

氏 名	加 賀 山 彰 か が やま あきら
学 位 の 種 類	薬 学 博 士
学 位 記 番 号	薬 博 第 194 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Vibrational Spectra and Intermolecular Potential of α -glycine, L-alanine and DL-alanine Crystals (α -グリシン, L-アラニンおよび DL-アラニン結晶の振動 スペクトルと分子間ポテンシャル)
論文調査委員	(主 査) 教 授 宇 野 豊 三 教 授 中 垣 正 幸 教 授 大 崎 健 次

論 文 内 容 の 要 旨

結晶状態における分子の振動スペクトルが、同じ分子の気体あるいは液体状態におけるスペクトルと異なることは広く知られている。結晶状態に於ては、分子の対称性からは当然不活性であるはずの振動モードが観測されたり、縮重モードとして1本に観測されるはずの振動モードが分裂して観測され、また低波数領域に結晶の単位格子の振動に由来する格子振動が観測されることがしばしばある。これらの現象は、結晶の凝集エネルギーとして寄与している分子間相互作用、および結晶構造と密接な関係がある。

著者はこれら分子性結晶中に存在する分子間相互作用を明らかにする為、単純なアミノ酸であるグリシンおよびアラニンをとりあげ、それらの結晶のラマン及び赤外スペクトルの検討を行った。

各アミノ酸単結晶は、封管中で水および重水溶液から成長させ、X線により結晶軸方向を決定した。偏光ラマンスペクトルは、各結晶軸に対し、入射光および散乱光の方向を変えて測定を行い、すべての分極率成分を取り出した。

著者は、得られたスペクトルから、一部の分子内振動モードに大きな factor group splitting を見出すとともに、各分極率成分に属する格子振動数を明らかにした。

一方、分子内および分子間ポテンシャルを考慮した基準振動計算を行い、算出された factor group splitting の大きさおよび格子振動数を 実測値と比較することにより、経験的分子間ポテンシャルパラメーターの定量的評価を試みた。分子間相互作用として、Van der Waals 相互作用は、6-exp 型非結合原子間ポテンシャルを、水素結合力は、Lippincott-Schroeder 関数を用い、静電相互作用には、CNDO-II 法から求めた点電荷を用いた。

グリシン α 型結晶の CH_2 bending モードに観測された大きな factor group splitting は、Van der Waals 相互作用のみを考慮した振動計算により、よく再現された。格子振動数に関しては、Van der Waals 相互作用、水素結合力および静電相互作用のすべてを考慮した振動計算値が、実測値を最もよく再現し、特に水素結合力は格子振動数に大きく寄与していることが明らかになった。

L-およびDL-アラニン結晶の偏光ラマンスペクトルで CH_3 asymmetric deformation モードに観測された大きな factor group splitting は、 α -グリシンの CH_2 bending モードの場合と同様、Van der Waals 相互作用のみを考慮した振動計算によりよく説明された。

L-およびDL-アラニン結晶のラマンスペクトルの間で NH_3 rocking および CH_3 rocking モードの振動数に差が観測された。著者は、この差が前者では結晶中の分子間相互作用の違い、後者はL-およびDL-アラニン分子の molecular geometry のわずかな違いに由来することを明らかにした。

L-およびDL-アラニン結晶で観測された格子振動数は、 α -グリシンの場合と同様、すべての分子間相互作用を考慮した振動計算により実測値とよく一致した。

L-およびDL-アラニン結晶の CH_3 torsional モードに 100 cm^{-1} を上回る非常に大きな factor group splitting の存在することが Van der Waals 相互作用を考慮した振動計算により予想された。しかしながらこれまでの実験では CH_3 torsional モードを明確に実測することができなかった。

そこで著者は、疎水基部分を重水素置換した DL-アラニン α , β - CD_4 化合物を新たに合成し、その単結晶の偏光ラマンスペクトルを測定した。その結果、低波数シフトした CD_3 torsional モードに由来するラマンバンドが見出され、計算で予測された factor group splitting の存在を実証することができた。

さらに著者は、すでに述べた DL-アラニンおよび α -グリシンの疎水基部分に観測された CH_3 asymmetric deformation 及び CH_2 bending の factor group splitting が、重水素置換されることにより受ける影響を調べる為、グリシンに関してもC重水素化合物を合成し、その単結晶の偏光ラマンスペクトルを測定した。その結果、重水素置換された疎水基部分の該当する各振動モードにも factor group splitting が観測された。これらはいずれも Van der Waals 相互作用を考慮した振動計算により再現された。

以上、著者は結晶状態で観測される factor group splitting について、種々の分子間相互作用の寄与を考慮した基準振動計算を行うことにより、よくその実測値を再現することができた。

著者は更に測定された偏光ラマンスペクトル中の各振動モードのラマン強度が、入射光および散乱光の方向により、大きく異なることを見出した。この現象を説明する為、Oriented gas model をアミノ酸分子の一部の基の部分に適用し、各振動モードの分極率テンソル成分を、測定したラマンスペクトルのピーク面積から算出した。

得られた分極率テンソル成分を用いてアミノ酸水溶液中の各振動モードの偏光解消度を計算したところ、 CH_2 symmetric stretching および CH_2 bending モードは、実測値とよく一致したが、 CO_2 symmetric stretching モードに関しては、実測値とかなり異なった値を示した。

以上のことより、疎水基部分では、結晶状態と水溶液状態における、電子の分布状態の差が小さいのに対し CO_2 の様な極性基では水分子の影響により水溶液状態と結晶状態での電子の分布状態が大きく異なっていることが示唆された。

論文審査の結果の要旨

結晶状態に於ける分子の振動スペクトルが気態または液態のスペクトルと異なっていることは従来から知られており、この現象は分子間相互作用および結晶構造に原因することは既に云われているところであ

るが、基準振動計算を行って算出した factor group splitting の大きさ、および格子振動数を実測値と比較して定量的に評価する試みはなされていない。著者はグリシンおよびアラニン結晶について、どのような相互作用がどの程度寄与することにより、観測される factor group splitting を生ずるかを明らかにするため、分子内および分子間ポテンシャルを考慮した基準振動計算を行った。グリシン α 型結晶の CH_2 -bending mode に見られる大きな factor group splitting は Van der Waals 相互作用のみを考慮した振動計算によりよく再現せられるが、格子振動数については Van der Waals 相互作用、水素結合力、静電相互作用の全てを考慮した振動計算が実測値を再現するためには必要となることを見出した。

L および DL アラニン結晶の偏光ラマンスペクトルに見られる CH_3 -asymmetric deformation mode の大きな factor group splitting は Van der Waals 相互作用のみを、格子振動数は全ての分子間相互作用を考慮した振動計算が必要であることは α -グリシンの場合と同様であった。L 及び DL-アラニン結晶の CH_3 -torsional mode に大きな factor group splitting が存在することは Van der Waals 相互作用を考慮した計算から著者はこれを予測したが、従来の実験では実測は困難であったので DL-アラニン $\alpha\beta$ - Cd_4 化合物を合成し偏光ラマンスペクトルを測定し低波数シフトした CD_3 -torsional mode によるラマンバンドを見出し、計算で予測された factor group splitting の存在を実証している。

著者は更に各振動モードのラマン線強度について考察を行い、入射光及び散乱光の方向により強度の異なることを見出した。Oriented gas mode を適用し各振動モードの分極率テンソル成分を算出し、これを用いてアミノ酸水溶液の各振動モードの偏光解消度を計算した。

CH_2 対称伸縮は実測値と計算値はよい一致を示したが、 CO_2 対称伸縮は実測値と計算値の一致を示していない。これについて著者は CO_2 のような極性基では水分子の影響により水溶液と結晶状態の電子の分布状態が大きく異なるためであると説明している。

以上著者の研究は分子内および分子間ポテンシャルを考慮した計算によりダヴィドフ分裂に定量的解明を与えたもので薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。