



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Studies of Optically Active Alcohols by Means of Vibrational Circular Dichroism   |
| Author(s)    | 中尾, 公子  |
| Citation     | 大阪大学, 1992, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/38091">https://hdl.handle.net/11094/38091</a>   |
| 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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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

|            |   |
|------------|---|
| 氏名         | 中尾公子  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学)  |
| 学位記番号      | 第10356号   |
| 学位授与年月日    | 平成4年6月29日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>理学研究科 無機及び物理化学専攻  |
| 学位論文名      | Studies of Optically Active Alcohols by Means of Vibrational Circular Dichroism<br>(振動円偏光二色性分光法による光学活性アルコールの構造研究) |
| 論文審査委員     | (主査) 教授 京極好正<br>(副査) 教授 桑田敬治 教授 海崎純男 助教授 菅田宏  |

### 論文内容の要旨

赤外円偏光二色性(VCD)スペクトルは、分子の振動状態の遷移に基づいて観測されるため、電子状態の遷移に基づいて観測される紫外・可視領域の円偏光二色性スペクトルに比べて発色団の数が多く、光学活性分子の局所的な立体構造の研究への応用が期待できる。しかしながら、現在のところ、VCDスペクトルと分子の立体構造との間には、明確な対応づけがなされていない。また、VCDの生じる機構についても解明されておらず、分子の立体構造とスペクトルの対応づけとともに、VCDの機構についても明らかにする必要がある。

本研究では、種々の光学活性アルコールのOH伸縮振動におけるVCDスペクトルと、分子の立体構造との関係を実験的に明らかにするとともに、Dynamic Polarization Modelを用いて構造パラメータから旋光強度の計算を行い、実験結果の検証を行った。

Dynamic Polarization Modelは、発色団の振動双極子のつくる電場内でまわりの置換基に生じた誘導双極子と、発色団の振動双極子との相互作用によってVCDの旋光強度が生じるという機構である。このモデルでは、発色団と置換基の幾何学的位置関係と置換基の分極率の異方性が旋光強度に大きく反映される。

実測のVCDスペクトルと、NMRスペクトルの解析から得られた分子の立体構造に関する情報を対比させることにより、各々のコンフォメーションに特有のVCDバンドを見いだすことができた。また、モデルを用いた計算から1,2-ジオール、 $\beta$ -メトキシアルコール、 $\beta$ -アミノアルコールの分子内水素結合したOH伸縮振動モードに観測される正のVCDはOH結合に対してG<sup>+</sup>の配置にあるC-C結合の結合分極率からの寄与であることが示された。フェニルアルコール誘導体やビナフタルールにおいても、スペクトルと分子構造の対応づけがなされるとともに、ベンゼン環やナフタリン環などの大きな分極率の異方性を有する置換基を導入することによる旋光強度の増強効果が見いだされた。

本研究によって、VCDスペクトルは分子の立体構造を鋭敏に反映し、光学活性分子の立体構造の研究に有用な手段であることが示された。

## 論文審査の結果の要旨

本研究では赤外領域の振動円偏光二色性（VCD）を一連の光学活性アルコールのOH伸縮振動について測定し、その強度、符号をNMRスペクトル等の解析から得られた分子の立体構造と対応づけた。さらに動的分極モデルに従って、構造パラメーターから施光強度の計算を行い、実験結果を検証した。このように光学活性分子についてVCDの実測値と構造との対応、理論計算の裏付けを系統的に行ったことは、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。