OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	ビスフラビン化合物の酸化還元特性を鍵とする分子機能制御に関する研究
Author(s)	大野, 貴志
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/54251
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	大野貴志（おおのたかし）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 23889 号
学位授与年月日	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	ビスフラビン化合物の酸化還元特性を鍵とする分子機能制御に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 直田 健 (副査) 教授 戸部 義人　教授 實川浩一郎　准教授 今田 泰嗣

論文内容の要旨

フラビン酵素の活性部位を抽出したフラビン化合物は酵素類似反応を進行させる有機分子触媒として、また特異な酸化還元特性に基づく分子認識能あるいは電子伝達機能を有する機能性材料として注目されており、その酸化還元特性に関する研究は有機分子を主体とした分子デバイスの開発に繋がるため重要である。本論文は、２つのフラビン分子をスペーサーで連結したビスフラビン化合物の酸化還元特性を用いた分子認識制御や分子集合に由来する発光特性あるいはその酸化触媒能の開発研究について記述したものである。電気化学的手法によるビスフラビン化合物の分子認識能の制御、分子集合を引き金とした発光特性の発現と酸化触媒能を明らかにすることで、フラビン化合物を新たな分子認識素子、有機発光素子あるいは触媒素子に展開する基礎知見と研究指標を提示することに成功した。

第一章ではビスフラビン化合物の酸化還元特性に基づいた新機能創出に関する背景と意義、および開発の戦略について述べた。

第二章では、２つのフラビン環を２つのメチレンスペーサーで連結した環状ビスフラビン化合物をホストに用いたゲスト化合物との会合における電気化学的制御について述べた。電気化学的還元条件下において環状ビスフラビンは一段階で２つのフラビン環が還元されたビスラジカルアニオン種を生成し、静電相互作用により電子不足な中性芳香族ゲスト化合物を可逆的に捕捉することを明らかにした。

第三章では、２つのフラビン環を１つのメチレンスペーサーで架橋したビスフラビン化合物の分子集合に由来した特異的な蛍光挙動について述べた。長鎖メチレンスペーサーで架橋された鎖状ビスフラビン過塩素酸塩では、モノフラビン化合物で観測される500nm付近にピークを持つ発光に加えて、短波長側の410nm付近にピークを持つ新たな発光が観測され、その強度はスペーサー長に依存して増大することを見出した。この鎖状ビスフラビン化合物に特徴的な短波長側の発光が、分子集合とそれに起因する水分子の求核攻撃によるπ共役系の変化により出現することを明らか

にし、分子集合と発光特性との相関性を提示した。

第四章では、ビスフラビン過塩素酸塩を触媒とするスルフィドの過酸化水素酸化反応について述べた。鎖状ビスフラビン過塩素酸塩が、モノフラビン過塩素酸塩と同様にスルフィド化合物の過酸化水素酸化反応における触媒として機能することを見出した。ビスフラビン過塩素酸塩の触媒活性はスペーサー長に依存し、反応速度の向上がスペーサーで連結されたフラビン環の間での電子移動平衡パスに由来することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

フラビン酵素の活性部位を抽出したフラビン化合物は酵素類似反応を進行させる有機分子触媒として、また特異な酸化還元特性に基づく分子認識能あるいは電子伝達機能を有する機能性材料として注目されており、その酸化還元特性に関する研究は有機分子を主体とした分子デバイスの開発に繋がるため重要である。本論文は、２つのフラビン分子をスペーサーで連結したビスフラビン化合物の酸化還元特性を鍵とする分子認識特性や分子集合に由来する発光特性あるいは触媒特性の開発研究について記述したものである。

著者はまず、２つのフラビン環を２つのメチレンスペーサーで連結した環状ビスフラビン化合物をホストに用いて、中性の芳香族ゲスト化合物との会合における電気化学的制御に成功している。電気化学的特性の評価から、還元条件下において生成する環状ビスフラビンビスラジカルアニオン種が静電相互作用により電子不足な中性芳香族ゲスト化合物を可逆的に捕捉する機構を明らかにしている。次に、２つのフラビン環を１つのメチレンスペーサーで架橋した鎖状ビスフラビン化合物が分子集合由来の新たな発光を示し、スペーサー長に依存してその強度が増大することを見出している。さらに、スルフィド化合物の酸化反応において、鎖状ビスフラビン化合物が特徴的な触媒能を発揮する事を明らかにし、フラビン環同士の分子内相互作用に起因する電子移動過程の存在を提唱している。

以上、本論文には、電気化学的手法による環状ビスフラビン化合物の分子認識能の制御、鎖状ビスフラビンの分子集合を引き金とした発光特性の発現、ビスフラビンの分子内電子移動に伴う酸化触媒能の制御が記述されており、フラビン化合物を新たな分子認識素子、有機発光素子あるいは触媒素子に展開する基礎知見と研究指標を提示するものである。これらの成果は、有機合成化学や機能材料化学の分野に貢献するものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。