



Title	最小自乗法の高分子構造解析への新しい応用
Author(s)	高橋, 泰洋
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/30971">https://hdl.handle.net/11094/30971</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)	たか 高	はし 橋	やす 泰	ひろ 洋
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	2960	号	
学位授与の日付	昭和48年12月15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	最小自乗法の高分子構造解析への新しい応用			
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

I. 単結晶のX線構造解析においては、結晶構造のrefinementの方法として、通常最小自乗法とFourier法が用いられるが、高分子構造のrefinementには、高分子によるX線回折の性格から、最小自乗法のほうが適しており、特にScheringerによって最初に提案されたconstrained least-squares法は高分子構造のrefinementに最も適していると考えられる。本論文では、らせん対称を保ったまま行なう最小自乗法を新たに開発し、また結合距離、結合角等を適当な値に固定して行なう最小自乗法(Arnott & Wonacottの方法)に改良を加えた(第II章)。

第III章においては、上記後者の方法を用いて $\alpha$ -グッタペルカの結晶構造のrefinementを行ない、第IV章では上記2種の最小自乗法を利用してらせん型ポリエチレンオキシドの結晶構造を決定した。また第IV章では新たに見出した平面ジグザグ型ポリエチレンオキシドの構造解析の結果についても述べる。

## II. Constrained Least-Squares法

### 1. らせん対称下で行なう最小自乗法。

Cochran, Crick & Vandにより報告されたらせん式に基づく結晶構造因子の計算法を導出し、これを用いた最小自乗法を開発した。この方法の利点は原子の座標がらせん対称を保ったまま修正されるため、変数の数が通常の方法の繊維周期中に含まれるモノマーの数分の一程度になる点である。

### 2. Arnott & Wonacottの方法を改良した最小自乗法。

Arnott & Wonacottの方法は、座標変換を利用して変数として分子内座標(結合距離、結合角、内部回転角)を用いると同時に、Lagrangeの未定乗数を変数間の束縛条件の設定に利用する方法である。この方法では変数として分子内座標を用いるため、結合距離等を信頼できる値に固定することにより、変数の数を減らすことができ、またrefinementにより結合距離等が不合理な値になるのを防ぐ

ことができる。一方、Arnott & Wonacottの方法には、未定乗数の使用が不適当であるため、least-squares matrixの次数が増える等の欠点がある。ここでは、それらの欠点を克服するために改良を行なった。その改良の結果、例えば $\alpha$ -グッタペルカの場合、least-squares matrixの次数は11となり、Arnott & Wonacottに従った場合の23次から約 $\frac{1}{2}$ に減少した。

### Ⅲ. $\alpha$ -グッタペルカの結晶構造

まず試謬法によりおよそその構造を決定した後、Arnott & Wonacottの方法を改良した最小自乗法を用いてrefinementを行なった。信頼度因子( $R = \sum |\sqrt{I_o} - \sqrt{I_c}| / \sum \sqrt{I_o}$ )は15.9%に減少した。得られた結晶構造は $a = 7.98 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.29 \text{ \AA}$ ,  $c$ (繊維周期)  $= 8.77 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.0^\circ$ , 空間群 $P2_1/c - C_{2h}^2$ の単位格子をとり、近似的にCTStrans CT $\bar{S}$ transの繰り返しよりなる2本の分子鎖が通っている。

### Ⅳ. ポリエチレンオキシド(PEO)の2種の結晶変態。

#### 1. らせん型PEOの結晶構造。

まず、格子定数は $a = 8.05 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.04 \text{ \AA}$ ,  $c$ (繊維周期)  $= 19.48 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 125.4^\circ$ と再決定され、また空間群は $P2_1/a - C_{2h}^2$ と決定することができた。次いで、さきに当研究室において提案された(7/2)らせん分子のモデルを用いて、試謬法により分子位置の決定を試みたところ、2種のモデル、ⅠとⅡ、が得られた。らせん対称下で行なう最小自乗法によりrefinementを行なったが、両モデルとも不満足な結果しか与えなかった。そこで、らせん対称の束縛条件を除き、Arnott & Wonacottの方法を改良した最小自乗法を用いて、結合距離と結合角を固定しrefinementを行なった。モデルⅠを初期値とするもののみが信頼度因子15.7%となり、妥当な構造であることがわかった。得られた結晶構造は格子内におけるパッキングの立場より検討しても全く無理のない構造である。分子構造は(7/2)らせんからかなり歪んでいるが、やはり7モノマーで2回転していることから(7/2)らせんと言うことができる。

#### 2. 平面ジグザグPEO。

ネッキングを起した試料(らせん型PEOのみからなる)をさらに約2倍延伸しそのまま固定した試料についてX線写真をとることにより平面ジグザグ型結晶変態の存在を見出した。 $c$ 軸投影構造は試謬法により比較的容易に決定できたが、3次元構造の決定は観測された反射の数が少ない(20個)ために困難であったので分子構造因子と観測した反射の強度および $\epsilon$ 値を比較することにより結晶構造を決定した。その結果、1本の平面ジグザグ分子が $a = 4.71 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.44 \text{ \AA}$ ,  $c$ (繊維周期)  $= 7.12 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 62.8^\circ$ ,  $\beta = 93.2^\circ$ ,  $\gamma = 111.4^\circ$ , 空間群 $P\bar{1} - C_i^1$ の三斜晶系の単位格子を通っていることが明らかになった。

## 論文の審査結果の要旨

高橋泰洋君の研究は高分子X線結晶解析におけるconstrained least-squares法の開発と改良を行い、高分子の構造化学的研究に利用したものである。まず第1章では高分子の構造解析における特殊な問題点と困難さに関連してconstrained least-squares法の利点および必要性を述べ、第2章では

新たに開発したらせん対称下で行う最小自乗法と Arnott-Wonacott の constrained least-squares 法を高橋君が改良した結果について述べている。第 3 章では  $\alpha$ -グッタペルカの結晶構造を明らかにし第 2 章で改良した constrained least-squares 法を用いて結晶構造の改良を行なった。第 4 章ではポリエチレンオキシドの 2 種の結晶変態、らせん型と新たに見出した平面ジグザグ型、の結晶構造を明らかにした。特にらせん型ポリエチレンオキシドの結晶構造解析では第 2 章で述べた 2 種の constrained least-squares 法を適切に活用し、ポリエチレンオキシド分子が  $(7/2)$  らせんではあるが、uniform ならせん対称からかなり歪んでいることを明らかにした。

以上、この研究は試謬法を主として用いて来た高分子の結晶構造解析法に新しい立場による進歩を加え、従来の方法のみでは構造決定をなしえない場合の解析を可能にした。また、高分子における構造解析結果の改良方法を現実化した。本研究で開発、改良された方法は今後より複雑な結晶性高分子の構造解析に大いに役立って行くものと考えられる。よって高橋泰洋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。