

氏 名	筱 い か だ	英 え い	之 じ
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 369 号		
学位授与の日付	昭 和 46 年 11 月 24 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	Dielectric Properties of the Hydrogen Bonded Liquids (水素結合液体の誘電的性質)		
論文調査委員	(主 査) 教 授 小 泉 直 一 教 授 大 杉 治 郎 教 授 水 渡 英 二		

論 文 内 容 の 要 旨

一般に水素結合液体は分子間水素結合のために通常の極性液体に比べると誘電率が大きく、顕著な誘電緩和現象が観測される。すでに水、アルコール類等の単純な低分子については誘電的性質はかなり詳細に研究されており、これらの低分子の液体は Debye 型の単一緩和時間系であることが知られている。またグリセリン等の低分子多価アルコールは緩和時間分布が非対称な Davidson-cole 型緩和を示すことが知られている。しかし他の多くの水素結合液体については詳細な研究例は少なく、広汎な研究が必要であった。

申請者は水素結合液体の誘電特性と分子構造および液体構造との関連を解明する目的で多価アミン類、ジオール類の誘電率および誘電緩和に関する広汎な実験的研究をおこなった。

主論文第1部はエチレンジアミンオリゴマーに関する研究である。この一連の化合物は水素結合形成基として両末端のアミノ ($-NH_2$) 基およびイミノ ($>NH$) 基をもち、ハイドロキシル ($-OH$) 基のない水素結合液体である。申請者は単量体から四量体までの各オリゴマーを精製し、 $-70 \sim +60^\circ C$, $7.5 Hz \sim 5 MHz$ の温度および周波数域で静的誘電率および誘電緩和を精密に測定した。静的誘電率から Kirkwood の相関因子 g 値およびその温度変化を求めた。 g 値は1より多少大きい程度で、アルコール類の値に比べてずっと小さい。これは OH 基の場合に比し、 NH_2 基および NH 基の分子間水素結合はかなり弱いことを示すと解釈される。これらのオリゴマーは単量体のエチレンジアミンを除き、低温度ではガラス状態となり、顕著な緩和現象が観測された。この緩和を詳細に解析した結果、少なくとも二種類の異なった緩和過程すなわち Cole-Cole 型および Davidson-Cole 型緩和が重なったものであることを明らかにしている。低周波側の緩和は分子の配向緩和であり、高周波側の緩和は分子鎖セグメントの運動に起因するものであると推論している。このようにオリゴマー分子について従来知られなかった液体における多重緩和を見出している。

主論文第2部では OH 基をもつ複雑なジオール類を研究の対象とした。すなわち、2メチル2,4ペンタンジオール、2エチルヘキサジオール、ジプロピレングリコール、チオジグリコールの分子であって、

チオジグリコールを除き、凝固点をもたない低温度でガラス状態をつくる物質である。申請者はこれらの化合物を入念に精製し、7.5Hz~230MHz の極めて広い周波数域で詳細な誘電特性の研究をおこなった。その結果これらのジオール類は誘電率が大きく、主論文第1部のエチレンジアミンオリゴマーに比し、はるかに強い分子間水素結合系であることを認めた。さらに各ジオールの静的誘電率と化学構造との関係を考察した。

また広い温度、周波数範囲にわたる緩和過程の解析の結果、エチレンジアミンオリゴマーの場合と異なり、単純なジオール類で知られている Davidson-Coie 型緩和で正しく表現できることを見出した。このような結果から Davidson-Cole 型緩和は強い分子間水素結合によるガラス状液体構造に共通な緩和形式であると解釈している。さらに緩和時間の温度変化についてはジオール類では Arrhenius 型でない経験式で統一的に表現できることを指摘している。

参考論文その1はエタノールアミン類に関する誘電的研究であり、OH 基および NH₂ 基をもつ3種類の水素結合液体も多重緩和を示すことを明らかにしたものである。

参考論文その2は5種類の N-メチルアルキルアミドの誘電特性に関する研究である。これらの分子はアミド基による鎖状の規則正しい分子間水素結合のため、きわめて高い誘電率を有し、緩和過程は水の場合と同様に単一緩和時間系であることを明らかにした。

参考論文その3はマイクロ波の周波数域で誘電緩和の測定をおこなうさい、計算上有用な複素関数の計算図表である。

論文審査の結果の要旨

水素結合液体においては分子の分極率および双極子モーメントのほかに分子間水素結合による分極が誘電率に大きく寄与する。すでに水、アルコール類等の簡単な低分子については誘電的性質は詳細に研究されており、水素結合のプロトンの挙動が誘電率および誘電緩和現象に支配的に寄与し、これらの低分子の液体は Debye 型の単一緩和時間系であることがよく知られている。またグリセリン等の低分子多価アルコールは緩和時間分布が非対称な Davidson-Cole 型緩和を示すことが知られている。しかし他の多くの水素結合液体の誘電特性に関する詳細な研究は少なく、とくにアミン類については研究例はきわめて少ない。

申請者は水素結合液体の誘電特性と分子構造および液体構造との関係を解明する目的で、多価アミン類、ジオール類の誘電率および誘電緩和に関し広汎な実験的研究をおこなった。

主論文第1部はアミノ (—NH₂) およびイミノ (>NH) 基のみを水素結合形成基としてもつエチレンジアミンオリゴマーに関する研究である。申請者は単量体から四量体までの各オリゴマーを精製し、-70°~+60°C および 7.5Hz~5MHz の温度および周波数域で誘電率および誘電緩和を詳細に測定した。静的誘電率および双極子モーメントから Kirkwood の相関因子 g 値およびその温度変化を求めた。 g 値は比較的小さく、分子間水素結合がヒドロキシル (—OH) 基をもつ分子に比し、はるかに弱いことを明らかにした。これらのオリゴマーは単量体を除き、低温度でガラス状態となり、実験で用いた周波数域で顕著な緩和現象を示した。この緩和を詳細に解析した結果、少なくとも二種類の異なった緩和過程、す

なわち Cole-Cole 型および Davidson-Cole 型緩和が重なったものであることを見出し、低周波側の Cole-Cole 型緩和は分子の配向緩和であり、高周波側の Davidson-Cole 型緩和は分子鎖セグメントの局所的運動に起因するものであると推論した。このようにオリゴマー分子の液体における比較的低い周波数域で現われる多重緩和は新しい知見であり、きわめて興味ある研究成果である。

主論文第 2 部では 2 メチル 2,4 ペンタンジオール, 2 エチルヘキサジオール, ジプロピレングリコール, チオジグリコール等の OH 基をもつ複雑なジオール類を研究の対象とした。これは従来単純なジオールでは Davidson-Cole 型緩和を示すことが知られているが、分子が複雑な場合にも同様な挙動を示すか、あるいは多重緩和を示すかが、研究目的の一つであった。申請者はこれら 4 種類のジオールを入念に精製し、7.5Hz~230MHz の極めて広い周波数域で詳細な誘電特性の研究をおこなった。その結果これらジオール類の静的誘電率は大きく、分子間水素結合はアミン類よりはるかに強いことを認めた。また、各ジオールの誘電率と分子構造との関連を考察した。誘電緩和に関する解析の結果、ポリエチレンジアミンの場合と異なり、単純なジオール類の緩和で見られる Davidson-Cole の表式で正しく表現できることを見出した。この結果から、Davidson-Cole 型緩和は強い分子間力によるガラス状の不規則な液体構造に共通な緩和形式であると解釈している。また緩和時間の温度変化についてはジオール類は Arrhenius 型でない経験式で統一的に表現され、分子運動の誘電的‘凍結温度’が 150K 附近にあることを指摘した。

このような水素結合形成基の種類による緩和形式の相違は申請者の見出した興味ある結果であり、NH₂ 基および NH 基をもつ主論文第 1 部で扱われた弱い水素結合液体では第 2 部のジオール類の場合と異なり、種々の強度の違う水素結合の分極によって緩和時間分布の広い多重緩和系を与えられられる。

参考論文その 1, その 2 はそれぞれエタノールアミン類および N メチルアミド類の誘電特性に関する研究であって、水素結合液体に関するいくつかの新しい知見を得ている。

このように申請者は多種類の水素結合液体について誘電率および誘電緩和現象と分子構造および液体構造との関連を詳細に検討し有意義な研究成果を挙げており、この分野に寄与するところが少なくないと考えられる。したがって主論文、参考論文を通じて豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。