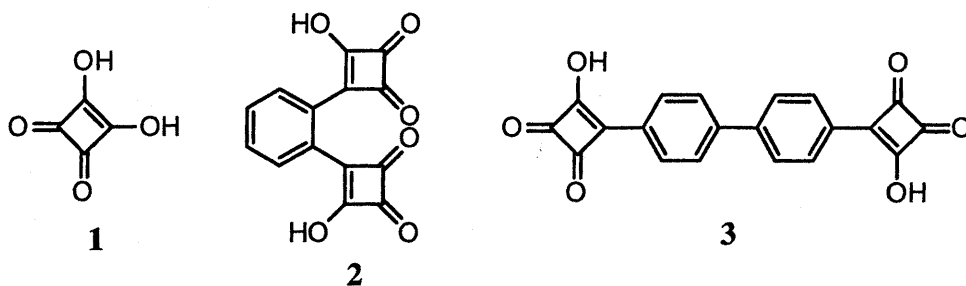


論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 寺尾 浩志

近年の分子集合体の科学における進展には、目を見張るものがある。そこでは単に新しい分子を合成するに止まらず、種々の分子間力を制御し、分子を望んだ配列に組み上げることで、集合体としての新しい性質を引き出す研究が、活発に展開されている。その際、分子配列制御の手段として効果的に使われている分子間力に、水素結合がある。ところで、この水素結合は、単に分子を特定の配列に並べるという静的な側面だけでなく、水素結合上でのプロトンの移動に基づく、動的な性質も発現する点に特徴がある。氷の示す誘電性・伝導性などの性質や、生体系におけるプロトン輸送は、この動的性質の側面によりもたらされていると言える。本研究は、水素結合鎖中における結合の切り替えにより、荷電種が変位を起こすいくつかの系の構築を行ない、その電気的物性を引き出すと共に、その発現機構について議論した独創性の高いものである。

第一章では、まず、水分子を含んだ低次元水素結合系の構築が、生体物質との関連からも、興味ある課題であることを指摘している。このような系は、膜タンパクなど、生体を構成する分子に見られる能動的プロトン輸送をはじめとする、情報・エネルギーの伝達機構解明に重要な知見を与えると期待されるからである。ついで、有機結晶にこのような動的な水素結合を持ち込むにあたり、モデルとなり得るいくつかの具体例を挙げ、結晶構造とプロトン移動の相関について検討を加えている。中でも、申請者は、二つの3-ヒドロキシエノン骨格が互いに直交して組み込まれた四角酸(1)に注目している。強い酸性を示す四角酸は、短い水素結合距離を持つ2次元水素結合型結晶を形成し、結晶内で分子間プロトン移動を起こすことが知られている。従って、四角酸分子の性質を生かしつつ水素結合様式の制御を行えば、協同現象を伴った新物性を発現させることが可能となろうとの物質設計指針は、合理的なものといえよう。



第二章において申請者は、新規の水素結合性構造体を構築し、その特徴的な動的挙動を考察するため、*o*-フェニレンビス四角酸(2)を合成し、組成の異なる3種の結晶の構造と、結晶内プロトン移動の可能性について議論している。X線結晶構造解析により、化合物2は、分子内における四角酸部分同士の立体的な反発により、らせん状の分子構造をとっていることが示された。この分子構造を反映し化合物2は、らせん状、層状、二量体型水素結合系といった多様な結晶を与えている。特に、テトラメチルアンモニウム塩結晶中の水素結合性二量体において、交流誘電率測定・重水素置換効果の検討から、プロトンが水素結合とは垂直の方向に移動していることが明らかにされた。

第三章において申請者は、生体内におけるエネルギー輸送・情報伝達の面で注目を集めている、水分子による一次元水素結合系のモデル構築について記述している。四角酸骨格を、強力なプロトン供与体として導入することにより、多数の水分子を含む一次元水素結合系が、見事に構築された。具体的には、2つの四角酸部分をビフェニルで結んだビス四角酸ビフェニル(3)を採りあげ、この分子を新たに合成し、含水結晶を作成したところ、結晶中で、複数の水分子とオキソニウムイオンおよび四角酸部分からなる一次元水素結合系が構築されていることが示された。さらに、交流誘電率の測定により、この結晶は、巨大な誘電率を示すことが見出されたが、その運動の緩和時間は非常に長く、従来知られているような孤立系のプロトン移動とは大きく異なる。このような挙動は局所的なプロトンの切り替えのみによるものでは解釈できない。そこで申請者は、この一次元水素結合系で見出された、長距離に至る協同的プロトン移動を以下のように説明している。熱励起により起こるクラスター内でのプロトン移動は、荷電ソリトンとして振る舞い、水分子のクラスター間に存在する四角酸πアニオンの分極を介して、隣接するクラスターへと伝達されることに基づくのであろうと結論し、さらにこの解釈を、直流伝導度の測定により実証している。この現象の発見は、本論文中、最も重要な成果であり、審査員の高い評価を受けた。

続く第四章において申請者は、第三章で明らかとなった水素結合の動的挙動が、他の物

性に変調を与えるような複合系の構築を提案している。具体的には、導電性錯体の構成分子としてすぐれた性質を持つ、BEDT-TTFという有機ドナー分子を、クロライドイオン存在下、水を添加した条件で電解結晶化を行い、対イオン系として水素結合網が導入された(BEDT-TTF)₃Cl₂・5H₂O塩を得ている。この水和結晶は、直流電流の正負により抵抗値が大きく変化するなど、一種の整流効果ともいえる特異な導電挙動を示した。

さらに申請者は、解明された結晶構造に基づき、整流効果の観測される原因を、水和したクロライドイオンが、電場下で水素結合の切り替えを伴う非線形的な移動を起こすことと結びつけて、合理的に説明している。第三章で取り上げたプロトンダイナミクスを、巧みに伝導性と共存させ、物性の変調に応用したと行うことができよう。

本研究で見出された、含水有機結晶中でのソリトン様励起が関与した集団運動は、低次元誘電性といった固体物性の分野からも興味深い現象であるばかりでなく、この系がクラスター的な水分子の集団を内包している点で、能動的プロトン輸送を行う膜タンパクの機構解明にも有益な知見を与えるものと考えられる。これらの観点からみて、本研究は、単に有機化学・固体化学に止まらず、物性物理・生命科学といった周辺分野にも関連を持つ意義深い研究であるとの評価を得た。

本論文に記述されている成果のうち、第三章は本論文としてすでに投稿済みの他、関連研究を併せた総説が印刷中である。また、第二章、第四章に関しても投稿準備中であり、共著論文に関しては、それらを博士論文として提出することに関する、共著者の同意が得られている。

これらを総合して、審査委員会は本論文を博士（学術）の学位にふさわしいものと判定した。