

Title	Structural Study on Photoinduced Solid-State Reactions of Muconate Diesters
Author(s)	皿海, 靖之
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42502">https://hdl.handle.net/11094/42502</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	皿 海 靖 之
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 15996 号
学位授与年月日	平成13年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Structural Study on Photoinduced Solid-State Reactions of Muconate Diesters (ムコン酸ジエステルの光誘起固相反応に関する構造化学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 則末 尚志  (副査) 教授 月原 富武 助教授 金子 文俊

### 論文内容の要旨

有機分子性結晶に光照射した場合、固相のまま光化学反応の生じることがある。一般にこれをトポケミカル反応という。中でも特にモノマー単結晶への光照射で高分子化合物が生成するケースは、高分子の高次組織構造制御などの面からも極めて重要である。今日に至るおよそ70年の間に数多くの例が見出されたが、モノマーからポリマーへどのような機構で光固相重合反応が進行するのかはあまり明瞭には理解されていない。本研究は代表例としてムコン酸ジエステルを取り上げ、モノマー結晶構造と反応挙動との関わりを主にX線構造解析を通じて詳細に検討したものである。

ムコン酸ジエステルの中でも(Z,Z)-ジエチルムコン酸モノマー単結晶への光照射は超高分子量の高立体規則性ポリマーを与えるが、反応が速すぎるためにスタート時点のモノマー構造の解明ならびにモノマーからポリマーへの転換過程における構造変化を追跡することはこれまで不可能であった。本研究では迅速 CCD カメラ搭載 X 線回折装置を駆使し、世界で初めて光固相重合反応における3次元原子配列の変化過程を具体的に明らかにすることに成功した。そして、モノマーからポリマーへの移行は、完全に空間対称性を保ったまま起こり、数多くのトポケミカル反応の中でも極めて稀なトポタクティック反応であることが判明した。

ジエチルムコン酸モノマーを低温に冷却すると転移が生じ、それに伴って光固相重合反応は全く起こらなくなる。なぜ同じ化学構造式をもった化合物であるにもかかわらず、反応挙動が大きく変化するのか。その原因を探るべく、極めて実行困難なモノマー単結晶の低温X線構造解析に挑戦し、得られた構造を比較することにより、室温相と低温相において分子の結晶格子中への充填様式が多少異なっていることを明らかにすることが出来た。一方、ムコン酸ジエステルは側鎖の置換基が異なると異性化反応やアタクティックポリマーへの変化など種々の異なる光固相反応を示すことが、赤外吸収スペクトル測定などにより明らかになっている。そこで一連のムコン酸ジエステル誘導体について徹底的な精密結晶構造解析を行い、上記の低温相をも含めて、光化学反応挙動と分子充填様式との具体的な関連性を総合的に考察した。その結果、トポケミカル反応は、従来提案されているような隣接分子の間の非結合原子間距離や配向関係だけで必ずしも決定されるわけではなく、 $\pi$ 電子軌道間相互作用など極めて複雑な因子によって支配されていることが明らかになった。

以上のように本研究は、数多くのムコン酸ジエステルを例として光固相化学反応における分子充填構造と反応挙動との関わりを原子レベルで解明したものであり、広範な光化学反応分野の発展に大きく貢献したものと考えている。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、ムコン酸ジエステルの光固相重合反応について、モノマーからポリマーへの変換過程における3次元原子配列構造の時間変化を迅速型X線構造解析システムを用いて世界で初めて明らかにするとともに、側鎖の異なる一連のムコン酸ジエステル誘導体の光固相化学反応挙動と結晶構造との関わりを温度効果も含めて総合的に考察したものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。