



Title	STUDIES ON SYNTHESIS AND MOLECULAR RECOGNITION ABILITY OF CROWN ETHERS BEARING PLURAL ELECTRON- DONATING SIDEARMS
Author(s)	村岡, 雅弘
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41430
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	村岡 雅弘
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第14588号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科分子化学専攻
学位論文名	STUDIES ON SYNTHESIS AND MOLECULAR RECOGNITION ABILITY OF CROWN ETHERS BEARING PLURAL ELECTRON- DONATING SIDEARMS (複数の電子供与性側鎖をもつクラウンエーテルの合成と分子認識能 に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 池田 功 (副査) 教授 野村 正勝 教授 村井 真二 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 黒澤 英夫 教授 松林 玄悦 教授 真嶋 哲朗 教授 坂田 祥光 教授 田中 稔

論文内容の要旨

本論文は、複数の電子供与性側鎖をもつクラウンエーテルの合成と分子認識能に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論四章、および総括からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義およびその背景について述べ、とくにクラウン誘導体の重要性と分子認識への応用に関するこれまでの報告例を紹介し、さらに、本研究の概略についても示している。

第一章では、2本のカルボン酸側鎖をもつクラウンエーテル誘導体による $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$ および $\text{Ca}^{2+}-\text{K}^+$ の対向上り坂輸送において、15-クラウン-5誘導体では酸性側に Ca^{2+} 、塩基性側に Na^+ を、18-クラウン-6誘導体では酸性側に Ca^{2+} 、塩基性側に K^+ をそれぞれ双方向に同時に輸送しうることを見出している。さらに、 $\text{Ca}^{2+}-\text{K}^+$ および K^+-Na^+ の対向輸送に有効なそれぞれのイオノホアを併用することにより、酸性側に Ca^{2+} と K^+ を、塩基性側に Na^+ を濃縮しうることを見出している。

第二章では、2本の長鎖アルキル基をそれぞれ異なる炭素上にもつ18-クラウン-6並びに15-クラウン-5誘導体の気-液界面におけるアルカリ金属イオンに対する分子認識挙動を表面圧-占有面積曲線の測定に基づき検討し、均一溶液系での錯安定度定数並びに液-液抽出実験結果との比較により、気-液界面における錯形成挙動は液-液抽出系に類似していることを明らかにしている。

第三章では、2本の電子供与性側鎖の置換位置並びに立体配置の異なる二鎖型15-クラウン-5誘導体のアルカリ金属イオンに対する錯形成挙動において、シス型誘導体では側鎖の置換位置の違いによって錯形成特性に顕著な差が認められることを明らかにしている。また、これまでに報告されている15-クラウン-5誘導体- Na^+ 錯体の中でも最も高い錯安定性を示す誘導体の合成に成功している。

第四章では、ラセミ体として化学合成したクラウンジオールのリパーゼによる光学分割により、極めて簡便に当該キラル化合物が得られることを見出している。さらにその誘導体とKIとの錯体を合成して、X線結晶解析によりその絶対構造を明らかにしている。また、このキラルクラウン誘導体がアンモニウム塩の不齊識別能をもつことを見出している。

結論では、以上の結果についての総括を記している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、複数の電子供与性側鎖をもつクラウンエーテルの合成と、その分子認識能の解明に関するものである。主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+$ および $\text{Ca}^{2+}-\text{K}^+$ の対向上り坂輸送に 2 本のカルボン酸側鎖をもつクラウンエーテル誘導体を用いることにより、15-クラウン-5 誘導体では酸性側に Ca^{2+} 、塩基性側に Na^+ を、18-クラウン-6 誘導体では酸性側に Ca^{2+} 、塩基性側に K^+ をそれぞれ双方向に同時に輸送しうることを見出している。さらに、 $\text{Ca}^{2+}-\text{K}^+$ および K^+-Na^+ の対向輸送に有効なそれぞれのイオノホアを併用することにより、酸性側に Ca^{2+} と K^+ を、塩基性側に Na^+ を濃縮しうることを見出している。
- (2) 2 本の長鎖アルキル基をそれぞれ異なる炭素上にもつ18-クラウン-6 並びに15-クラウン-5 誘導体の気-液界面におけるアルカリ金属イオンに対する分子認識挙動を表面圧-占有面積曲線の測定結果に基づき検討し、均一溶液系での錯安定度定数並びに液-液抽出実験結果との比較により、気-液界面における錯形成挙動は液-液抽出系に類似していることを明らかにしている。
- (3) 2 本の電子供与性側鎖の置換位置並びに立体配置の異なる二鎖型15-クラウン-5 誘導体のアルカリ金属イオンに対する錯形成挙動において、シス型誘導体では側鎖の置換位置の違いによって錯形成特性に顕著な差が認められることを明らかにしている。また、これまでに報告されている15-クラウン-5 誘導体- Na^+ 錯体の中で最も高い錯安定性を示す誘導体の合成に成功している。
- (4) ラセミ体として化学合成したクラウンジオールのリバーゼによる光学分割により、極めて簡便に当該キラル化合物が得られることを見出している。さらにその誘導体とKIとの錯体を合成して、X線結晶解析によりその絶対構造を明らかにしている。また、このキラルクラウン誘導体がアンモニウム塩の不斉識別能をもつことを見出している。

以上のように、本論文は複数の電子供与性側鎖をもつクラウンエーテルの分子認識能について述べたものである。これらの成果は、クラウンエーテル化学の分野だけでなく、広く分子認識化学、さらには有機合成化学の分野に対して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。