Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Syntheses and Complexing Ability of Novel Polyether-type Host Compounds
Author(s)	脇田, 龍平
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37278
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【4】

氏名・(本籍)	脇田龍平（わきた りゅうへい）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 9719 号
学位授与の日付	平成3年3月26日
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	Studies on Syntheses and Complexing Ability of Novel Polyether－type Host Compounds **(新規ポリエーテル型ホスト化合物の合成と錯形成能に関する研究)**
論文審査委員	(主査) 教授 岡原 光男　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

論文内容の要旨

本論文は種々の環状あるいは非環状ポリエーテル型ホスト化合物を新たに合成しその錯形成能について検討した結果をまとめたものであり，緒言，本文6章および結論からなっている。

緒言では，本研究の背景，目的，及びその内容についての概略を述べている。

第1章では，アザクラウン環内窒素原子上に電子供与性側鎖をもつN－ピボットラリアートエーテルを合成し，バルク液膜系でのアルカリ金属イオン輸送について検討している。合成した化合物の中でも特に14－クラウン環をもつラリアートエーテルが高いリチウムイオン選択的輸送能をもつことを見いだしている。

第2章では，12から14員環のクラウン環内炭素原子上に電子供与性側鎖をもつC－ピボットラリアートエーテルを合成し，塩化メチレン－水系でのアルカリ金属塩抽出について検討している。側鎖の二次的な配位効果により，これらのラリアートエーテルが側鎖をもたないクラウンエーテルよりも高いリチウムイオン選択的抽出能をもつこと，中でも13－クラウン環とキノリニルオキシ側鎖をもつものが特に優れた抽出能をもつことを見いだしている。

第3章では，保護基を用いずにブロモメチル基をもつモノアザ15－クラウン－5を収率よく合成する方法を開発している。

第4章では，キナルジン酸を配位部位にもつ非環状カルボン酸型イオノホアを合成し，バルク液膜系でのアルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオン輸送能について検討している。オクチル基をもつほとんどの化合物に対して良好な選択的輸送能を見いだすとともに，輸送時のカチオン供給相側界面におけるイオノホアの配向性が選択性に強く影響していることを見いだしている。

第5章では，オリゴエチレングリコールの両端に8－キノリニル基を有する非環状多座配位子を合成

し，アルカリ金属イオンに対する錯形成能について検討している。通常のグライムよりも高い錯形成能およびオキシエチレン鎖長が5の時にカリウムイオンに対する抽出能の極大値が存在することを見いだしている。また，プロトン核磁気共鳴分光光度法によって溶液中での錯体の構造についても考察している。

第6章では，オリゴエチレングリコールの両端にキナルジン酸エステル部分を導入した非環状多座配位子を合成し，そのアルカリ金属イオンに対する錯形成能について検討している。オキシエチレン鎖長が4の化合物において18－クラウン－6に匹敵する非常に高いカリウムイオン抽出能を見いだすとともに，溶液中での錯体の構造についても考察している。

結論では，本論文で得られた知見を総括している。

論文審査の結果の要旨

特定のゲスト化合物と選択的に錯形成できるホスト化合物に関する研究が近年活発に行われている。本研究は主としてアルカリ金属，アルカリ土類金属イオンに対する新しいホスト化合物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) リチウムイオン選択性を示すホスト化合物の開発を指向して12から14員環のN－ピボットおよびC－ピボットラリアートエーテルを合成し，その錯形成能を液膜輸送実験および溶媒抽出実験により評価している。その結果，高いリチウムイオン選択的錯形成能をもつ化合物（オクチルオキシモノアザ14－クラウン－4，キノリニルオキシメチル－メチル13－クラウン－4）を見いだすとともに，それらの高い錯形成能がクラウン環内と電子供与性側鎖の双方に含まれる配位原子の協同的な配位効果によるものであることを明らかにしている。

(2) クラウン環内に異なる置換基を導入しうるブロモメチルメチルモノアザクラウンエーテルを保護基を用いることなく簡便に合成する方法を開発している。

(3) キナルジン酸を配位部位にもつ非環状カルボン酸型イオノホアを合成し，バルク液膜系でのアルカリ金属イオン，アルカリ土類金属イオン輸送能を調べた結果，親油性側鎖をもつほとんどの化合物について良好な選択的輸送能を見いだし，理由を考察している。

(4) 分子両末端に剛直な配位部位（8－キノリニルオキシ，2－メトキシカルボニル－（8－キノリニルオキシ））をもつ非環状ホスト化合物を合成しその錯形成能と錯体構造について検討している。その結果，カリウムイオンに対する抽出能力が特定の鎖長の時極大値をもつことを見いだしている。さらに錯体の構造についてはプロトン核磁気共鳴分光光度計を用いた解析により，錯形成時のホスト末端芳香環間のスタッキングによる構造の安定化が，ホストの錯形成能の増大に寄与していることを示唆している。

以上のように，本論文は種々の環状あるいは非環状のポリエーテル型ホスト化合物を新たに合成し，アルカリ金属イオンあるいはアルカリ土類金属イオンに対する錯形成能について有用な知見を与えたもので，学術的にも工業的応用をはかるうえでも資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。