The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	色素化アセランドとそのゲスト選択呈色における構造相関の研究
Author(s)	石崎, 結香
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36397
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

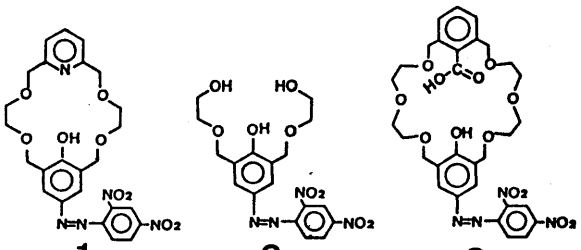
【1】

氏名・(本籍)	石崎結香（いしざきゆか）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 8544 号
学位授与の日付	平成元年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	**色素化アセランドとそのゲスト選択呈色における構造相関の研究**
論文審査委員	(主査) 教授 三角 荘一 (副査) 教授 村田 一郎　教授 高橋 成年

論文内容の要旨

一般にホスト化合物が，イオン－双極子相互作用，水素結合力でゲストカチオンを捕捉することはよく知られているが，クーロン力を利用する取り込みについては，あまり研究が行われていない。そこで，ホスト－ゲスト相互作用におけるクーロン力と空孔の役割を調べるために，色素化アセランド（酸性結合部を有する色素化ホスト）類のアミン選択呈色におけるホスト－ゲスト構造相関の検討を行った。

ピリジン環，ベンゼン環などの芳香環ユニットを導入することによってクラウン環の空孔の形や大きさを種々に変えた22種のアセランドを合成し，アミン選択性を調べた結果，**1**は，アセトニトリル中，1級アミンと酸塩基反応により，アンモニウムフェノラートを生成して，574～586nm に吸収極大を示す紫色に呈色した。一方，2級，3級アミンでは，ジメチルアミン（592nm）を除いて，602～606 nmの長波長域に極大を示す水色であった。また，ポダンド型アセランド**2**はクロロホルム中，1級及び，



1　**2**　**3**

2級アミンとアンモニウムフェノラートを生成して紫色に呈色したが，3級アミンでは全く反応が起こらず，溶液は黄色のままであった。これら**1**，**2**のゲスト選択性はアミンの塩基性，立体障害にほとんど関

係無く，アミンの級数のみに依存しており，**1**と**2**を組合わせて用いることによって，アミンの級数，言い換えれば置換基数が簡単に判別できるという興味深い結果が得られた。

二塩基酸**3**はクロロホルム溶液中，モノアミンを添加すると，紫色（λ max≒570nm）に呈色するが，ジアミンとは1：1錯体を生成し，530nm付近へと大きくブルーシフトした極大を示して，桃色となった。また**3**とピペリジンの錯体の安定度定数は，約10^3 M^{-1}であるのに比べて，ゲストがピペラジンの場合は約10^6 M^{-1}と千倍もの選択性の差が見られ，**3**に複数のアニオン性結合部を導入した著しい効果が観察できた。さらに，**3**とピペラジンの1：1錯体のX線結晶構造解析によると，ピペラジンジカチオンが**3**の2つのアニオン性結合部により，空孔内にサンドイッチ状に強固に取り込まれており，その水素結合距離は非常に短く，強い相互作用の存在が確認できた。

種々のアセランドとアミン類の錯体の安定度定数は，アミンの塩基性とはほとんど関係無く，ホストーゲストの構造相補性に強く依存しており，構造の似たアミン間では，極大波長と安定度定数の大きさに相関があることが判明した。さらに，錯生成反応のエンタルピー，エントロピー変化を測定したところ，ポダンド型アセランドは，環状のものに比べてエントロピー変化が大きいなど，いくつかの興味深い知見が得られた。

論文の審査結果の要旨

酵素反応，イオン輸送など生体系の分子認識に関連してホストゲスト相互作用は近年特に注目を浴びてきた。ホスト分子のゲストカチオン取り込みについては各種の相互作用が知られているが，石崎君は従来組織的な研究が行われていないクーロン力に着目して研究を進めた。すなわち，相互作用におけるホストの空孔とクーロン相互作用の効果を検討する対象化合物として，フェノール酸性基をもつ各種の色素化アセランドを合成し，ホストゲスト相互作用における構造相関の研究を行った。

ニトロアゾフェノールを発色色素基として，また各種の芳香環を組み込んだクラウン型，ポダンド型ホスト分子を多数合成し，それらのゲストアミン選択的捕捉と呈色などについて多くの興味ある研究成果を得た。中でも，ポダンド型アセランドを含む色素化ホストの組合せ使用により，アミンの置換数（またはアミン級数）を呈色反応より決定しうるという成果は分子認識の基礎の観点からその意義はきわめて大きい。また，カルボキシル基を空孔内にもつクラウン型色素化アセランドとピペラジンより生成する塩錯体の分子構造の解明は，第2級アミンをゲストとするクラウン錯体の世界最初の報告であって，ホストゲスト化学の基礎研究に重要な貢献をなすものとして高く評価されている。石崎君はその他上述の多くのアセランドアミン塩錯体の安定度定数の測定と可視吸収スペクトルの吸収極大値に及ぼすホストゲスト構造相関について研究を行い，ホストゲスト分子構造の適合性がアミン塩基性の強さよりむしろ大きな要因であることを明らかにした。この構造相関の研究は地道で綿密な測定データの解析が要求されるものであり，石崎君の忍耐力に負うところが多くその成果はきわめて大きい。

このように石崎君の研究は色素化酸性ホストのアミン選択的捕捉と呈色における構造相関について重要な知見を得たものであり，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。