



Title	大環状シップ塩基配位子およびその遷移金属錯体に関する研究
Author(s)	藤原, 学
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35553
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

氏名・(本籍)	藤 原 學
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 7568 号
学位授与の日付	昭和 62 年 2 月 27 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	大環状シップ塩基配位子およびその遷移金属錯体に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 庄野 利之 教授 舛林 成和 教授 小泉 光恵 教授 高棕 節夫 教授 城田 靖彦

論文内容の要旨

本論文は環内に不飽和結合を有する大環状テトラアザ、ペンタアザ配位子およびその遷移金属錯体の合成と性質に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論 5 章、結論からなっている。

緒論では、本研究の背景ならびに目的と意義を述べ本研究の占める位置を明らかにしている。

第 1 章では、14, 18 および 22 員環のテトラアザ配位子の合成と銅 (II), ニッケル (II) 錯体の性質について述べている。すなわち、14 員環錯体が平面であるのに対し、18 員環錯体では擬四面体となり 22 員環化合物では環内に複数個の金属イオンが入った複核錯体が得られており、環の大きさが錯体の立体構造に及ぼす影響を明らかにしている。

第 2 章では、 γ 位にニトロ基を有する 14, 16 および 18 員環のテトラアザ銅 (II) 錯体のテンプレート合成反応について述べ、このテンプレート反応は 4 段階で進行し、ジアミンのメチレン鎖が長くなるにつれて大環状化合物生成速度が著しく増大することを見出している。

第 3 章では、置換基としてニトロ基、カルバモイル基を有する 14 員環テトラアザ配位子の合成と置換基効果について述べている。すなわち、溶媒抽出剤としてはニトロ基を有する配位子が最もすぐれており、銅 (II) とニッケル (II) イオンの完全分離が期待できることを明らかにしている。

第 4 章は、大環状テトラアザ化合物を含む高分子配位子を合成し、その分析化学的応用について述べたものである。すなわち銅 (II) イオンに対する溶媒抽出剤としては高分子効果のため抽出速度が非常に速く、また金属イオンの捕集に際しては銅 (II) イオンのみが捕集され溶媒抽出剤として実用に供しうることを認めている。

第 5 章では、大環状テトラアザおよびペンタアザ配位子を合成し、溶媒抽出剤としての性能を評価し

た結果、配位子のフレキシビリティーと水に対する親和性が抽出能に大きく影響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

大環状ポリアザ配位子およびその遷移金属錯体は、天然化合物であるボルフィリンに関連して近年非常に多くの研究がなされている。しかしこれら大環状ポリアザ化合物のなかで、環内に不飽和結合を有する大環状シップ塩基化合物およびその遷移金属錯体に関する研究例は比較的少ない。

本論文は、新規な大環状シップ塩基配位子を簡便に合成する方法を見い出して、それらの遷移金属錯体の性質を詳細に検討し、さらにこれら配位子が銅（II）イオンの選択的溶媒抽出剤および捕集剤として応用可能なことを明らかにした研究をまとめたもので、主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) アセチルアセトンとジアミンより18員および22員環テトラアザ配位子を新たに合成し、テトラアザ環の大きさが、銅（II）錯体の立体構造と密接に関連しており、14員環化合物においては平面であったものが18員環化合物では擬四面体となり、22員環化合物では環内に複数個の銅（II）イオンが入った多核錯体となることを明らかにしている。
- (2) ビス（3-ニトロセチルアセトナト）銅（II）錯体とジアミンとの反応により γ 位にニトロ基を有する14、16および18員の大環状テトラアザ銅（II）錯体を得、その生成速度はジアミンのメチレン鎖長が長くなるにともない著しく増大することを発見している。
- (3) γ 位にニトロ基を有する14員環テトラアザ配位子は酸性水溶液からでも銅（II）イオンの抽出が可能で銅（II）イオンの抽出分離試剤として有用であることを見い出している。
- (4) 大環状ペンタアザ配位子を合成し、溶媒抽出剤としての応用を試み対応するテトラアザ配位子よりも銅（II）イオンの抽出能が向上することを認め、その原因を考察している。

以上のように本論文は環内に不飽和結合を有する大環状配位子の合成と、その遷移金属錯体の性質を解明して遷移金属イオンの分離、分析法への応用の道を拓いたもので工業化学ならびに分析化学の分野において、工学的にも工業的にも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。