The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	新しい機能を持つクラウンエーテルの合成
Author(s)	谷川, 勇
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33939
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【12】

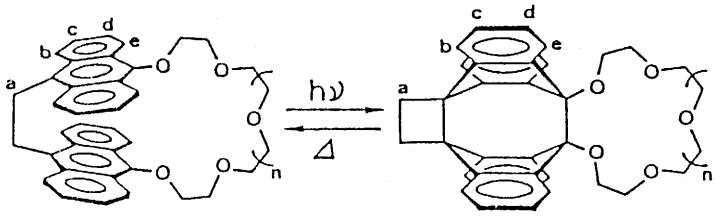
氏名・（本籍）	谷川　勇（たにがわ　いさむ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第　6374　号
学位授与の日付	昭和59年3月24日
学位授与の要件	理学研究科　有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**新しい機能を持つクラウンエーテルの合成**
論文審査委員	（主査） 教授　三角　荘一 （副査） 教授　村田　一郎　教授　髙橋　成年

論文内容の要旨

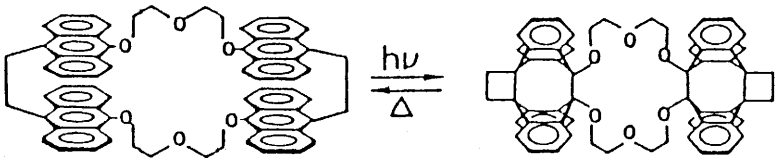
クラウンエーテルに代表されるホスト化合物は金属イオンに対する錯形成能の差に基づいてイオンの選択的捕捉・輸送等の諸機能を発揮することから，多くの研究者の注目を集めている。

著者はクラウンエーテルに錯形成能以外の性質として，1）光応答性，2）電子受容性，3）蛍光発光性を示す分子構成単位を新たに組み込むことにより，これらの性質の結合による新しい機能の発現に興味を持ち，本研究に着手した。

光応答性の分子構成単位としてジアントリルエタン骨路を導入したクラウンエーテル1n，2は光



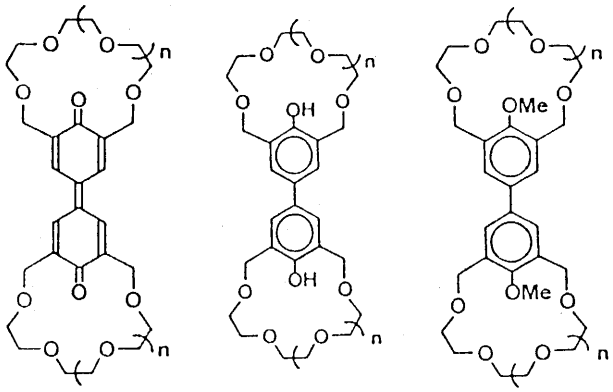
1n　n=0,1,2　　3n



2　　4

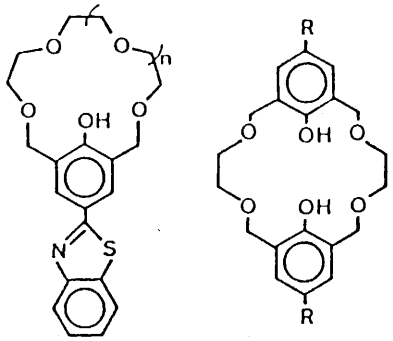
によりジアントラセン誘導体 3n，4に異性化し，熱で元に戻るというホトクロミズムを示すことから，光によりこれらのクラウンエーテルの金属イオンに対する錯形成能を可逆的に変化させることが可能になった。

電子受容性を示す構成単位としてジフェノキノン骨格を導入したクラウンエーテル5nは，アルカリ金属イオンとの錯形成によりその第1および第2酸化還元電位が著しく高くなる（電子受容性が増大する）ことがサイクリックボルタンメトリーにより判った。5_1はドナーであるアルカリ金属ヨウ化物との反応で，LiI，NaI とはラジカルアニオン塩を，KI，RbI とは1：1の組成の錯体を生成することが判った。これに関連して5_1の前駆体6_1および7_1も夫々各種のヨウ化物として1：1の組成の錯体を生成することが見い出され，この錯形成挙動は一分子中に2つのポリエーテル環をもつことに帰因することが明らかとなった。

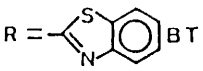


5n n=0,1　　6n n=0,1　　7n n=0,1

蛍光発光性を示す構成単位としてベンゾチアゾリルフェノール骨格を導入したクラウンエーテル8nをアルカリ金属イオンに対する，また9をアルカリ土類金属イオンに対する蛍光試薬として合成した。



8n n=0-3　　9



8nについて空孔径とイオン選択性の相関関係を調べた結果，空孔の小さなもの，すなわち8_0，8_1がリチウム選択的蛍光を示し，特に8iは0.25～25 ppbの高感度リチウム蛍光光度定量試剤として利用できる。8_1－リチウム錯体のNMR測定により，リチウムイオンとの錯形成の際にクラウン環のコンホメーションが固定されることが優れたイオン選択性発現の原因であることが明らかとなった。また，9はアルカリ金属イオンの中ではリチウムイオンに，アルカリ土類金属イオンの中ではカルシウムイオンに対する選択性に優れていることが判った。

論文の審査結果の要旨

金属イオンの選択的捕捉，無機塩の可溶化，対アニオンの活性化，イオノフォアのモデルなどクラウ

ンエーテルの化学とその応用の発展には目覚しいものがある。錯体形成態をもつこのクラウンエーテル類に，別の機能を付加させることにより新機能性試剤を開発する研究は，世界的に注目されている課題であり，谷川君の研究はこれを指向したものである。

先ず，アントラセンのホトクロミズムに着目して，ジアントリルエタンをクラウン環に組み込んで光応答性の機能をもたせることを検討した。実際，それらの化合物はホトクロミズムを示し，また予想の如く，熱開環反応時にアルカリ金属イオン，特に空孔サイズに適したイオンと錯形成を行なった場合には反応速度の著しい低下，すなわち金属塩による反応の制御が観察された。

次に谷川君は金属イオンによる酸化還元電位の制御という観点から，電子受容性基ジフェノキノンを持つクラウンエーテルの錯化を検討した。キノン類は本来その固有の酸化還元電位を有するのであるが，このようなクラウン化キノンの場合には，添加した金属塩の種類と量によりその電位を高準位に調節しうることが分り，特にビスクラウン化したものでは 0.23 V も高電位，すなわちアクセプター性の増大が観測された。

クラウンエーテルが金属塩と錯体形成を行なった場合，各種スペクトルにより錯化が確認されるのであるが，谷川君は非常に感度よく測定しうる方法として蛍光発光に焦点をあて，クラウンエーテル環に蛍光発光基の導入とその分析的応用を検討した。蛍光発色団としてベンゾチアゾリルフェノールを選び，一連のクラウン化合物の合成と各種金属塩との錯化を行なった。その結果，リチウムイオンに対する高い選択性，またカルシウムイオンに高選択能を示すものが見出され，特にリチウムイオン選択性は 0.39 ～ 39 ppb という高感度のもので，リチウムイオン定量分析法としては画期的なものである。

このように谷川君の研究は新機能性クラウンエーテル類の開発とその興味深い応用例を示したものであり，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。