

学 位 論 文 題 名

液晶 NMR の解析法および  
液晶関連分子の構造に関する研究

学位論文内容の要旨

分子の精密な構造決定手段としては、気相では電子線回折やマイクロ波分光があり、結晶では X 線回折や中性子線回折が良く知られている。ここに挙げた手法と比較し得るほど高い精度で溶液中の分子構造を決定できる手法としては、液晶を溶媒に用いる NMR (液晶 NMR) がある。しかし、この方法の問題点の一つとして、そのスペクトルは観測スピンの数が増えると、飛躍的に複雑になることが挙げられる。また、この複雑な液晶 NMR スペクトルは、等方溶液のように、理論的あるいは経験的な法則によって、簡単に解析することが出来ない。そのため、普通に解析するには、プロトンで 8 スピン系程度が限界とされてきた。それ以上のスピンの系では 10 スピン系の解析例が 2 つあるが、選択的な重水素化または多量子遷移スペクトルを解析の補助としている。しかし、それらのスペクトル解析で用いられる補助的手法には様々な問題点があり、最良の方法とは言えない。そこで、本研究ではより有効な解析方法を開発することを第一の目的とした。具体的には、スペクトルの積分強度を用いることにより、解析において生じる複数の局所解を減らし、さらに、最適値探索において強力な手法といわれる遺伝アルゴリズムをスペクトル解析に取り入れた。10 スピン系の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを解析した結果、この解析法が従来の手法に代わる有効な方法であることを示した。

代表的なサーモトロピック液晶を構成する分子のコアとして、2 つのフェニル基の間に連結基 (X) が入った構造 (-Ph-X-Ph-) が知られている。この型のコアの連結基 X は、液晶の透明点と関連がある。最近、いくつかの Ph-X-Ph 型のコアのモデル分子について、気相の構造とそのコアの透明点の間に明らかな相関が見出された。液晶中でのコアのモデル分子の構造決定は、ビフェニル (X=なし) と安息香酸フェニル (X=COO) だけである。また、その構造はビフェニルについては気相と結晶中と比較されているが、そのような比較はその 1 分子のみである。本研究ではトラン (X=C≡C) とトランスーアゾベンゼン (X=NN) について上に述べた解析法を応用した。それにより、ビフェニルと安息香酸フェニルを加えた 4 つの液晶分子のコアのモデル分子について、相による分子構造の違いを比較することを第二の目的とした。その結果、4 分子とも 2 つのベンゼン環が垂直になったときの回転障壁が気相と比べると高いことを見出した。一方、液晶中の古典力学における配座の存在確率は気相と同じように広く分布しているが、その分布の幅は気相よりも狭いことがわかった。

本論文は 7 章から構成されている。

第 1 章では、液晶 NMR の特徴と、その問題点を提示した後、本研究の第一の目的で

ある解析法について述べた。さらに、液晶分子のコアの構造と液晶の透明点の関係について述べた後、第二の目的であるコアのモデル分子であるトランとトランスーアゾベンゼンについての液晶中での構造決定と、その意義について述べた。

第2章では、まず、内部回転の自由度を持つ分子の構造解析における、内部回転と配向ポテンシャルの取り扱いについて記述した。次に、最適値探索のための遺伝アルゴリズムの方法と理論的背景について概説した。

第3章では、まず、従来の液晶 NMR スペクトルの解析法についての特徴及び問題点をまとめた。次に、本研究で用いた積分曲線を使った解析法では、スペクトルの強度を用いた方法よりも局所解の数が減ることを示した。さらに、積分曲線を使った最小自乗法の問題点を説明し、ビフェニルの合成スペクトルに対するシミュレーションで、遺伝アルゴリズムの有効性を示した。

第4章では、液晶分子のコアのモデル分子であり、プロトンの 10 スピン系であるトランの分子構造の決定について記述した。まず、ネマチック液晶 ZLI 1132 を溶媒とし、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを 300 K で測定した。そのスペクトルを積分強度と遺伝アルゴリズムを用いて自動解析を行った。自動解析の結果では最終的な解までは到達しなかったが、その結果を初期値として、さらに解析を進めた。それにより、トランのベンゼン環の構造と内部回転ポテンシャル及び配向パラメータを決定した。その際、配向パラメータの内部回転依存性を考慮した解析を行った。トランはネマチック液晶中で平面構造が安定配座であるが、その内部回転のポテンシャル障壁は  $0.85 \text{ kcal mol}^{-1}$  と低く、内部回転角に対する配座の古典的存在確率は広く分布していることが分かった。広く分布している点は気相と同様であるが、回転障壁の大きさは気相の約 1.5 倍であり、その差は有意である。

第5章では、トランスーアゾベンゼンの分子構造の決定について記述した。トランと同条件で、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを測定した。そのスペクトルをトランと同様に、積分強度と遺伝アルゴリズムを用いて自動解析を行った。その結果を初期値として解析を進め、トランスーアゾベンゼンについて、ベンゼン環の構造と内部回転ポテンシャル及び、配向パラメータを決定した。ただし、トランスーアゾベンゼンには内部回転が 2 つあるので、それらを独立にとり扱った。トランスーアゾベンゼンはネマチック液晶中で平面構造が安定であり、古典力学的配座の確率分布は平面形に局所化している。構造は気相や結晶中の結果と一致するが、 $\text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C}$  平面とフェニル基が垂直になる時の回転障壁の大きさは気相の約 3 倍であった。

第6章では、遺伝アルゴリズムを用いた解析法の評価を行い、4 つの液晶コアのモデル分子について液晶中の分子構造と気相及び結晶中の構造を比較した。遺伝アルゴリズムによる最適値探索は成功していたが、実験的な問題のため、最適解を得られなかったことを示した。その原因としては、液晶 NMR のスペクトルでは、液晶溶媒の吸収がベースラインとして重なっており、その差し引きに任意性があることが大きいということを指摘した。その対策法としてスペクトルを分割する方法を提案した。従来の実験的にスペクトルを単純化する方法と比較すると、自動解析で得られた値は、このような問題があるにもかかわらず、実験的な方法による初期値の見積もりと遜色なかった。4 つの液晶コアのモデル分子について液晶中の構造を、気相と比較すると、いずれも  $90^\circ$  の回転障壁が気相に比べて高いことがわかった。一方、配座の存在確率は気相と同じように広く分布していることがわかった。

第7章では、本研究のまとめを行った。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 小 中 重 弘

副 査 教 授 稲 辺 保

副 査 教 授 井 川 駿 一

副 査 教 授 田 中 皓

## 学 位 論 文 題 名

### 液晶 NMR の解析法および

### 液晶関連分子の構造に関する研究

液晶を溶媒に用いるとNMRにより溶質分子の構造や配向を研究することができる。この方法は液晶NMR法と呼ばれ、スピンの1以上の核種にも適用されるが、特にスピンの1/2の核の場合には、核間の直接相互作用が観測され、これより核間距離を1000分の1 Å、角度を0.1°の桁の精度で決定できる。これはマイクロ波分光、気体電子回折、結晶X線回折などの精度に匹敵する。液晶は非等方溶媒であるが、等方溶液ではこのような精密な構造決定の手段は知られていないので、液晶NMRは分子構造に対する溶媒効果を知る上で重要な実験手段である。

一般に液晶NMRでは、スピンの1/2の核の数が増すにつれて吸収線の数が著しく増し、スペクトルが複雑になる。しかし、スペクトルを帰属する際に等方NMRや他の分光法のように、経験則や理論的方法を用いることができず、スピンの数が増すと、スペクトル解析は極めて困難になる。

通常、スペクトル解析ができる限界は8スピン程度とされている。これまでスピンの数が10を超える分子の解析例はないが、10スピン系でもスペクトル解析に成功したのはBurnellのグループによるビフェニルとEmsleyらによる安息香酸フェニルの2例のみである。その際、それぞれ選択的重水素化と多量子遷移の方法でスペクトルを単純化し、スペクトル定数の初期値を得ている。しかし両者とも、様々な問題点があつて多大な労力と時間を必要とするために、最良の方法とは言えない。

本論文ではより有効なスペクトル解析方法の開発に関する研究を第一の目的としている。第二の目的は、その方法を用いて10スピン系のトランとトランスー

アゾベンゼンの構造決定をし、ビフェニルと安息香酸フェニルの構造と合わせて、4種類の液晶分子のコアのモデル分子の相による構造の違いを明らかにすることである。多くのサーモトロピック液晶の構成分子のコアは2つのフェニル基と連結基(X)からなり(-Ph-X-Ph-)と表される。上の4分子はPh-X-Ph型のモデル分子である。

以前にスペクトル強度に対する最小自乗法計算により、スペクトル定数の初期値を求める方法が発表されたが、局所解が多く存在するためにその後用いられていない。本研究ではこの自動解析法の欠点を除くために、まず、スペクトル強度の代わりに積分強度を用いると、局所解の数が減少することを実例で示し、さらに、その理由も理論的に説明した。

6スピン系でもエタノールの場合にはスペクトルの帰属は難しいが、上の方法を用いると容易に帰属することができた。しかし、スピン数が増えると、この方法でも局所解がいくつも現れるため、満足できる解は得られなかった。そこで本研究では最適値探索において有力な手法と言われている遺伝アルゴリズムを最小自乗法の代わりに採用して、積分強度を解析することにより、スペクトル定数の初期値を容易にかつ精度良く見積もることに成功した。

次に、これを10スピン系のトランとトランスアゾベンゼンに適用して、その構造と内部回転ポテンシャルを決定した。過去に研究されているビフェニルと安息香酸フェニルを含めた4つの液晶分子のコアのモデル分子の構造と内部回転ポテンシャルを気相中の測定結果と比較した。いずれも気相と液晶溶媒中で構造は誤差内で一致したが、回転障壁は液晶溶媒中では気相よりも高いことが見い出された。これは液晶相中の液晶分子のコアの構造を考える上で他では得られない貴重で興味深い知見である。

以上、申請者は液晶NMRスペクトルの強力な解析法の開発に成功した。このことは液晶のコアのモデル分子の構造と回転障壁の決定と合わせて高く評価される。

業績論文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。