



Title	高分子のX線構造解析におけるコンフォーメーションおよびパッキングエネルギー最小化法とその応用
Author(s)	草薙, 浩
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31790
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) 草 薙 浩
 学位の種類 理 学 博 士
 学位記番号 第 3832 号
 学位授与の日付 昭和 52 年 3 月 18 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 **高分子の X 線構造解析におけるコンフォーメーションおよび
パッキングエネルギー最小化法とその応用**

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

高分子の X 線構造解析では、反射の数が少なく(一般に 30~150 個)、ブロードで強度が弱く、かつ三次元的データを集め難い等、低分子結晶に比べて困難な点がある、それ故、解析は主に試謬法で行われ、これを補う目的で赤外吸収、ラマンスペクトルをはじめとして多くの方法が併用されている。エネルギー計算もこの目的に最も有力なもの一つで、これまで分子内相互作用を計算して得たエネルギー的に安定な分子構造モデルを X 線解析の初期モデルとする方法が用いられてきた。さらにこの目的に結晶内における分子間相互作用が分子鎖のコンフォーメーションにおよぼす影響を考慮することは有意義で、分子内および分子間相互作用の両者を計算して得たエネルギー的に安定な結晶構造モデルを用いることが望ましい。この場合には多変数系の最適化問題であり、計算が著しく複雑となるため簡単な低分子の場合を除いて高分子ではまだほとんど研究例がない。本研究では高分子鎖が結晶領域中で分子鎖軸を平行にして配列することに着目し、分子間相互作用を計算に入れて結晶構造モデルを設定する一つの方法を開発した。

第 1 部 パッキングエネルギー最小化法

結晶のエネルギーとしては、非結合原子間の反発力のみを考え、拋物線の片側で近似する Williams の方法に従って原子間距離の二乗の関数の和で表わした。この原子間距離を、実測の格子定数と空間群を用いて、分子鎖の結合軸に関する回転角と分子鎖の格子内での位置座標に変換する関係式を導くことによって束縛条件最小二乗法の計算法を用いることにした。その結果、結晶エネルギーを最小化する分子鎖のコンフォーメーションとパッキングを同時に計算することができる。

本方法を X 線解析により分子鎖が均一ならせん対称より大きく歪んでいることが明らかにされてい

るポリエチレンオキシド, (72) らせん, ポリイソブチレン, (83) らせん, および均一らせんよりほとんど歪んでいないアイソタチック(it)ポリプロピレン, (31) らせんに適用した。均一らせんよりなる結晶構造モデルより出発し本方法を適用して得られたモデルはいづれも上記の構造解析で得られたものとよい一致を示した。さらにこれらの結果はポリエチレンオキシドおよびポリイソブチレン分子鎖が結晶中で均一らせんより否む原因が分子間相互作用によることをエネルギー計算の面より明らかにしたことになる。一方, it ポリプロピレンについての結果はX線解析の結果と一致してほとんど均一な (31) らせん構造で, 分子間相互作用によってこのコンフォーメーションがほとんど影響を受けないことを示している。

第2部 ポリエチレンオキシベンゾエート α 型の結晶構造解析

このポリマーは構造単位中には骨格のみ考えると図の5個の($-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-O-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$)_n結合があるが, 本解析のために導いた (31) らせんパラメータ $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \tau_5$ の式を用いると独立なものは3個となる。 τ_2 を180°と仮定す (τ_i はO-Cの実質的な結合軸のまわりの角) ると, 可能な分子モデルは τ_3, τ_4, τ_5 を各座標軸とする3次元空間内の閉曲面上の点で表わされる。これらの点約5000個について分子内相互作用の計算を行って得た分子モデルを用いて試謬法により結晶構造モデルを設定した。このモデルについてX線解析の束縛条件最小二乗法を適用したが妥当な構造を見いだすことはできなかったので第1部の最小化法を適用してモデルを修正し, 最終的に正しい結晶構造を決定することができた。分子内相互作用エネルギー計算で得た分子モデルと最終的なモデルの内部回転角の差は8°~28°なる大きな変化を示している。すなわち結晶内における分子間相互作用の影響が大きい例であって, 本最小化法を用いなければ解析が著しく困難であったものと考えられる。

なお, α 型結晶の引張り弾性率が著しく小さい原因が大きなジグザグ構造をとる分子構造より理解できる。

第3部 アイソタクチックポリメタクリル酸メチル(it PMMA)の結晶構造解析

it PMMA の分子構造については, 実測繊維周期10.40Åに対して (51) と (52) らせんモデルが提案されてきたが, この分子モデルではX線回析強度を説明する結晶構造を見いだすことができない。一方, 当研究室において分子内相互作用エネルギー計算から (51) らせんよりも半径の大きい, たとえば (51) らせんがより安定であることが示された。そこで本研究では分子構造について検討を加えた結果, (51) らせん2分子鎖からなる二重らせんモデルがit PMMA の分子構造モデルとして正しいことを見いだした。すなわち, (51) らせんでは並進周期は20.80Åであるが, 2分子鎖をたがいに周期ずらして組み合せた二重らせんでは10.40Åの実測繊維周期を満足すると共に回折強度をもよく説明できる結晶構造モデルが得られることがわかった。この二重らせんモデルでは2分子鎖の間が適当な tilting のためにファンデルワールス力で十分に安定化している(-4.4 kcal/mol モノマー単位)。

二重らせん構造は合成高分子としては初めての例で, この構造はit PMMAとシンジオタクチック PMMA の結晶性付加化合物の形成やマトリックス重合と何らかの重要な関連をもつものと思われる。

論文の審査結果の要旨

高分子物質のX線構造解析では低分子単結晶の場合に比べて反射の数が少なく、拡がりを持つなどの独自の困難を補う目的で、これまでに分子内相互作用エネルギーを考慮して分子モデルを設定してきた。草薙君はこれに加えて結晶格子内における分子鎖間相互作用を考えるパッキングエネルギー最小化法を高分子の解析法として新たに導いた。この方法を用いることにより、従来構造解析が甚だ困難とされていた下記の3種の高分子の結晶構造決定を可能とした。

第1部では計算法の導出について述べた後、この方法を構造既知のポリエチレンオキシド、ポリイソブチレンなどに適用し、これらの高分子の結晶構造をよく再現することを確かめた。第2部ではアイソタクチックポリ-4-メチル-1-ペンテンおよびポリエチレンオキシベンゾアート α 型の結晶構造を決定した。後者は結晶弾性率が 5.9×10^{10} dyn/cm²で他の高分子に較べて著しく低い理由が問題とされていた高分子であるが、モノマー単位が単位となった大きなジグザグ構造をとっていることを見出し上記の理由を明らかにすることが出来た。第3部ではアイソタクチックポリメタクリル酸メチルの結晶構造を決定した。その結果、このポリマーがDNAのように2本の分子鎖のより合った二重らせん構造をとることを明らかにした。これは合成高分子としては初めての例である。

以上草薙君の論文は複雑な高分子の構造決定を可能とする新しい方法を樹立したものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。