



Title	Conformational Studies of Chiral Molecules by Vibrational Circular Dichroism
Author(s)	田中, 丈幸
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40824
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

氏名	た 中 丈 幸
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第13637号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化学専攻
学位論文名	Conformational Studies of Chiral Molecules by Vibrational Circular Dichroism (振動円偏光二色性による光学活性分子のコンホーメーション解析)
論文審査委員	(主査) 教授 京極 好正 (副査) 教授 久司 佳彦 教授 海崎 純男 助教授 菅田 宏

論文内容の要旨

【序】振動円偏光二色性(VCD)は、赤外領域の円偏光二色性(CD)である。電子遷移に基づく紫外・可視領域のCD(UVCD)は、生体高分子を含む光学活性分子の研究に広く用いられてきた。しかし、UVCDは特定の発色団を持つ分子に限られるが、多くの分子は赤外領域に多種多様な吸収を持ったため、振動遷移に基づくVCDはより多くの分子に適用可能である。振動分光法(赤外・ラマン分光法)は、分子のコンホーメーション解析に非常に有用な手法であることが知られているが、立体選択性的な情報は得られない。本研究では振動分光のコンホーメーション解析の結果に基づいて光学活性分子の立体構造とVCDコットン効果の関係を研究した。第一章ではVCD装置と基準振動計算に関する概略を示し、それ以降の章で実際に光学活性分子にVCDを適用した結果と考察を示す。

【結果・考察】第二章では、比較的構造が単純で可能な回転異性体の数が少ない光学活性分子chloromethyloxirane、trans-1,2-dichlorocyclohexane、2-methylbutanenitrileおよびmethy-2-chloropropionateに対してVCDを測定し、分子の回転異性とVCDコットン効果の関係を研究した。赤外吸収(IR)スペクトルの溶媒効果および温度変化と基準振動計算によってバンドの帰属を行い、Dynamic Polarization Modelに基づいて分子の立体構造とVCDバンドの関係を考察した。異なる回転異性体の同一の振動モードのバンドの旋光強度が逆符号であれば、吸収スペクトルでは吸収帯の重なりにより観測されないバンドもVCDスペクトルで分離して観測でき、VCDは光学活性分子の回転異性に非常に鋭敏であることが分かった。また、IRとVCDスペクトルを同時にバンド分解することによって、定量的にバンドパラメーターを決めることが出来た。第三章では、対称性の良い光学活性ビフェノール誘導体の水酸基の振動に関するバンドに着目した。ビフェノール誘導体のOH伸縮振動のVCDは、置換基によって大きく変化したが、ベンゼン環のπ電子の遷移に基づくUVCDでは大きな変化は見られなかった。このOH伸縮振動のVCDで観測された挙動は、ベンゼン環の大きな分極率の異方性に基づく拡張されたDegenerate Coupled Oscillator Modelによって説明できた。ビフェノール誘導体のOH伸縮振動およびOH面内変角振動のVCDは大きな溶媒効果を示したが、UVCDは溶媒効果を示さなかった。これはビフェノール誘導体が無極性溶媒中では分子内水素結合を形成しているが、極性溶媒中では分子内水素結合が切れて水酸基が溶媒和されているためであることが分かった。このように水酸基の振動に関するVCDバンドが、水酸基の周囲の環境を鋭敏に反映することが分かった。第四章では、蛋白質のモデル化合物であり、側鎖にも不斉中心を有するPoly[γ-(α-phenethyl)L-glutamate]のVCDを測定し、二次構造に特徴的な吸収帯から主鎖の構造が右巻きのαヘリックスであることが分かった。また、そのCH伸縮振動領域に

おいて主鎖と側鎖に起因する VCD バンドを分離し、VCD が側鎖の光学活性も鋭敏に反映することが分かった。

【まとめ】VCD は光学活性分子の局所的な立体構造を鋭敏に反映するので、分子のコンホメーション研究において非常に有用な手法である。

論文審査の結果の要旨

田中丈幸君は、赤外線領域に観測される振動円偏光二色性(VCD)について、この現象が分子の回転異性を鋭敏に反映すること、ポリペプチド高分子については主鎖の構造と側鎖の不齊構造を区別して観測できることを明らかにした。これらVCD が分極率の異方性にもとづく振動子の相互作用モデルで説明できること、また小さな分子については非経験的分子軌道計算を援用して絶対構造の決定ができる事を示したものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。