

氏 名	え 江 頭 和 宏
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2313 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 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	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	Structural Characterization of Solvated 9-Cyanoanthracene Clusters by Rotational Coherence Spectroscopy (回転コヒーレンス分光法による9-シアノアントラセンの溶媒和型クラスターの構造に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 助教授 大 島 康 裕 教 授 梶 本 興 亜 教 授 加 藤 重 樹

論 文 内 容 の 要 旨

有限個の分子が微弱な分子間力で結合した「気相クラスター」は、分子集団の挙動を理解する上でのモデルとして広範な研究の対象とされてきている。これらの研究においては、分子間相互作用による構成分子の微視的状态変化を議論する上で、相対的な距離や配向を明確に規定することが重要である。従来、比較的小さな分子から構成される系については、周波数領域における高分解能分光法によって構造に関して詳細な情報が蓄積されている。また、近年、光源の発展にともなって振動分光が活発に適用されるようになり、特にプロトン性溶媒分子の関与する系では分子軌道計算と併用することによって多くの分子から構成されるクラスターまで構造が決定されつつある。しかし、芳香族のような比較的大きな分子を含む場合は、非プロトン性溶媒分子とのクラスターについては大多数の構造が実験的に未確定であるのが現状であった。

本申請論文では、極性官能基を有するアントラセン誘導体である9-シアノアントラセン(CNA)を溶質とし、溶媒としては希ガスやプロトン性溶媒、極性および無極性の非プロトン性溶媒といった化学的性質が互いに大きく異なる分子を取り上げ、それらから構成されるクラスターの構造を比較することで溶質-溶媒間相互作用を系統的に研究している。実験的手法としては、クラスターが空間中で自由回転する周期を高速時間分解分光によって直接測定する回転コヒーレンス分光(Rotational Coherence Spectroscopy; RCS)を採用している。RCSでは、系の慣性モーメントを決定して構造に関する情報を得るためクラスターの結合形態によらず、大きな分子を含む系でも回転周期が長くなるだけで大きな不都合にならないという利点がある。新たに立ち上げた高速レーザーシステムを用いた蛍光検出によるポンプ-プローブタイプのRCS測定によって、以下のような結果を得ている。

まず、希ガスを溶媒とするケースとして、 $\text{CNA}-(\text{Ar})_n (n=1-3)$ の構造を決定した。特に興味をもたれるのは $n=2$ のケースで、芳香族分子の両面に希ガスが存在する(1+1)タイプと片側だけある(2+0)タイプが可能な配置として考えられるが、RCS測定の結果から前者であることが明らかになった。類似の系であるアントラセンのクラスターでは(2+0)タイプであることが知られており、両者の相違は、芳香族分子の対称性が低下して分子内に極性が生じる場合は、希ガスと極性部との相互作用による安定化が希ガス同士の相互作用による効果を凌駕することを示す。 $n=1$ および3は(1+0)、(2+1)タイプで、希ガスとCNA面との距離は各クラスターでほぼ一定であった。

次に、プロトン性溶媒の代表として水分子をとりあげ、CNAとの1:1クラスターについてRCS測定を行った。この場合、 H_2O と D_2O に関する2つの同位体種の回転定数をもとに構造の決定を行い、水分子はCNA平面内に存在してシアノ基の横方向から水素結合すること、CNAの1位の水素と水の酸素との間にも $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 型の水素結合が生じていることが明らかになった。非プロトン性溶媒とのクラスターとしては、二酸化炭素、アセトニトリル、フルオロホルムとCNAとが1:1で結合したものについてRCS測定を行い、各溶媒分子は水の場合同様にシアノ基の横側に配位していることを明らかにした。以上の結果は、溶媒分子において電荷分布の偏りが大きい場合は、プロトン性であるか否かに関わらずクラスターの最安定構造はいずれも類似しており、溶媒分子中で正・負の電荷を帯びた部分がそれぞれ、シアノ基もしくは芳香環のC

—H 結合と相互作用することを示している。溶媒の配向は、極性が大きい部位であるシアノ基との相互作用に関しては最適ではなく、それによる安定化をある程度犠牲にしてまで2つの部位で相互作用することから、C—H 結合の関与する水素結合の寄与が重要であることがわかる。

論文審査の結果の要旨

有限個の分子が微弱な分子間力で結合した「気相クラスター」は、分子集団の挙動を理解する上でのモデルとして広範な研究の対象とされてきている。特に、構成分子の反応性や状態変化を議論するには、幾何的構造を明確に規定することが重要である。本申請論文は、極性官能基を有するアントラセン誘導体である9-シアノアントラセン(CNA)を溶質とし、溶媒としては希ガスやプロトン性溶媒、極性および無極性の非プロトン性溶媒といった化学的性質が互いに大きく異なる分子を取り上げ、それらから構成されるクラスターの構造を比較することで溶質-溶媒間相互作用を系統的に研究したものである。

従来、比較的小さな分子から構成されるクラスターについては、周波数領域における高分解能分光法によって構造に関して詳細な情報が蓄積されている。また、近年、振動分光が活発に適用されるようになり、特にプロトン性溶媒が関与する系では多くの分子から構成される場合でも構造が決定されつつある。しかし、芳香族のような比較的大きな分子を含む場合、非プロトン性溶媒とのクラスターについては大多数の構造が未確定であるのが現状であった。本申請論文は、回転コヒーレンス分光を適用することにより、多様な溶媒の関与する一連のクラスターについて構造を決定したものであり、特に、非プロトン性溶媒-芳香族分子について明確な実験的情報を提供したという意義は大きい。

具体的な成果としては、まず、希ガスを溶媒とするケースとしてCNA-(Ar)_n($n=1-3$)の構造を決定し、 $n=2$ では、芳香族分子の両面に希ガスが存在する(1+1)タイプの配置であることを明らかにしている。類似の系であるアントラセンのクラスターでは片側だけに希ガスが存在する(2+0)のタイプであることが知られており、両者の相違は、芳香族分子の対称性が低下して分子内に極性が生じる場合、希ガスと極性部分の相互作用による安定化が希ガス同士の相互作用よりも大きいことを示すものといえる。ただし、これらのエネルギー関係は微妙で、分散力や誘起効果ばかりでなく3体相互作用も考慮する必要があることを、モデルポテンシャルを用いた計算から指摘している。

次に、本申請論文ではプロトン性溶媒の代表として水を取りあげ、CNA との1:1 クラスターについて構造の決定を行い、水分子はCNA 平面内に存在してシアノ基の横方向から水素結合することを明らかにしている。また、非プロトン性溶媒とのクラスターとして二酸化炭素、アセトニトリル、フルオロホルムが1:1 で結合したものについて測定を行い、各溶媒分子は水の場合同様にシアノ基の横側に配位していることも明らかにした。以上の結果は、溶媒分子において電荷分布の偏りが大きい場合は、プロトン性であるか否かに関わらずクラスターの最安定構造はいずれも類似することを確定し、極性が大きい官能基との静電相互作用ばかりでなく、芳香環のC—H 結合が関与する水素結合も構造決定因子として重要であることを実験的に証明したものである。

以上、本申請論文は、さまざまなタイプの溶媒分子を含む気相クラスターの構造に関する実験的研究から芳香族分子の微視的溶媒和構造を決定する要因を明らかにしたものであり、その業績は高く評価される。よって、博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認められた。

なお、主論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連する研究分野について諮問した結果、合格と判定した。