

Title	高度に予備構築されたホストの化学に関する研究
Author(s)	小廣, 和哉
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35389
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	小	びる 廣	かず 和	や 哉
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7518	号	
学位授与の日付	昭和62年2月3日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	高度に予備構築されたホストの化学に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 大平 愛信			
	教授	松田 治和	教授	園田 昇
	教授	大城 芳樹	教授	大城 芳樹
	教授	竹本 喜一	教授	笠井 暢民
			教授	庄野 利之

論文内容の要旨

本論文は、デカリン骨格の導入により高度に予備構築されたホストの合成および物性に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論3章、結論からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義およびその内容についての概略を述べている。

第1章では、デカリン骨格により構築された円筒型クラウンエーテルの合成とカチオン錯形成性能について述べている。すなわち、第1節では、トリデカリノ-18-クラウン-6がカリウムイオンに対し優れた錯形成性能と同時に高いカリウムイオン/ナトリウムイオン選択性を示すことを明らかにしている。第2節では、ジデカリノ-18-クラウン-6がアルカリ金属イオンに対し、1:1(クラウンエーテル:カチオン)錯体のみを形成する1:1化学量論選択性を有することを見い出している。第3節では、ジデカリノ-14-クラウン-4が高いリチウムイオン抽出能ときわだったりチウムイオン/ナトリウムイオン抽出選択性を有することを見い出している。第4節では、大環状円筒型クラウンエーテルであるトリデカリノ-27-クラウン-9が有機イオンであるグアニジウムイオンと強く錯形成することについて述べている。

第2章では、円筒型クラウンエーテルとタリウム(I)イオンおよびジアルキルタリウム(III)イオン(アルキル=メチル, エチル)との錯形成, ならびに錯体におけるデカリン骨格のカチオンに対する効果について述べている。すなわち、第1節では、ジデカリノ-18-クラウン-6がジアルキルタリウム(III)イオンにおけるメチル基とエチル基の大きさを識別することについて述べている。第2節では、円筒型クラウンエーテルの高い錯形成能が脂環群の包み込み効果によるものであることを明らかにしている。第3節では、ジデカリノ-18-クラウン-6・過塩素酸ジメルトリウム(III)錯体およびトリデ

カリノ-18-クラウン-6・過塩素酸ジメチルトリウム(Ⅲ)錯体のX線構造解析を行ない、デカリン骨格がジメチルトリウム(Ⅲ)イオンを包み込んでいることを明らかにしている。

第3章では、球状クリプタンドであるトリデカリノ〔2・2・2〕クリプタンドが塩基性反応条件下でプロトンクリプテートを生成することを明らかにしている。

結論では、本論文の成果を要約し全体を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は親油性多脂環群の構造的特徴の活用を基盤とする分子設計から案出された高選択的分離機能を有する新規円筒型ホストの開発を目的とするものである。主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 環状のゲスト捕捉部クラウンエーテルを共有するポリプロペランというユニークなトポロジーを有する一連の円筒型ホスト群が、アルカリ金属イオン類や有機イオンであるグアニジニウムイオンなどのさまざまなゲストに対し、擬円筒を構成する多脂環群の包み込み効果に基因する特徴的な高選択的機能を有することを明らかにするとともに、特に水溶液中のリチウムイオンに対し優れた抽出率と同時に高い選択性を有するジデカリノ-14-クラウン-4を開発することにより、リチウム資源の乏しいわが国において緊急課題となっている海水からのリチウム抽出に関する重要な基礎的知見を提供している。
- (2) トリデカリノ-18-クラウン-6・過塩素酸ジメチルトリウム(Ⅲ)錯体のX線構造解析により、デカリン骨格群が擬円筒を構築するとともにジメチルトリウム(Ⅲ)イオンを円筒内部に包み込んでいることを明らかにしている。
- (3) 球状ホスト〔2・2・2〕クリプタンドへの多脂環群の組み込みにより〔2・2・2〕プロトンクリプテートを生成させるうることを明らかにしている。

以上の研究成果は、有機構造化学および機能材料化学の分野における学術ならびに応用両面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あるものと認める。