2$ 、立方晶系、 $a = 12.54\text{ \AA}$ 、 $Z = 4$ 、 $Pa\ 3 - T_h^6$

HGE- $HgCl_2$: $CH_3CH_2O(CH_2CH_2O)_6CH_2CH_3 \cdot 2HgCl_2$ 、单斜晶系、 $a = 23.34$ 、 $b = 7.84$ 、 $c = 16.69\text{ \AA}$ 、 $\beta = 115.0^\circ$ 、 $Z = 4$ 、 $C_2/c - C_{2h}^6$

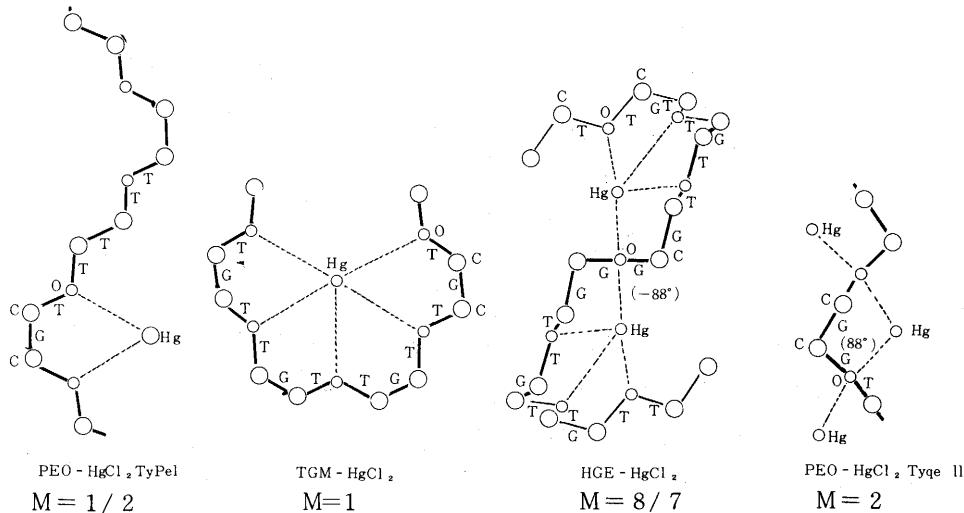
本研究でえられたエチレンオキシドオリゴマーおよびポリマーのコンホーメーションをまとめると下記の通りになる。但し、TGE は TGM と基本的に同じコンホーメーションを持つ。これらのオリゴ



マー付加化合物において、1分子のHgCl₂と配位している部分については



が基本的な構造単位となっていることが特徴的である。HgCl₂との配位の様子を下記に示したが、TGMおよびTGEにおいては分子が全体として環状となり、Cl-Hg-Clの直線方向に垂直な面内でOとHgが配位する形になっている。



HGEはS字状で、2分子のHgCl₂と配位している。

これら種々のコンホーメーションを決定する因子として次の2つが考えられる：(i)1本の分子鎖としての安定性および(ii)OとHgとの相互作用による安定化。従来の研究結果によればCH₂-O-CH₂-CH₂結合についてはトランスの方がゴーシュよりも安定であり、O-CH₂-CH₂-O結合についてはゴーシュの方がトランスより多少安定であることが知られている。したがって、化学構造単位-CH₂-CH₂-Oのコンホーメーションは一応TGT(A), TTG(B), TGG(C)の順に安定であると考えられる。

付加化合物中におけるポリマーあるいはオリゴマーとHgCl₂との相互作用の強さを示す目安として

1 個の O 原子当りの Hg との平均配位数 M を考える。PEO-HgCl₂ (I 型) においては纖維周期中の 4 個の O 原子のうち、2 個のみが Hg と配位しているので $M = 1/2$ となる。TGM-HgCl₂ および TGE-HgCl₂ においては $M = 1$ 、 HGE-HgCl₂ においては $M = 8/7$ 、さらに PEO-HgCl₂ (II 型) の場合には全ての O 原子が 2 個の Hg 原子と配位しているので $M = 2$ となる。すなわち、上図において左から右の順にポリマーあるいはオリゴマーと HgCl₂ との相互作用が強くなると考えられる。これをさきに示した分子鎖 1 本のコンホーメーションと併せて考えると、 M の値の大きいもの程、すなわち O と Hg との相互作用の強いもの程比較的不安定なコンホーメーションの生じていることが明らかとなった。

以上、PEO-HgCl₂結晶性付加化合物2種に加えて3種のオリゴマーとHgCl₂との結晶性付加化合物の構造を解析することにより、ポリエチレンオキシド鎖のコンホーメーションに対するHgCl₂との分子間相互作用の関係を明らかにすることができた。

論文の審査結果の要旨

岩本君の論文はポリエチレンオキシドおよびそのオリゴマーと昇コウとの結晶性付加化合物の構造を主にX線回折法により研究したものであって、六部より構成される。

第一部においてはポリエチレンオキシド(PEO)-HgCl₂付加化合物の構造について述べられている。この物質にはI型(CH₂CH₂O:HgCl₂のモル比4:1)およびII型(1:1)の二種の結晶型が存在する。I型についてはX線回折法により(斎藤安史君、石原英昭君との共同研究)、II型についてはX線回折法および赤外吸収スペクトル法(横山正明君、石原英昭君との共同研究)を用いてその結晶構造を決定した。付加化合物中におけるPEOのコンホーメーションはI型およびII型において、それぞれ、T₅GT₅GおよびTG'GTG'(G'=81°)であり、通常のPEOと比較して著しく異なることが明らかにされた。

第二部～第四部においては三種のエチレンオキシドオリゴマー、すなわち、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TGM) $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$ 、テトラエチレングリコールジエチルエーテル (TGE) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、ヘキサエチレングリコールジエチルエーテル (HGE) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_2\text{CH}_3$ と HgCl_2 との付加化合物の単結晶について、X線結晶構造解析を行なった。その結果、TGM、TGE および HGE は、それぞれ、 $\text{TGT}_2\overline{\text{G}}\text{T}_2\text{GT}_2\overline{\text{G}}\text{T}$ 、 $\text{T}_2\text{G}\text{T}_2\overline{\text{G}}\text{T}_2\text{G}\text{T}_2\overline{\text{G}}\text{T}\text{G}$ および $\text{T}_2\text{GT}_2\overline{\text{G}}\text{T}_2\text{G}_4\text{T}_2\overline{\text{G}}\text{T}_2\text{GT}_2$ のコンホーメーションをもつことが、明らかになった。これらのオリゴマー付加化合物において、1 分子の HgCl_2 と配位している部分については $\text{O}\overline{\text{T}}\text{CH}_2\overline{\text{G}}\text{CH}_2\overline{\text{T}}\text{O}\overline{\text{T}}\text{CH}_2\overline{\text{G}}\text{CH}_2\overline{\text{T}}\text{O}$ (A) が基本的な構造単位となっていることが特徴的であって、 $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Cl}$ の直線方向に垂直な面内で 4 個あるいは 5 個の O 原子が 1 個の Hg を取り囲む形になっている。TGM および TGE は分子全体として環状であって、1 分子の HgCl_2 と配位しているのに対して HGE は S 字形で 2 分子の $\text{Hg}-\text{Cl}_2$ と配位している。

第五部においては $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_3$ ($m = 1 \sim 4$) の HgCl_2 付加化合物の赤外吸収スペクトルについて述べ、 $m = 2$ および 3 の場合においても上記の A が基本形であるようなコンホーメーション

ンをもつことを明らかにした。

第六部においてはここにえられた種々のコンホーメーションについての考察から、 $HgCl_2$ との相互作用の強いもの程比較的不安定なコンホーメーションの生じていることを見出した。これらの実験事実より1本の分子鎖としての安定性およびOとHgとの相互作用による安定化という2つの因子が付加化合物中のコンホーメーションを決定する重要な因子であるとの結論に達した。

以上のように、岩本君の論文は一連のポリエチレンオキシドおよびそのオリゴマーの昇コウ付加化合物の結晶構造を決定し、これに基いてポリエチレンオキシド鎖のコンホーメーションに対する $HgCl_2$ との分子間相互作用の関係について重要な知見を与えたものであり、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。