

Title	核酸塩基導入型 T T F 及びその電荷移動錯体の相補的水素結合を用いた超分子構造の構築
Author(s)	槇, 優
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45070
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	まき 槇 すぐる 優
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 18090 号
学位授与年月日	平成 15 年 9 月 30 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	核酸塩基導入型 TTF 及びその電荷移動錯体の相補的水素結合を用いた超分子構造の構築
論文審査委員	(主査) 教授 中筋 一弘 (副査) 教授 小田 雅司 教授 高橋 成年 教授 戸部 義人

論文内容の要旨

高圧力下のキンヒドロンにおいては、プロトン移動と電子移動とが協奏的に生じ、中性ラジカル相が発現したと解釈されている。また近年では $\pi-\pi$ 相互作用と水素結合を有する DNA における電子移動も注目を集め、活発に研究、議論がなされている。キンヒドロンのようなプロトン-電子連動 (PET) 型分子は、水素結合を有する電荷移動錯体、すなわち水素結合型電荷移動錯体であると考えられ、PET 実現のためには水素結合型電荷移動錯体に関する実験事例の貯蓄が必要であると考えられる。そのようなことから本論文では、相補的多重水素結合が形成可能な、核酸塩基を有するテトラチアフルバレン (TTF) 誘導体を固体物性の研究に展開するための基礎研究として、核酸塩基導入型 TTF を用いた分子集合体ならびにその電荷移動錯体の合成ならびに水素結合の評価を行っている。

図に合成単離に至ったドナー1~7を示した。これらのドナーはサイクリックボルタンメトリー法によって、酸化状態が安定であるとともに、良好なドナー性を有していることが示唆され、電荷移動錯体の構成成分として十分なポテンシャルを有していることが明らかとなった。また X 線結晶構造解析により、1a、1b、3 は相補的多重水素結合、C-H...X 型水素結合および $\pi-\pi$ スタッキング相互作用によって多次元的に集積化していた。特に 1b および 3 は従来の TTF 誘導体には見られないチューブ状の構造を形成していた。1 および 5 は代表的なアクセプターであるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) と電荷移動錯体を形成した。これらは赤外および電子スペクトルから高伝導性を有する分離積層型の部分電荷移動錯体であると示唆された。また加圧成型試料を用いた伝導度測定、温度可変赤外スペクトルから、伝導電子と水素結合との相互作用が示唆されている。一方で 1a、1b のシアンニル酸との電荷移動錯体は、

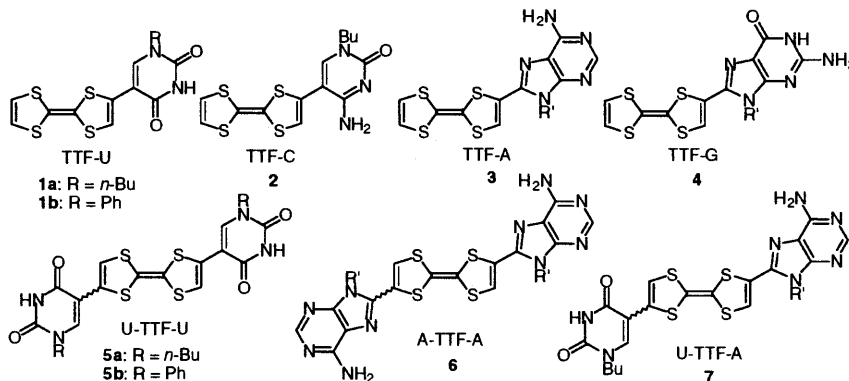


図 TTF と核酸塩基とを組み合わせたドナーの化学構造

結晶構造解析により、アクセプター・ドナー・ドナー・アクセプターの積層様式を有する交互積層型の完全電荷移動錯体で、ドナーとアクセプターとの間の水素結合を含む多くの分子間相互作用によって集積化していた。シトシンを有する TTF 誘導体 2 は、水を介した相補的四重水素結合によって水素結合ダイマーを形成し、このダイマーが一様に積層していた。また積層間にもカルコゲン原子間に接触が存在し、より結晶構造を安定化している。このように核酸塩基導入型 TTF は、これまでの TTF 誘導体に見られない特徴的な結晶構造を形成する。また 1~7 およびそれらの電荷移動錯体について固体の赤外吸収スペクトルを用いて、水素結合評価を行い、PET の基礎となる水素結合型電荷移動錯体が得られたものと考えられる。

“TTF chemistry”あるいは“PET システム”という観点から、核酸塩基の相補的多重水素結合を利用したこれまでにない特徴ある結晶構造や各種水素結合型電荷移動錯体が得られ、今後の固体物性への展開に期待される。

論文審査の結果の要旨

槇優君は、プロトン移動と電子移動との連動現象 (PET) を利用した複合的な物性を発現する物質開発の基礎研究に従事し、代表的な電子ドナーであるテトラチアフルバレン (TTF) に核酸塩基を導入したドナーを設計・合成し、その相補的水素結合に基づいた超分子構造ならびに水素結合型電荷移動錯体の開発を行った。具体的にはウラシル、アデニン、シトシン・グアニンといった核酸塩基を導入した TTF 誘導体を合成し、TTF と核酸塩基を σ 結合で結んだ最初の化合物の開発を達成した。これらは、核酸塩基の相補的な水素結合に基づく多種多様な水素結合ネットワーク構造を有することを明らかにした。さらにウラシルを導入した TTF においては、ベンゾキノン型電子アクセプター分子であるシアナニル酸との水素結合型電荷移動錯体の結晶構造を明らかにした。一方、代表的な電子アクセプター分子であるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) とピリミジン型核酸塩基導入型 TTF との電荷移動錯体は、これまでの水素結合部位を有するドナーを用いた電荷移動錯体と比較して飛躍的に伝導度が上昇することを明らかにした。

以上、槇君の論文は、核酸塩基の相補的な水素結合様式を TTF 系へと展開して、高度に水素結合がネットワーク化した結晶構造の構築や、PET の基礎となる水素結合型電荷移動錯体ならびに高い伝導性を有する電荷移動錯体の創製を行ったものであり、博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。