

氏 名	江 見 圭 司
学位(専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学位記番号	人 博 第 46 号
学位授与の日付	平成 10 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科人間・環境学専攻
学位論文題目	Microscopic Environmental Studies on Solute-solvent Interaction by Using Pulsed ESR and CW-ESR パルスESRおよびCW-ESR分光法を用いた溶質-溶媒間相互作用の微環境論 (主査)
論文調査委員	教授 山内 淳 教授 堀 智孝 助教授 田村 類

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は電子スピンをもつ分子をプローブとして電子スピン共鳴 (ESR) 分光法を使用した溶液化学の本質に迫ろうとする研究である。溶液化学の基本的問題として溶質-溶媒間相互作用の研究が重要であり、そこでは溶液中の溶質分子の回転運動を追求する方法が採られている。特に無限希釈溶液中での溶質の回転運動については、長距離相関的なつまり巨視的な流体力学モデルで説明することがある程度は可能であるといわれていたが、近年はもっと短距離相関的なつまり微視的な溶質-溶媒間相互作用の影響を考慮する必要があることが指摘されている。そのような溶質-溶媒間相互作用を把握するためには溶媒和構造を推定することにとどまらず、その静的構造を実測し、さらにその動的挙動を把握することが期待されている。本研究では、まず連続波照射ESR分光法 (CW-ESR分光法) によってニトロキシドラジカル、バナジル錯体、バナジリイオンの回転運動について、その相関時間の溶媒効果及び温度依存性を明らかにした。続いてパルスESR分光法によって電子スピンエコー包絡線型変調 (ESEEM) を観測して、主として極大極小比解析法 (ratio analysis) に基づいて解析し、溶媒和構造を明らかにした。

回転運動の特徴を表す回転相関時間のCW-ESR分光法による実験では溶媒を変え、温度依存性を追求している。一方、ESEEM測定では異なった部位が重水素化された二種類のメタノール、重水、 ^{14}N を含むアセトニトリル、 ^{35}Cl および ^{37}Cl を含む溶媒を用いて、これらの溶媒中の核スピンからの影響を明らかにした。ESEEMスペクトルの解析のための数値計算においては、電子スピンの配位している着目核の平均原子数、平均距離、着目核と電子スピンとの超微細結合定数をパラメーターとして、これらの知見を各実験系で決定してその溶媒和構造を議論するという方法をとった。

この論文は序論と結論以外は六章から構成される。第一章において古典的物理学方程式を概観し、回転の拡散方程式、Stokes-Einstein-Debye則、CW-ESRによる回転相関時間測定法を記述している。その上、従来の研究方法を検討してどこを正しいと仮定し、本研究ではどこを修正したかを記述している。第二章ではESEEM理論やその実験原理を詳述し、本論文での研究の基礎となる理論式をまとめている。CW-ESR分光法およびパルスESR分光法の実験装置それ自体については市販製品を用いているため本論文では詳しくは言及していない。

第三章ではESEEMスペクトルの数値計算について議論し、この研究でのシミュレーション解析法を明らかにしている。ESEEMスペクトルの数値計算には角度依存性の部分を平均積分する操作が付随し、その計算は従来の計算機では容易ではないのでいろいろな近似式が考案されてきたという現状にある。近年の計算機の高性能化は計算速度を大幅に引き上げたため、従来から適用されてきた近似式よりも根源的なMimsの式を直接的に用いた方が精確であるとの立場に立ち、Dikanov & Tsvetkovの著書を基本にして本論文で使用した計算方法をまとめている。Mimsの式から出発し、ESEEMスペクトル決定の三大要素、つまり平均距離、等方的超微細結合定数、平均配位数の変化によるスペクトル変化を具体的に例示した。極

大極小比解析法 (ratio analysis) に関しても、その解析及び議論を第三章で記述している。

第四章から第六章は個々のスピンプローブの研究について研究成果をまとめている。ニトロキシドラジカルの一つとして TEMPOL (第四章)、錯体の一つとしてバナジルアセチルアセトナト (第五章)、イオン系は硫酸バナジル (第六章) を取り上げた。いずれの章においてもはじめに回転相関時間の研究を行い溶媒和構造を推定する方法を採り、そのあとに ESEEM による実験で溶媒和構造を確認している。ニトロキシドラジカルは水、メタノール、アセトニトリル、四塩化炭素の順に溶質-溶媒間相互作用が弱くなり、ESEEM測定からもそれを支持する溶媒和構造が観測された。また、バナジル錯体では水、アセトニトリル、クロロホルム、メタノール、トルエンの順に溶質-溶媒間相互作用が弱くなり ESEEM測定から 1~2 分子程度の溶媒和であると結論された。特にバナジリイオンでは溶媒分子の配位が大きく影響し、水、メタノールなどの配位した分子の回転相関時間と ESEEM スペクトルの解析結果が関連していることを明らかにした。

結論として、水やメタノールのようなプロトン性溶媒については溶媒和構造は溶質分子の回転運動とパルス ESR 分光法での解析により、ほぼ完全に明らかにできた。四極子の大きい窒素核や塩素核を含む溶媒での溶媒和構造は完全には明らかになっていないが、今後スペクトルの数値計算の発展が期待できるとしている。

論文審査の結果の要旨

近年の溶液論においては従来の巨視的立場からの物理化学解釈が見直されてきており、分子の動的な挙動に関する研究、いわゆる溶液のダイナミクスに注目が集まっている。溶液のダイナミクスには溶質あるいは溶媒の並進運動と回転運動がある。従って、溶媒中における溶質の状態、溶質の並進あるいは回転運動の状態、溶質-溶媒間相互作用などの研究が興味を中心となっており、微視的立場からの解明が期待されている。特に溶液中の溶質分子の回転運動は巨視的な溶媒粘性だけでは説明できず、溶質分子近傍の溶媒分子が重要な役割を演じていることは従来からも指摘されていた。

一般に、分子の回転などのダイナミクスの研究における溶質-溶媒間相互作用を調べるには希薄溶液の研究が最善である。ここにおいては溶質-溶質間相互作用を無視することができるからである。溶質の濃度を順次変化させていき、観測物理量の外挿値として無限希釈値を求めるのではなく、十分希薄な極限で直接観測することのできる研究方法が望まれる。この意味において無限希釈付近においても十分測定可能な高感度 ESR 分光法を用いたことは大なる成果となって現れており、厳密な議論を引き出すことに成功した。高感度 ESR 分光法を生かすため、溶質には電子スピンを有する常磁性種を三種類取り上げているが、これは物理化学研究手法としてはプローブ法の一種とも解することができる。さらに用いた溶質分子は、中性分子としての有機ラジカル、遷移金属錯体そして溶媒の配位が強い系として遷移金属イオンと多種にわたって調べ、それぞれにおいて回転運動とその溶媒和構造は相互に関連していると結論している。

申請者はまず巨視的な流体力学モデルで分子の回転運動の解釈をし、その限界を明らかにするという立場をとっている。その議論の過程で申請者は動的な溶質-溶媒間相互作用定数というパラメーターを導入した。このパラメーターは溶質-溶媒間相互作用の大きさを表すものであり、溶質の回転運動から得られた重要な微視的観点であると評価される。次にその意味するところを説明するために従来は想像あるいは推定にすぎなかった溶媒和構造をパルス ESR 分光法を適用し実際に決定している。このように溶質分子近傍の溶媒分子を直接観測し溶媒和構造を直接的に求めたことは大いに評価できる。また、分光学的立場から言うと、パルス ESR 分光法はそのデータ解析方法がまだ完全には確立されておらず、測定装置の普及した割にはあまり盛んではない。そこで申請者はデータ解析方法にも綿密な検討を加えている。まずは基本式である Mims の式の数値平均操作を直接的な加算によって実行した。このことにより、Tsvetkov や Kevan の提唱した極大極小比解析法 (ratio analysis) の精度を格段に上げることに成功し、実験結果の解析に資する結果となっている。

申請者の行った研究から溶媒和構造について次のような知見が得られた。メタノールの溶媒和は溶質分子に対してメチル基を外側に水酸基を内側に向ける場合と、メチル基を内側に水酸基を外側に向ける場合があることが見い出された。この違いはメタノール溶媒同士の相互作用とメタノール-溶質間相互作用の強さに基づく結論した。アセトニトリルの溶媒和力は一般的には小さいが、調べた系の中では遷移金属錯体にはかなり強く配位することが結論されている。これはアセトニトリル溶媒のシアノ基部分が遷移金属イオンの配位に影響していることを示唆するものと解釈される。四塩化炭素やクロロホルムは溶媒和する力は小さい。水は水酸基を二つ持ち、水素結合を二方向以上に形成する能力があるため水-水間相互作用

は強く水素結合ネットワークを作り易い。これに加えて、水-溶質間相互作用も強く、溶質固有の性質（親水性部分あるいは疎水性部分を持つかどうか）もからむので、水溶液系では多様性があることを明らかにしている。それにもかかわらず、対象としてのプローブ系においてはCW-ESRからの分子の回転相関時間とパルスESR分光法からの溶媒和構造の結果は相関しており、個々の分子への水分子の配位構造を明らかにすることができた。

以上のように申請者はESR分光法の最新の手法を用いて溶液中での分子の挙動を巨視的な立場ではなく微視的な環境といった観点から研究し、溶媒和した溶質の構造を明らかにするとともに、その回転ダイナミクスの微視的意味づけを行った。このことは分子・生命環境論講座分子環境論分野の研究として高く評価されるとともに、溶液化学あるいは液体論の研究に大きな影響を与えるものと期待される。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成10年3月10日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。