

学 位 論 文 題 名

The gas-phase molecular structures of MBBA
and PAA by molecular orbital constrained
electron diffraction

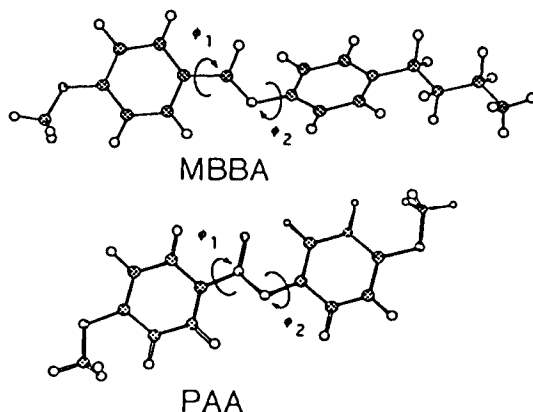
(分子軌道計算と組み合わせた気体電子回折による
MBBA と PAA の分子構造)

学位論文内容の要旨

[序] 液晶性を示す物質(メソゲン)の結晶構造は広く研究されている。液晶相については主に立体配座の研究が行われているが、精密なデータは少ない。孤立状態である気相におけるメソゲンの構造を調べることは、液晶中での分子の構造や配向を研究するうえでも興味深いが、その研究例は皆無と言ってよい。

気体電子回折は気体分子の構造決定に有力な手法であるが、メソゲンについての研究例は報告されていない。これはメソゲンのように原子数が多く、内部回転自由度の多い化合物は電子回折で扱うにとしては複雑であることによるためと考えられる。本研究では気体電子回折によって、メソゲンの気相での安定配座とその分子構造を決定し、立体配座に影響を与える要因について検討した。また電子回折のデータ解析の信頼性を高めるため、振動スペクトルの基準振動解析と安定配座の構造についての理論計算を行った。

研究対象としたメソゲンはMBBA (4-methoxybenzylidene-4'-n-butylaniline) と PAA (bis(4-methoxyphenyl)-1-oxidediazene) である。これらの有機化合物は図に示すように2つの芳香族環が二重結合を持つ中心基でつながれたコア部と、2つの芳香族環のパラ位に置換された、フレキシブルな側鎖から構



成されている。そして芳香族環と中心基をつなぐ単結合の内部回転によって、これらの分子の立体配座は大きく変化する。ここで ϕ_1 、 ϕ_2 は中心基と環の平面間の二面角であり、中心基と環が同一平面のとき 0° とし、時計周りに正とする。

[実験]MBBAとPAAは、室温ではそれぞれ液晶と固体であるが、電子回折の実験をするには蒸気圧が低すぎる。そこでシリコンラバーヒーターを用いた高温ノズルを作製し、MBBAとPAAをそれぞれ約 150°C と 170°C に加熱して回折像を写真乾板に撮影した。加速電圧は約37 kVで、電子線の波長は室温下で撮影した二硫化炭素の回折像より決定した。電子回折の実験は r^3 セクターを使い、2つのカメラ距離でそれぞれ行った。各カメラ距離で撮影した数枚の写真乾板から得られた散乱強度は平均した後、解析に用いた。また両分子のラマンスペクトルも測定した。

[理論計算]似通った原子間距離が多く存在する分子では、これら全ての値を電子回折のデータのみでは独立には決定できない。複数の内部回転自由度を持つ分子では構造解析はさらに難しくなる。このため距離や角度のパラメータの差を求めるため、また安定配座を調べるためにab initio計算を行った。MBBA、PAA分子には多くの安定配座が存在する可能性があり、さらに構造パラメータの数も多く、ab initio計算で全てのパラメータの最適化をするには非常に多くの計算時間を要する。そこで理論計算は以下の様に行った。

(1) MBBA、PAAの関連分子に対するab initio計算

(2) MBBA、PAAに対する半経験的分子軌道計算

ab initio計算は4-21G基底でGaussian 86及びGaussian 92プログラムを使って計算した。ab initio計算で得られた最適化構造は電子回折のデータ解析での構造パラメータの束縛に用いた。半経験的分子軌道計算はプログラムパッケージMOPAC version 6.01を使用した。計算にはAM1とPM3ハミルトニアンを用いた。PAAでは構造最適化した後、振動解析を行い力の定数を計算した。またMBBA、PAAとその関連分子について ϕ_1 、 ϕ_2 を 30° おきに変化させ、ポテンシャル曲面を計算した。

[基準振動解析]電子回折のデータ解析では平均振幅と短縮補正の値が必要である。これらの値を計算するために、基準振動解析により実測の振動スペクトルを再現するような力の定数を求めた。PAAでは、半経験的分子軌道計算から得られた力の定数をスケールリングして、解析に用いた。

[データ解析]電子回折のデータ解析は分子散乱強度に対する最小二乗計算により行

い、平均振幅、短縮補正值は基準振動解析による計算値に固定した。両分子ともまずコア部分のコンホメーションについて知見を得るため ϕ_1 、 ϕ_2 に対する配座解析を行い、存在する可能性のあるモデルを選んだ。そして二面角を最小二乗パラメータに加えた解析によって実験データを再現することが出来た。その際メトキシ基のO-C結合は環と同一平面であると仮定した。またMBBAではブチル基に4つの配座の存在を仮定して解析を行った。各配座の二面角とその存在比はn-butylbenzeneのab initio計算値に固定した。コア部分のコンホメーションは4つの配座で共通であると仮定した。

[結果と考察]電子回折のデータ解析により決定した結合距離、結合角、二面角の数はMBBAとPAAでそれぞれ(5,6,2)、(5,7,2)である。他に各分子について分解の指数を各2決定した。解析の結果、両分子ともコア部分は非平面構造であることが分かった。二面角の値はMBBAでは(ϕ_1 、 ϕ_2) = (-13(15)°、52(7)°) PAAで(8(12)°、15(9)°)となった。カッコ内の数値は標準偏差の3倍の値である。MBBAのコア部分の非平面性は主に中心基であるアゾメチン基と芳香族環の水素原子同士の立体反発によるものと思われる。一方、PAAでは、環と中心基のアゾキシ基の π 電子相互作用が中心であると考えられる。

MBBAの類似分子であるtrans-benzylideneanilineとMBBAの構造データの比較によって、末端置換基がコア部のコンホメーションに及ぼす影響を調べてみた。両分子の二面角 ϕ_1 、 ϕ_2 の値は誤差内で一致しており、本研究ではその影響は認められなかった。

気相と固相でのコンホメーションを比較してみると、MBBAでは二面角の値に違いが見られ、結晶中での分子間力の影響が示された。これに対しPAAでは気相と固相ではコンホメーションに大きな違いはなかった。また半経験的分子軌道計算の結果と比べると、MBBAではAM1法は電子回折の結果と近い結果を与えた。PAAでは、電子回折で決定した構造と計算で得られた構造とでは違いが見られた。

以上、本研究ではMBBAとPAA分子の気相での分子構造を、基準振動解析と分子軌道計算の結果を併用した電子回折法によって決定した。両分子のコア部は非平面構造であることがわかった。そしてこれら分子の立体配座に影響を与える要因、原子間の立体反発や π 電子相互作用について検討した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 中 重 弘
副 査 教 授 佐々木 不可止
副 査 教 授 稲 辺 保
副 査 助教授 井 川 駿 一

学 位 論 文 題 名

The gas-phase molecular structures of MBBA and PAA by molecular orbital constrained electron diffraction

(分子軌道計算と組み合わせた気体電子回折による
MBBA と PAA の分子構造)

4-methoxybenzylidene-4'-n-butyraniline (MBBA, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$) と bis(4-methoxyphenyl)-1-oxidediazene (PAA, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{O})=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$)

は液晶性を示す典型的な化合物である。このように液晶を形成することのできる化合物はメソゲンと呼ばれている。これまでの多くの研究によって、液晶性の発現には分子の形状が重要な役割を果たしていることが明らかにされている。

メソゲンの結晶構造については広く研究されている。しかし、液晶相の場合は主に立体配座についてNMRによる研究が行われているが、精密なデータは少なく、また孤立状態におけるメソゲンの構造データは皆無と言ってよい。申請者は、気体電子回折法を用いてMBBAとPAAの構造決定を行った。いずれも室温では蒸気圧が低すぎるため、申請者は高温ノズルを製作し、それぞれ約150℃と170℃のノズル温度で回折写真を撮影した。

気体電子回折法は簡単な化合物を除けば、気相での分子構造を決定するための唯一の実験手段と言ってよい。しかし、メソゲンのように原子数が多く、類似の原子間隔が多くて内部回転自由度の多い分子の構造を、気体電子回折のみによって決定することはできない。そのため申請者は類似の距離や角度の差をab initio MO計算の差に

固定する方法を採用した (molecular orbital constrained electron diffraction). しかし、MBBA、PAAについては膨大な計算時間を要するため、分子全体についての *ab initio* 計算はできなかった。その代わりに申請者は、MBBA、PAAの関連分子に対して4-21G基底関数による *ab initio* 計算を行い、その結果を用いた。

電子回折のデータ解析では平均振幅と短縮補正の値が必要である。申請者は、これらの値を計算するためにラマンスペクトルを測定し、実測の振動数を再現するように力の定数を決定した。振動の自由度が多いために、これは非常に労力を要する仕事である。

気体電子回折により、独立に決定した結合距離、結合角、二面角の数はMBBAとPAAでそれぞれ(5、6、2)、(5、7、2)である。他に各分子についてインデックス(index of resolution)を2つ決定した。解析の結果、両分子ともコア部分は非平面構造であることが分かった。MBBAのコアの部分が非平面であるのは、主に中心基であるアゾメチン基と芳香族環の水素原子同士の立体反発が、環と中心基の π 電子相互作用に打勝つためと推定される。一方、PAAでは平面からのずれは小さいが、これはアゾキシ基の酸素原子と隣接する水素原子との間の立体反発が、両原子間の静電的な引力によって弱められるためと考えられる。

結晶構造と比較すると、MBBAでは二面角の値に大きな違いが見られた。これは結晶中での分子間力の影響力が大きいことを示すものである。これに対してPAAでは、気相と固相では立体配座に大きな違いはなかった。関連分子との比較においてもいくつか興味ある知見を得ている。

以上、申請者はMBBAとPAAの気相での分子構造を、基準振動計算の結果および関連分子の *ab initio* 計算を併用した気体電子回折によって決定することに成功した。その結果、明らかとなった両分子のコア部分の平面性の違いについて、申請者はその原因を検討した。本論文はメソゲンの分子構造と液晶性との関連までは検討していないが、複雑な構造をもつメソゲンの孤立状態の分子構造を、実験的に初めて精密に決定したことは高く評価される。

参考論文2編はいずれも国外の権威ある学術雑誌に発表されたものである。以上の所見に基づき、審査員一同は申請者が博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと認定した。