



Title	赤外円偏光二色性による光学活性分子の水素結合の研究
Author(s)	中尾, 介彦
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35188
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【 6 】

氏名・（本籍）	なか 中	お 尾	よし 介	ひと 彦
学 位 の 種 類	理	学	博	士
学 位 記 番 号	第	7 0 4 6	号	
学位授与の日付	昭 和 60 年 12 月 9 日			
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学位論文題目	赤外円偏光二色性による光学活性分子の水素結合の研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 京 極 好 正 (副査) 教 授 新 村 陽 一 教 授 千 原 秀 昭 助 教 授 菅 田 宏			

論 文 内 容 の 要 旨

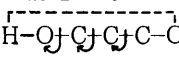
可視・紫外領域の円偏光二色性（CD）は、電子状態の遷移に基づくものであるために、対象となる分子は特定の発色団をもつものに限定されているが、赤外領域のCD（IRCD）は分子振動状態の遷移に基づくものであるために、対象となる分子は特定のものに限られることなく、多様な分子振動形による赤外吸収帯に対するコットン効果より、多くの情報が得られることが期待される。そこで、IRCD 分光法の有用性とその光学活性分子の構造研究の基礎を確立するために、基本的な光学活性分子について、そのIRCDのコットン効果と分子構造の関係を明らかにすることを目的として本論文の研究を行なった。

基本的な光学活性分子として、 α -ヒドロキシ酸エステル、 $[\text{RCH}(\text{OH})\text{COOR}']$ 、 β -ヒドロキシ酸エステル、 $[\text{RCH}(\text{OH})\text{CHXCOOR}']$ 、1,2-ジオール、 $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CXY}(\text{OH})]$ 、1,3-ジオール、 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CXY}(\text{OH})]$ 、について赤外吸収およびNMR分光法を援用して、IRCDバンドのコットン効果と分子構造の関係を明らかにした。

α -ヒドロキシ酸エステルの α -メチンのC—H伸縮振動のIRCDバンドは、Rエナンチオマーに対して負符号を示し、不斉炭素の絶対構造に対するkey band として用いることができることが明らかになった。分子内水素結合のO—H伸縮振動のIRCDバンドは、R体で正符号であり α -ヒドロキシ酸エステルの分子内水素結合の5員環構造に特有のものである。

β -ヒドロキシ酸エステルは、 $\text{H}-\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{C}_5=\text{O}$ の6員環分子内水素結合構造を形成するが、骨格 $\text{G}^-\text{G}^+\text{G}^-$ 構造に対して、分子内水素結合のO—H伸縮振動の吸収帯は正符号のIRCDバンドを与え、 $\text{G}^-\text{G}^+\text{G}^+$ 構造に対しては負のCDバンドを与える。

1,2-ジオールは、 $\text{H}-\text{O}-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{O}$ の5員環分子内水素結合を形成するが、その分子内水素結合のO—

H伸縮振動は G^-G^+ 構造に対して正符号、 G^+G^- 構造に対して負符号のIRCDバンドを与える。また、1,3-ジオールは、の6員環分子内水素結合を形成し、その分子内水素結合のO-H伸縮振動の吸収帯は $G^+G^-G^+$ 構造に対して正、 $G^-G^+G^-$ 構造に負符号のIRCDバンドを与えることが明らかになった。

本論文での基本的な光学活性分子のIRCDの研究から、IRCD分光法が光学活性分子の絶対構造およびコンホメーションの研究に有力な方法であることが確かめられた。

論文の審査結果の要旨

通常の間偏光二色性は、電子状態の遷移にもとづく吸収帯で観測されるが、原理的には、分子振動にもとづく赤外部の吸収帯でも観測されるはずである。中尾介彦君は、その測定を可能にする装置の開発に努め、 3μ 領域の赤外間偏光二色性 (IRCD) の測定ができる装置を試作した。更に、その装置を用いて、光学活性なアルコール分子のCH,OH伸縮振動にもとづく吸収帯のIRCDの測定に成功し、種々の光学活性アルコール分子について測定し、それらを整理してみた結果、IRCDの符号は分子内水素結合の様式を反映していることを示した。すなわち、 α ヒドロキシ酸エステルでは分子内水素結合したOH伸縮振動のみに正の二色性が観測されるが、 β ヒドロキシ酸エステル (メチル3ヒドロキシ酪酸エステル) では、bisignateな円二色性が観測され、これはそれぞれ主鎖のコンホメーションの違う2つの分子内水素結合異性体の共存として説明された。1,2-ジオールでは分子内水素結合バンドに正の吸収帯が現われることから、5員環分子内水素結合体の一つをとっていることが決められた。一方、1,3-ジオールでもOH伸縮振動の吸収帯に正の吸収帯が認められた。 1H の核磁気共鳴や吸収帯の位置などから、6員環構造の存在が示唆されるが、IRCDの解析の結果、骨格がとりうるいくつかのconformationのうちから可能性のある構造を絞ることに成功した。

以上、中尾君の論文は、赤外間偏光二色性測定という新しい方法の開発に努め、それを用いて、光学活性アルコールの分子内水素結合の様式を決定するのに有用であることを示した点は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。