

氏名(本籍)	に へい たか あき 仁 平 貴 明 (栃 木 県)
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	博 甲 第 2578 号
学位授与年月日	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
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Hydrogen Transfer in Hydrogen Bonded Systems Studied by $^{35}\text{Cl}$ NQR ( $^{35}\text{Cl}$ 核四極共鳴(NQR)による水素結合系における水素の運動の研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 池田 龍 一
副査	筑波大学教授 理学博士 菊池 修
副査	筑波大学教授 理学博士 岡本 健 一
副査	筑波大学教授 理学博士 新井 達 郎

### 論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、固体中の有機分子間の水素結合において、水素原子が熱励起によって2つの安定構造間を移動する減少を検出する新しい高感度の分光法として、これまでに研究例がない核四極共鳴(NQR)法が有効であることを見出し、この方法を用いて、従来の方法では検出が困難な水素結合中の水素原子の協同的運動の検出に成功し、水素移動の運動モードと動的過程を論じたものである。

まず著者は、固体中で水素結合が形成され、その水素原子が室温以下の熱エネルギーで2つの構造間を交換することが報告されている系としてパラクロロ安息香酸を選び、その $^{35}\text{Cl}$ NQR共鳴信号の測定、共鳴周波数の温度依存性、 $^{35}\text{Cl}$ 核スピン格子緩和時間の温度変化を測定している。試料として水素結合中水素が軽水素のものと重水素置換したものを作製し、そのNQR及び参考のために測定した $^1\text{H}$ NMRの結果を述べている。その結果の解析から、水素移動による緩和過程が150K以下の低温領域で明瞭に観測され、NQR法により水素交換が観測されることを証明した。更に、これまで有効な方法として適用されてきた固体NMR法と比較してNQR法は10<sup>4</sup>倍高感度であったことが示されている。

著者はこの手法を水素移動の存在が未知で、複雑な移動モードが予想される固体中の3分子水素結合系であるクロラニル酸-1,4-ジアジン(1:2)錯体に適用している。 $^{35}\text{Cl}$ NQR測定の結果、77Kで報告されている結晶構造と一致して1本の共鳴線が観測された。NQRスピン格子緩和時間の温度依存性の測定によって、100K付近と室温で運動による二つの緩和機構が存在することが明らかにされた。一方、参考に測定した $^1\text{H}$ NMRの緩和はNQRに比べ非常に小さく、かつ100K近くでの単一の緩和のみを示した。この低温の緩和はクロラニル(1-)イオンとジアジン間の2個の水素結合水素が協同的に移動するモデルで良く説明された。一方、NQRにのみ観測された室温での緩和はこれら2個の水素原子が互いに独立して移動するモードによるものと解釈することにより、NQRとNMRの結果の整合性が得られ、NMRでは観測されなかったモードがNQRによって初めて検出されたことが明らかにされている。

この系における水素移動は、これら2つのモードの他に、エネルギー的に不安定なクロラニル(2-)イオンや中世のクロラニル酸(0)が含まれるモードの熱励起が予想されるが、室温までの温度領域においては、検出されなかった。そこで、著者は1,4-ジアジンに比べより水素を引き付けると予想される1,2-ジアジンを塩基として選び、クロラニル酸-1,2-ジアジン(1:2)錯体を合成して、同様な $^{35}\text{Cl}$ NQR、 $^1\text{H}$ NMR測定を行った。その結果、

NMRでは水素移動による唯一の緩和過程のみが低温で観測されたが、NQRでは広い温度範囲にわたり3種類の水素運動が観測された。著者は緩和データの解析を行い、3種の緩和機構が、クロラニル酸の電荷が $-2$ 、 $-1$ 、 $0$ の3種類の構造をすべて含んでいる3種の水素移動モードによって矛盾なく説明できることを明らかにした。

### 審 査 の 結 果 の 要 旨

分子間水素結合は自然界に広く存在し、広範囲の研究が種々の手法により行われてきているが、NQRを用いた研究例はこれまで報告例がない。著者は、NQR法が分子内、結晶内の微妙な電荷分布の変動を高感度で検出できることに注目して、水素結合から離れた位置の塩素核においても、水素移動が検出できるのではないかと予測し本研究を試みている。その結果、これまで水素移動の研究に広く用いられてきた $^1\text{H}$ NMR法に比較したNQR法が桁違いに高感度で、これまでNMR法では検出できなかった新しい水素の運動モードの観測ができることを示した。この手法は化学の分野のみならず物理学、生理学にも広く応用できるもので、高く評価することができる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。