

基研短期研究会報告

生体高分子の核状態と電子状態

目 次

らせん状高分子の構造	田 所 宏 行
蛋白質主鎖の立体構造と赤外吸収	宮 沢 辰 雄
ラセン状RNAとDNAとの構造のちがい、 ならびに溶液中でのアミン類との相互作用のちがい	坪 井 正 道
球状高分子内のヘリックス部分の方向分布	郷 信 広
タンパク質，核酸，リボゾームの円二色性について	今 堀 和 友
環状高分子と高分子電解質について	倉 田 道 夫
高分子溶液中の相互作用	金 子 元 三
分子間力	戸 田 盛 和
溶液中の分子間力について	福 留 秀 雄
Hypochromism に対する永久双極子能率の効果	右衛門佐 重 雄
蛋白質・核酸における剰余電荷の移動と分子変形	鈴 木 英 雄
非周期性の問題	松 田 博 嗣
あ と が き	

らせん状高分子の構造

田 所 宏 行 (阪大理)

$[-(\text{CH}_2)_m\text{O}-]_n$ で表わされるポリエーテルを考えると、 $m=1$ はポリオキシメチレン， $m=2$ はポリエチレンオキサイド， $m=3$ はポリオキサシクロブタン， $m=4$ はポリテトラヒドロフレンで、 $m=\infty$ の極限の場合は酸素が無視されてポリエチレンになる。次の表にこれらの高分子の主な物性と構造を示した。

表 一般式 $[-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-]_n$ で表わされるポリエーテル

m	1	2	3	4	∞	
ポリマー	ポリオキシメチレン	ポリエチレン オキサイド	ポリオキサシ クロブタン	ポリテトラ ヒドロフラン	ポリメチレン (ポリエチレン)	
構造式	$(-\text{CH}_2\text{O}-)_n$	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$	$(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$	$(-\text{CH}_2-)_n$	
融点 (°C)	178	66	<30	~35	137	
密度 (g/cc)	X線	1.506	1.234	—	1.18	1.00
	実測	1.40~1.45	1.15~1.26	—	1.06	0.92
溶解性	m-クロロフェノールに80°Cで溶解	室温で水に溶解	エーテル, ベンゼンに溶解, アルコールに不溶	室温で易溶, 水	約100°Cでキシレンに溶解	
硬度	硬	軟	軟	軟	中	
分子構造	らせん 9 ₅	らせん 7 ₂	平面ジグザグ	平面ジグザグ	平面ジグザグ	
	三方 $C_3^2-P3_1$ または $C_3^3-P3_2$ a=4.46 Å c (繊維周期) =17.30 Å 分子鎖1本	単斜 a=8.16 Å b=12.99 Å c (繊維周期) =19.30 Å $\beta=126^\circ 5'$ 分子鎖4本	—	単斜 C_{2h}^6-C2/c a=5.48 Å b=8.73 Å c (繊維周期) =12.10 Å $\beta=134.2^\circ$ 分子鎖2本	斜方 $D_{2h}^{16}-Pnm$ a=7.40 Å b=4.93 Å c (繊維周期) =2.534 Å 分子鎖2本	

ポリオキシチレンは融点や密度が高く、室温においては特殊な溶媒しかなく、また硬度も高いが、次のポリエチレンオキサイドは融点、密度、硬度共に低く、また水に室温で容易に溶け、これら2種のポリマーの性質は著るしく対称的である。ポリオキサシクロブタンやポリテトラヒドロフランは更に低い融点を示し、軟いポリマーである。これらの著るしい性質の相異は CH_2 が1個増すという化学構造の違いだけでは説明が困難で、分子の立体構造や結晶構造を考えるべきものである。我々はこの点に着目し、X線回折と赤外吸収の方法を用い主として結晶領域の構造について研究して来た。その結果によれば、ポリオキシメチレンは繊維周期 17.3 \AA 中に9個の化学構造単位を含み、その間に5巻きしているらせん構造を持つことが判つた¹⁾。また岡村教授らによりテトラオキシメチレン $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$ 単結晶の放射線固相重合により、高度3次元配向のポリオキ× $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$ ×シメチレンのえられることが見出されたが、我々はこの試× $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \end{array}$ ×料の提供を受け、3次元フリーエ合成法を用いて、詳細な構造解析を行つた。その結果、各クリスタリットは右巻きまたは左巻きの一方のみのらせんばかりよりなることが明らかとなつた²⁾。ポリエチレンオキサイドは 19.3 \AA の繊維周期中に7個の構造単位を含み、その間に2巻きしたゆるいらせんで³⁾、ポリテトラヒドロフランは平面ジグザグに近い構造である⁴⁾。

ポリエチレンオキサイドは尿素と結晶性の付加化合物を作り、条件により繊維状試料や直径 mm 程度の六角柱状の単結晶が出来ることが判つた⁵⁾。これについてX線回折および赤外線吸収を用いて研究した結果について述べた。

文 献

- 1) 田所, 安本, 村橋, 仁田, J. Polymer Sci., 44, 266 (1960).
- 2) 田所, 内田, 茶谷. 日化年会 (1965).
- 3) 田所, 茶谷, 吉原, 村橋, Makromol. Chem., 73, 109 (1964).
- 4) 今田, 宮川, 茶谷, 田所, 村橋, Makromol. Chem., 83 113 (1965).
- 5) 田所, 吉原, 茶谷, 村橋, J. Polymer Sci., B2, 363 (1964).