



Title	新しいポリおよびビス（クラウンエーテル）の金属カチオン捕捉性に関する研究
Author(s)	前田, 拓巳
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33218
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 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・(本籍)	前 ^{まえ} 田 ^だ 拓 ^{たく} 巳 ^み
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 6 7 7 号
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 25 日
学位授与の要件	工学研究科 プロセス工学 専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	新しいポリおよびビス (クラウンエーテル) の金属カチオン捕捉性に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 庄野 利之 教授 桜井 洸 教授 艸林 成和 教授 小泉 光恵 教授 三川 礼

論 文 内 容 の 要 旨

クラウンエーテルは環内ヘテロ原子と金属イオン間のイオン-双極子相互作用により、特定のカチオンと強く錯形成し、またカチオンに対する選択性を有する有機試薬である。この特性は特に分析化学において魅力あるものであり、金属カチオンの新しい分離分析試剤としての応用研究が盛んである。

本論文は従来よりカチオンの分離分析に利用されている単環性のクラウンエーテルと比較し、より高い金属カチオン捕捉性と選択性を有するクラウンエーテルを開発することを目的として、多数のポリおよびビス (クラウンエーテル) を合成し、それらの金属カチオン捕捉性について主として溶媒抽出法を中心とした検討を行った結果をまとめたものである。内容は緒言、本文 7 章および結論からなっている。緒言ではこの研究分野の現在までの研究概要を述べ本研究の意義および目的を記述している。

第 1 章～第 5 章において論文提出者が新たに合成した種々のポリおよびビス (クラウンエーテル) を用いて、アルカリ金属、アルカリ土類金属および重金属ピクラーの溶媒抽出を、水-クロロホルムおよび水-ジクロロメタン系で行い、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Tl^+ 等に対して高い抽出能と選択性を有するポリおよびビス (クラウンエーテル) を見出している。これら一連の溶媒抽出実験を通して、一般にポリおよびビス (クラウンエーテル) は、クラウン環とカチオンの比が 2 : 1 のサンドイッチ型の錯体を形成するカチオンに対し、対応する単環性のクラウンエーテルに比べて高いカチオン捕捉性と選択性を有する傾向のあることを認めている。これには、ポリおよびビス (クラウンエーテル) の隣接するクラウン環の協同効果が大きな役割を果していると考えられるが、この点をさらに詳しく検討するため、第 6 章ではシスおよびトランス-ビス (クラウンエーテル)、第 7 章では立体

規則性を有するポリ(クラウンエーテル)のカチオン捕捉性を溶媒抽出法により評価し、その結果としてクラウン環との比が2:1の錯体を形成しうるカチオンについてのみ、その形成に有利な構造をもつシスービス(クラウンエーテル)、アインタクティック-ポリ(クラウンエーテル)が他のポリおよびビス(クラウンエーテル)に比べて高いカチオン抽出能をもつことを明らかにし、隣接基の効果が大きく寄与していることを立証することに成功している。

結論は本研究で得られた知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は分離機能性と選択性にすぐれた新しい有機試薬を開発することを目的とし多種類のポリおよびビス(クラウンエーテル)を合成し、その特性を評価することによってアルカリおよびアルカリ土類金属イオンの新しい分離分析手段を提供したもので次のような知見または結論を得ている。

- 1) 溶媒抽出法を用いて抽出平衡定数などのパラメーターを求め Na^+ , K^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} および Tl^+ に対するポリおよびビス(クラウンエーテル)の選択性を評価することに成功している。
- 2) ポリおよびビス(クラウンエーテル)の高いカチオン捕捉性が隣接する二つのクラウン環の効果によることを確認し、合成したシスービス(クラウンエーテル)およびアインタクティック-ポリ(クラウンエーテル)によってその効果を立証している。
- 3) Na^+ に対して高選択性を有するビス(クラウンエーテル)の開発に成功しこれらの化合物を Na^+ センサーとして応用する道をひらいている。

以上の結果はアルカリおよびアルカリ土類金属イオンの分離技術に関して新しい基礎的知見を得たものであり分析化学ならびに工業化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。