

学 位 論 文 題 名

安息香酸メチルの分子構造と液晶中の配向

学位論文内容の要旨

気体電子回折により孤立分子の構造を精確に決定することができるが、最近この実験手段により、数種類のカルボン酸エステル ($R\text{-COO-R'}$) の分子構造の研究が行われ、置換基 R および R' によって、 COO 部分の構造が著しく変化することが見いだされた。これは、 R および R' の誘起効果や共役効果によるものと考えられている。そこで、本研究では、気体電子回折法によって安息香酸メチル (MB) の分子構造を決定し、これまで決定されたエステル化合物の構造との比較を行うことで、 COO 部分の構造変化について考察した。

液晶を溶媒とする NMR (液晶 NMR) では液晶中での分子構造を気体電子回折と同程度の精度で決定することができる。したがって、気体電子回折と液晶 NMR で得られた分子構造と比較することにより、分子構造に対する分子間相互作用の影響を調べることができる。本研究では MB の分子構造を液晶 NMR によって決定し、気相の構造と比較することで、液晶溶媒が分子構造に与える影響を検討した。

MB のように内部回転子をもつ分子では、配向パラメーターは内部回転に独立ではなく、その取扱いには一般に平均場理論 (分子場理論) が用いられる。平均場理論では分子間ポテンシャルは原子間距離にあらわには依存せず、見方によっては大胆な近似と言える。この近似の妥当性を調べることは液晶 NMR 法で分子構造を決定する上で、重要な検討課題である。

液晶の性質を液晶を形成する分子の構造から理解することは興味深いことである。最近、いくつかの Ph-X-Ph 型のコアモデル分子について、その気相における分子構造とコアの透明点の大小への寄与との関係が調べられた。また、Luckhurst らにより液晶相においても液晶分子の構造と透明点との関係を理論的に理解しようとする試みが行われている。そのような場合、液晶分子間の相互作用は平均場理論により近似的に取扱われている。このような点でも、平均場理論の検討は重要である。この近似の妥当性を検討するための直接的な方法は、平均場理論で得られる配向分布関数や配向ポテンシャルを、他の方法で求められたものと比較することである。しかし、これらを実験的に求めることは現在のところ不可能と考えられる。そこで本研究では、分子動力学計算によって平均場理論の検討を行った。

本論文は 8 章から構成されている。

第 1 章では、エステル化合物の分子構造に関するこれまでの研究について記し、MB の気相と液晶中での分子構造決定の意義について述べた。次に、平均場理論の

検討の必要性和その方法について述べた。

第2章では、平均場理論の概要を記述した。

第3章では、液晶NMRスペクトルの解析で用いられる理論、特に内部回転子を持つ分子の解析方法について記述した。

第4章では、分子動力学計算の一般的な方法について記述した。

第5章では、気体電子回折によるMBの分子構造の決定について記述した。(O=)C-O距離は、MBのフェニル基がメチル基になった酢酸メチルの場合に比べて0.015 Åだけ短い。これはフェニル基とCOOとの共役のためと考えられる。MBのフェニル基がピリジニル基になったピコリン酸メチル(MP)、ニコチン酸メチル(MN)、イソニコチン酸メチル(MI)と比べると、MBのPh-C距離はMNの場合と誤差内で一致し、MPとMIの場合より約0.014 Åだけ短い。MPとMIのR-C距離がMNのものよりも長い原因は、窒素原子による共鳴限界構造の不安定化であると考えられている。MBのPh-C距離はこの考え方と矛盾しないことがわかった。

第6章では、液晶NMRによるMBの液晶中での構造の決定について記述した。ネマチック液晶ZLI 1167を溶媒とし、¹H-NMRスペクトルおよび¹³C-NMRスペクトルを測定した。これらのスペクトルの解析により、MBのZLI 1167中での構造を決定した。得られた構造は、気体電子回折によって決定されたMBの分子構造と誤差内で一致した。実験誤差を考慮すると、ZLI 1167が分子構造に及ぼす影響は小さいと言える。

第7章では、分子動力学計算による平均場理論の検討について記述した。分子動力学計算では分子内および分子間ポテンシャルを近似的な式で表すので、計算の信頼性を評価するには実験データと比較するのが最もよい。液晶相の場合、その性質を表す代表的な物理量は配向パラメーターである。液晶NMR法により、液晶中の溶質分子の配向パラメーターを高い精度で決定することができるので、配向パラメーターの実測値との比較により、分子動力学計算を評価することができる。

液晶NMR法でよく用いられる液晶ZLI 1167は混合液晶である。これは液晶CCH5 (*trans,trans*-4'-pentylbicyclohexyl-4-carbonitrile)のペンチル基がそれぞれプロピル基、ヘプチル基に置き変わったCCH3、CCH7とCCH5との混合物である。本研究では溶媒にCCH5、溶質にはMBを用いて、MB-CCH5混合系の分子動力学計算と¹H-NMRスペクトルの測定を行った。配向パラメーターの計算値と実験値とはよい一致を示したので、本研究の分子動力学計算はこの混合系の実際の状態をよく再現していると考えられる。そこで、分子動力学計算よりMBの配向分布関数を計算した。また、平均場理論に基づき配向パラメーターの実測値を用いて配向分布関数を計算した。両者はほぼ一致したので、本研究の分子動力学計算は、平均場理論がよい近似になっていることを示すものと考えられる。

第8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	井 川 駿 一
副 査	教 授	田 中 皓
副 査	教 授	武 田 定

学 位 論 文 題 名

安息香酸メチルの分子構造と液晶中の配向

安息香酸メチルは基本的な芳香族エステルであるが、結晶データも含めて分子構造の実験データは報告されていない。気体電子回折では自由分子の結合距離を $0.001 \text{ \AA}$ 、角度を 0.1° の桁の精度で決定することができる。またネマチック液晶を溶媒とするNMR（液晶NMR）でも、溶質分子の構造を同程度の精度で測定することができる。本論文の第一の目的はこれらの実験法により、この分子の構造を決定し、液晶溶媒による構造の歪を明らかにすることである。

申請者はまず気体電子回折により安息香酸メチルの分子構造を決定し、関連分子の構造と比較し、特にメトキシカルボニル基のCOO部分の構造の違いとその原因を明らかにした。次に液晶ZLI 1167を溶媒としてNMRにより安息香酸メチルの構造を精密に決定した。気体分子の構造と比較して有意な差がないことと実験精度とを考慮して、液晶溶媒による分子構造の歪は小さいことが結論された。

一般に、内部回転子をもつ分子の構造を液晶NMRにより求める際には平均場近似に基づく配向ポテンシャルを用いる。即ち、溶質分子を配向させるポテンシャルは溶質分子に対する液晶の配向ベクトルの向きのみの関数であると仮定し、ポテンシャルを球面調和関数の2次の項で表わし、その係数を液晶NMRで得られる配向度と矛盾しないように決定する。申請者はこのような配向ポテンシャルの信頼性に疑問を持ったが、実験により直接検討することはできない。そのため、この問題を分子動力学(MD)計算で検討することを本論文の第二の目的とした。

MDは広く用いられている計算手法であり、ネマチック相の液晶についても適用されている。しかし、液晶分子には多くの原子と内部回転自由度があるために、過去の研究では液晶分子を楕円体状の1個の粒子とみなしているものが大部分である。これは実在の液晶分子とはかけ離れたモデルであるが、ネマチック液晶に

ついて構成分子の構造と分子内運動とを考慮したMD計算は数例報告されているのみである。報告例が少ないのはネマチック相の平衡状態の実現がMDのパラメータの選定や初期配置の設定に依存し、多くの試行錯誤を要し困難なためである。

ネマチック液晶を溶媒としてベンゼンを溶質とした系についてのMD計算が1例報告されている。ベンゼンはその対称性により独立な配向度は1個であるため、平均場近似の妥当性について詳しい検討はされていない。それに対して安息香酸メチルの場合には対称性が低く独立な配向度は3個であり、平均場近似の検討にはより適当である。

本論文では混合液晶ZLI 1167の1成分である液晶CCH5と安息香酸メチルの混合系についてMD計算を実行し、平衡状態のネマチック相を実現させることに成功した。その際、液晶分子の構成単位を原子とし、微小振動と内部回転運動を考慮した。一方、MD計算と同じ実験条件でCCH5中の安息香酸メチルの配向度を $^1\text{H-NMR}$ により測定した。MD計算が平衡状態に達した後の安息香酸メチルの独立な3個の配向度の計算値はいずれも実験値とよく一致した。また液晶溶媒CCH5の分子の配向度の計算値も文献の実験値と比べて妥当である。このことは申請者のMD計算がこの系の配向状態をよく再現していることを示している。

次に、MD計算による液晶CCH5中の安息香酸メチルの配向分布関数を求めた。一方、配向度の実測値を用いて平均場近似による配向ポテンシャルの係数を決定し、それから配向分布関数を計算した。その結果、両者はほぼ一致した。このように、申請者はMD計算により平均場近似の妥当性を検討することに成功し、得られた結論は液晶NMRのみでなく、液晶の物性理論にとっても重要である。

以上、MD計算による平均場近似の妥当性の検討は安息香酸メチルの分子構造に関する研究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。