

氏 名	モハメド エルサイド アボウ-ザイド イイエル-ヘフナウイ (Mohamed Elsayd Abou-Zaid El-Hefnawy)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	第 4827 号		
学位授与年月日	平成 18 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者		
学位論文名	Conformations and Intermolecular Interactions of 1-Alkanols and Polyoxyethylene Glycol Monoalkyl Ethers, $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$, in Non-polar Solvents Investigated by Permittivity Measurements at 298.15K and Ab Initio Calculations (1-アルカノールとポリオキシエチレン グリコール モノアルキル エーテル、 $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$ 、の無極性溶媒中における 298.15K での誘電率測定と ab-initio 計算によるコンフォメーションと分子間相互作用の研究)		
論文審査委員	主査 教授 中 島 信 昭	副査 教授 工 位 武 治	
	副査 教授 神 谷 信 夫	副査 助教授 田 中 礼 二	

論 文 内 容 の 要 旨

ポリオキシエチレングリコール モノアルキル エーテル、 $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$; (C_nE_m)は幅広く使用されている非イオン性界面活性剤分子である。この分子は親水基(E_m)と疎水基(C_n)の長さを変えることにより HLB を変えることが出来る。またオイル中では、水の存在下で組織体を形成して水の可溶性を示す。この機能はオキシエチレン鎖および炭化水素鎖のコンフォメーションとそれともなう分子間相互作用によって特徴づけられる。30kHz での誘電率の測定から双極子能率 μ を組成の関数として $\pm 0.002D$ の精密さで測定し、FT-IR 測定と ab-initio 計算から分子のコンフォメーションと、希薄なアルカン溶液中における分子間相互作用について考察した。

オキシエチレン基を持たない $m = 0$ の分子、 $C_nH_{2n+1}OH$ ($n = 1 \sim 10$) については、ab-initio 計算による最適化の結果、炭素鎖長 n の増加に対して μ がジグザグに変化する。この結果から μ は OH のグループモーメントと末端のメチル基のモーメントとの相対性配向によることを明らかにした。メタノールからブタノールまでの回転異性体に対する ab-initio 計算から、熱的平均をとった μ の値は測定値とよく一致した。

C_nE_m のモデル分子として、 $n = 1, 2$ および $m = 1, 2$ の 4 種類の分子について同様の測定と計算を行った。孤立した分子は末端の OH 基がエーテル酸素と分子内水素結合して、親水基がリングを形成することが示唆された。この計算結果は双極子能率の測定結果を非常によく再現した。また分子内と分子間水素結合に対する FT-IR 吸収スペクトルの帰属を明らかにした。 C_nE_1 はアルコールに類似した水素結合による会合を示すが、 C_nE_2 は分子内水素結合によって OH がブロックされるため、会合は van der Waals 力による。

ヘプタン、デカン、ドデカン中で $C_{10}E_m$ ($m = 1 \sim 8$) について同様の測定を行った。無限希釈での μ は溶媒分子の形状により系統的に変化した。会合に対する水素結合の寄与は小さく、van der Waals 力が主体であることが示された。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、ポリオキシエチレングリコール モノアルキル エーテル、 $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_mH$; (C_nE_m) と homomorphic な分子である直鎖アルコール (C_nE_0) の無極性溶媒中でのコンフォメーションと分子間相互作用に関するものである。 C_nE_m は疎水基と親水基のサイズを変えることにより HLB を自由に選ぶことが利点であり、

有用な非イオン性界面活性剤分子として広く応用されている。アルカンを溶媒とした溶液中では水を添加することにより W/O 型逆ミセルを形成して優れた機能性を示すことが知られているが、組織体の構造を理解するためには溶液中における親水基と疎水基のコンフォメーションを解明する事が不可欠である。本研究では精密な体積測定と精密な誘電率測定による双極子能率の決定、FT-IR 測定および *ab initio* 計算を主体とした方法により、孤立分子と会合体のコンフォメーションについて興味深い結果を得ている。分子の双極子能率は 1930 年代から 1960 年頃まで精力的に測定されて、膨大な数の報告が蓄積されているが、測定技術が未熟であったために信頼できるものではなかった。本研究では蒸留により高純度に精製した試料を用いて、連続希釈法により $\pm 0.002D$ の精密さで双極子能率を濃度の関数として測定しており、信頼度が極めて高い。またこれらの測定結果を高精度分子軌道法による計算結果と比較している。

1. C_nE_0 ($n=1\sim 10$) の直鎖アルコールについて、シクロヘキサン、ヘプタン、ドデカン中でのコンフォメーションと分子間相互作用について考察している。アルコールはモル分率が $0\sim 0.003$ の範囲で孤立しており、孤立分子の双極子能率は $n=1\sim 7$ まで系統的に減少した。一方 *ab initio* 計算により最適化した双極子能率は n に対してジグザグの変化を示した。このことからアルコールの双極子能率は OH 基と末端のメチル基の相対的配向が決定づけることを見出している。メタノールからブタノールまでの回転異性体に対する双極子能率の統計的平均値は、実験結果と非常に良い一致を示した。分子の双極子能率に関して、分子軌道法による理論的計算値と実測結果とがコンシステントであることを示したことは初めてである。

2. C_nE_m ($n=1,2$ 及び $m=1,2$) についても同様に、双極子能率の実測結果が分子軌道法計算による結果と非常に良い一致を示している。理論的計算により、 C_nE_1 ($n=1,2$) は親水基が分子内水素結合により 5 員環を形成し、 C_nE_2 ($n=1,2$) は分子内水素結合により 8 員環を形成する事を示唆している。また、OH 伸縮振動による $3600\sim 3100\text{cm}^{-1}$ の FT-IR スペクトルに関して古くから論争があったが、*ab initio* 計算により明確に帰属を解明している。

3. $C_{10}E_m$ ($m=1\sim 8$) について行ったヘプタン、デカン、ドデカン中での双極子能率の測定から、親水基の OH 基が分子内水素結合するために分子間会合は水素結合によるのではなく、むしろ der Waals 力によることを明らかにしている。

以上のように、本論文はオキシエチレン鎖を親水基とする非イオン性界面活性剤分子の溶液内におけるコンフォメーションと分子間相互作用に関する有用な知見を与えたこと、また分子の双極子能率の測定方法と分子軌道法による理論的解釈が互いにコンシステントであることを示し、溶解化学研究の発展に寄与するところが大きく、博士(理学)を授与するに値すると審査した。