



Title	HYDROGEN BONDS IN PHENOLS AND PHENOLATE ANIONS
Author(s)	金森, 大典
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45587">https://hdl.handle.net/11094/45587</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	かな 金 もり 森 だい 大 すけ 典
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 19236 号
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	HYDROGEN BONDS IN PHENOLS AND PHENOLATE ANIONS (フェノール、フェノラートアニオンにおける水素結合)
論文審査委員	(主査) 教授 上山 憲一  (副査) 教授 原田 明 教授 青島 貞人 助教授 山本 仁 講師 岡村 高明

### 論文内容の要旨

フェノール化合物はチロシン側鎖あるいは補酵素として生体内に広く存在し、合成物としてもポリマー産業、製薬業などでよく用いられている。このフェノールの有用性はその多様な物性(水素結合性、金属原子への配位性、酸性、抗酸化性など)に由来する。中でも水素結合は他の物性を変化させる要因として注目されている。しかし、それによる物性の変化はフェノール、フェノキシルラジカル状態についてのみ検討されており、フェノール化合物がとるもう一つの形態、フェノラートアニオンに対する水素結合の機能についてはこれまで検討されていない。生体内でもフェノラートアニオンの存在やそれに対する水素結合形成はいくつも示唆されているが、その機能は未知である。フェノール化合物における水素結合の機能を総合的に調べるには、フェノール、フェノキシルラジカルをより詳細に検討するだけでなく、フェノラートアニオンについても明らかにしていかなければならない。

本論文では、このような背景から生体におけるフェノラートアニオンならびにフェノールにおける水素結合の機能についてモデル化合物を用いて明らかにするとともに、さらにこれを新規機能性分子へと応用していく可能性について検討を行った。

モデル化合物としてサリチルアミド骨格を有するものを用いた。固体および溶液中の構造、水素結合形成についてX線結晶構造解析、赤外吸収スペクトル、プロトン核磁気共鳴スペクトルなどから調べ、これらの化合物がフェノール状態で分子内  $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$  水素結合、フェノラートアニオン状態で分子内  $\text{NH}\cdots\text{O}^-$  水素結合を形成することを明らかにした。これらの水素結合が酸性度、酸化還元電位に与える影響を調べた。これらの性質は生体内でのプロトン移動、電子移動に密接に関わる重要なものである。

酸性度については分子内  $\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$  水素結合の形成によって低くなり、分子内  $\text{NH}\cdots\text{O}^-$  水素結合の形成によって高くなることを明らかにした。酸化還元電位については分子内  $\text{OH}\cdots\text{C}$  水素結合の形成によってフェノールの酸化電位が負側にシフトし、分子内  $\text{NH}\cdots\text{O}^-$  水素結合の形成によってフェノラートアニオンの酸化電位が正側にシフトすることを明らかにした。また、フェノラートアニオンが金属原子に配位した場合、分子内  $\text{NH}\cdots\text{O}^-$  水素結合の形成によって金属原子の酸化還元電位を正側にシフトすることを明らかにした。

上で示したようにサリチルアミド化合物はフェノール性水酸基の脱プロトンによって形成する分子内水素結合が

変化する。水素結合の組み替えはアミド平面の反転、つまりコンフォメーション変化を伴う。サリチルアミド骨格を4つ連結したオリゴアミドではそれぞれのアミド平面が反転することによって、全体で直鎖構造からターン構造へと大きなコンフォメーション変化が起こることを明らかにした。

以上より、生体におけるフェノール、フェノラートアニオンに対する水素結合の機能が明らかとなった。また、直鎖からターンのような大きなコンフォメーション変化をプロトン移動で制御できたことは、分子デバイスのような新規機能性分子の構築につながるものである。

#### 論文審査の結果の要旨

金森大典君は、水素結合がフェノールおよびフェノラートアニオンの物性に対して与える影響を詳細に検討した。その結果、水素結合によってフェノール、フェノラートアニオンの酸化電位や酸性度が変化することを見出し、生体においても水素結合が電子移動、プロトン移動を制御している可能性を示した。さらにフェノール-フェノラートアニオン間で起こるコンフォメーション変化に着目し、それを新規機能性高分子や分子デバイスへ応用する可能性を示した。本研究論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。