



Title	Studies on Synthesis and Properties of Macrocyclic Multidentates Related to Crown Ethers
Author(s)	松嶋, 健兒
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36850
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)	まつ	しま	けん	じ
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8720	号	
学位授与の日付	平成元年	5月	1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	Studies on Synthesis and Properties of Macrocyclic Multidentates Related to Crown Ethers (クラウンエーテル関連大環状多座配位子の合成と物性に関する研究)			
論文審査委員	(主査) 教授 岡原 光男			
	(副査) 教授 米山 宏 教授 足立 吟也 教授 永井 利一			
	教授 野村 正勝 教授 池田 功 教授 城田 靖彦			

論文内容の要旨

本論文はエステル型クラウンエーテル, N-置換モノアザクラウンエーテル, アミド型クラウンエーテルなどのクラウンエーテル関連多座配位子の合成と物性に関する研究をまとめたもので, 緒言, 本文3章, 結論からなっている。

緒言では, 本研究の目的と意義を述べ, 本研究の占める位置を明らかにしている。

第1章では, エステル結合を含むクラウンエーテルの新しい合成法を開発し, これらの方法を用いて, 従来ほとんど知られていないモノエステル型クラウン化合物, ならびにアルキル置換誘導体, 窒素ならびに硫黄類縁体などの新規化合物を合成している。また, 生成物の錯形成能を測定し, 化学構造と配位能力の関係について考察している。

第2章では, N-置換クラウンエーテルの錯形成能が溶液のpH変化に伴って可逆的に大幅に変化することを利用して, 塩化メチレン層を液膜とし, オクチルモノアザ-18-クラウン-6および対応するN-ラリアートエーテルをキャリヤーとするプロトン駆動型の新しい能動輸送系を構築し, アルカリ金属陽イオンの選択的輸送を行った結果について述べている。特に, N-置換アザクラウンエーテルとピクリン酸の混合物がキャリヤーとして優れていることを見出し, これを利用して特異な選択性をもつ新しいアルカリ金属陽イオンの選択的能動輸送系を開発している。さらに, 2つの15-クラウン-5環をもつアミノ型またはアミド型のアルキル置換マロン酸型ビスクラウン誘導体2系列を合成して, これらの化合物のイオンキャリヤーとしての特性を明らかにしている。

第3章では, クラウン環内または環外に1つのアミド基をもつ大環状配位子を合成して, 陽イオンへの配位の際のアミド基の配向の影響を明らかにしている。この結果に基づき, 環内へのアミド基の導入

によって、特別の陽イオン選択性を与える可能性を示唆している。

結論では、本研究で得られた主要な知見を総括している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、金属の選択的分離、濃縮剤や天然の大環状抗生物質モデルなどとして、近年注目を集めている、大環状多座配位子の開発を目的として行われた研究結果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 環内にエステル結合を含むポリエーテルーエステル型大環状化合物をポリエーテルカルボン酸の分子内環化反応によって簡単に合成する方法を開発し、その反応機構を解明している。また、この方法により環内に硫黄、窒素などのヘテロ原子を含む多数のエステル型クラウン化合物を合成し、金属陽イオンに対する錯形成能と化学構造との関連を明らかにしている。
- (2) 親油性アザラリアートエーテル類をキャリヤーとする陽イオンの液膜輸送を検討し、油層をはさむ二水層間のpHの差を利用する巧妙な方法によって、選択的なプロトン駆動能動輸送の達成に成功している。特に、親油性の高いピクリン酸陰イオンを対イオンとして用いた場合には、比較的錯形成能の低いアザクラウン類の場合でも輸送効率が著しく高められることを見出し、輸送機構の解明を行っている。
- (3) 環内外にアミド結合をもつクラウンエーテル型大環状多座配位子を合成し、カルボニル基の配位が選択的な錯形成に重要であることを明らかにしている。

以上のように本論文は、大環状多座配位子の合成、物性および利用に関して有益な基礎的知見を与えたもので、有機合成化学、有機工業化学の分野で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。