The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ポリアルキレンスルフィドと関連化合物の構造化学的研究
Author(s)	松林, 創
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32643
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

【23】

氏名・(本籍)	松林　創（まつばやし　はじめ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4877 号
学位授与の日付	昭和55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	**ポリアルキレンスルフィドと関連化合物の構造化学的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 田所　宏行 (副査) 教授 野桜　俊一　教授 角戸　正夫　助教授 茶谷　陽三

論文内容の要旨

ポリアルキレンスルフィド，-(-S-CH_2-*CHR-)-，ポリアルキレンオキシド，-(0-CH_2-*CHR-)-，などのアイソタクチックポリマーでは主鎖に真の不整炭素原子を含むもので，rectus鎖とsinister鎖の2種類の光学異性体が存在する。rectus鎖とsinister鎖を等量含めば，光学不活性体となり，一方のみを含めば光学活性体となる。このような光学活性体と不活性体の固体状態における物理的性質の同異は，不活性体の光学補償の様式が大いに影響しているものと思われる。しかし，活性体と不活性体の異った結晶構造が明らかにされた例はなかった。

本研究では，ポリアルキレンスルフィドとその関連化合物の構造研究を，エネルギー計算，X線回折，赤外吸収スペクトル，DSC等の手段を用いて行い，活性体と不活性体の構造と物理的性質の関連を考察した。

ポリ-tert-ブチルエチレンスルフィド，-(-S-CH_2-*CH(C(CH)$_3$)-)-，の活性体の結晶は，三方晶，$P3_1$-C_3^2でa=16.91Åおよびc(繊維軸)=6.50Åのキラルな単位格子中を3本の(3/1)らせん分子鎖が通っている。一方，不活性体の結晶は単斜晶，$P2_1/a$-C_{2h}^5で，a=16.67Å，b=19.27Å，c(繊維軸)=6.52Å，およびβ=90°のアキラルな単位格子中を4本の(3/1)らせん分子鎖が通っている。活性体と不活性体において，分子鎖のconformationは本質的に同じであるが，分子鎖のパッキングが異っている。活性体と不活性体は溶解度，融点などにおいてかなり異った性質を示しており，両者の結晶構造の差が大いに影響していると思われる。光学不活性ポリイソプロピルエチレンスルフィド，-(-S-CH_2-*CH(CH$(CH_3)_2$)-)-，の結晶は斜方晶，I2cb-C_{2V}^{21}で，a=17.92Å，b=17.92Å，およびc(繊維軸)=7.20Åの単位格子中を8本の(2/1)らせん分子鎖が通っている。単位格子内に4対のrectusとsini-

ster分子鎖が規則正しく含まれ，単位格子内で光学補償しており，従って，光学活性ポリマーとは異った結晶構造をとることが明らかになった。このことが活性体と不活性体の溶解度の差に影響していると思われる。ポリ-tert-ブチルエチレンスルフィドは光学活性体も不活性体もクロロホルムとのコンプレックスをつくることを明らかにした。このコンプレックスの構造においても，活性体と不活性体の分子鎖のconformationは本質的に同じであるが，分子鎖のパックングは異っている。活性体の結晶は斜方晶でa=20.43Å，b=11.77Å，および c(繊維軸)=17.60Åの底面心の単位格子をもつ。一方，不活性体の結晶は斜方晶で a=19.89Å，b=11.64Å，および c(繊維軸) =17.33Åの単位格子をつくり，底面心の対称はもたない。以上の他に光学活性ポリ-tert-ブチルエチレンオキシド，$-(-O-CH_2-{}^{*}\underset{\underset{C(CH_3)_3}{|}}{C}H-)-$，もクロロホルムを作用させることにより，新しい結晶型を形成することを見出した。

論文の審査結果の要旨

本論文は主鎖に不斉炭素原子をもつアイソタクチックポリマーの光学活性体と不活性体のX線結晶解析を行い，これにより不活性体がいかなる光学補償様式をとるかを明らかにすることを目的としている。

即ちポリ-tert-ブチルエチレンスルフィドの光学活性体はキラルな結晶を，不活性体はアキラルな結晶（ラセミ格子）を形成することを明らかにした。このように両者で異った構造をとることが明らかにされたのはこれが最初であって，分子のコンフォーメーションは同じであるにも拘わらず，異った分子配列が，融点，溶解性などに大きい差異を生ずる原因になりうることを明らかにしたものである。更にポリイソプロピルエチレンスルフィドの光学不活性体もアキラルな結晶を形成し，ポリイソプロピルエチレンオキシドがキラルな結晶間で光学補償するのと対照的であることを明らかにした。これらの結果，側鎖の置換基が大きいほど，またポリエーテルよりポリチオエーテルの方が，ラセミ格子形成による光学補償様式をとる傾向のあることが明らかにされた。さらに結晶化におよぼす溶媒の影響をしらべ，特にポリ-tert-ブチルエチレンスルフィドは活性体，不活性体ともにクロロホルムとは付加化合物を形成し，この場合も両者でその結晶構造が異ることを見出した。

これらの複雑なポリマーの解析は極めて困難であって，実験面では高結晶性試料の作成，解析面では副格子の導入，不整構造の最小二乗法による精密化などを工夫することにより，はじめて構造決定を可能にした。

合成ポリマーにおける光学活性体と不活性体の構造および物性に関する研究例は未だ乏しく，本研究はこの分野での今後の研究に重要な知見を与えるものであると考える。

よって本論文は理学博士の学位論文として十分意義あるものと認める。