



Title	Development of New Anion Receptors and Self-assembling Systems Based on Hydrogen Bonding of Thiourea Group
Author(s)	佐々木, 真一
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41481
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	佐々木 真一
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 7 4 4 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 基礎工学研究科化学系専攻
学 位 論 文 名	Development of New Anion Receptors and Self-assembling Systems Based on Hydrogen Bonding of Thiourea Group チオ尿素基の水素結合に基づく新規なアニオンレセプターと自己集合系の開発
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 戸 部 義 人 (副査) 教 授 村 橋 俊 一 教 授 谷 一 英

論 文 内 容 の 要 旨

近年、生体内における重要なアニオン種を選択的に検出するセンサーへの応用に関連して、中性のアニオンレセプターの開発が強く求められている。本研究は、チオ尿素基の水素結合に基づく新規なアニオンレセプターの開発と、その研究過程で見いだした特異な自己集合系についてまとめたもので、三章から構成されている。

第一章では、本研究の目的および意義について述べている。

第二章では、チオ尿素基の新しい水素結合パターンについて述べている。すなわち、メタキシリレン型のチオ尿素類が分子間水素結合により自己集合し、二量体を形成する現象を明らかにしている。溶液中におけるこの特異な二量体形成については、¹H-NMR ならびに IR スペクトル、および VPO 法による分子量測定により解析し、結晶中の構造については X 線結晶構造解析を行っている。また、様々な置換基をもつ誘導体を合成し、それらの会合定数を測定することによって、二量化におよぼす置換基の立体的、電子的要因について詳細に検討している。さらに、この特異な自己集合系を超分子構造の構築に応用するため、水素結合のテンプレート効果に基づくカテナン合成についても試みている。

第三章では、チオ尿素基の水素結合に基づく新規なアニオンレセプターの開発について述べている。従来知られている尿素系アニオンレセプターは、比較的単純な構造の非環状化合物に限られていたため、シクロファン構造をもつ環状のチオ尿素類を合成し、そのアニオン捕捉能と構造との関連について検討している。レセプターと種々のアニオンとの錯形成能は、¹H-NMR スペクトルを用いた滴定法により評価し、環状のレセプターが非環状化合物よりも高い錯形成能を示すことを明らかにしている。さらに、3 次元的な構造をもつラリアート型レセプターならびにクリプタンド型レセプターの合成とアニオン捕捉能についても検討している。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

近年、生体内における重要なアニオン種を選択的に検出するセンサーへの応用に関連して、中性のアニオンレセプターの開発が強く求められており、この目的のためにアミドや尿素、あるいはチオ尿素基の水素結合の利用が注目を集めている。また、これらの官能基の水素結合は、分子の自己集合により複雑な構造を構築しようとする「超分子化

学」の分野において、主要な非共有結合性相互作用として利用されている。

本論文は、チオ尿素基の水素結合に基づく新規なアニオンレセプターの開発と、その研究過程で見いだされた特異な自己集合系についてまとめたものである。主な結果を要約すると次のとおりである。

(1)メタキシリレン型のチオ尿素類が、溶液および結晶中でチオ尿素基の分子間水素結合に基づく特異な直交型二量体構造をとることを明らかにした。

(2)様々な置換基をもつ誘導体を合成し、置換基が二量化におよぼす立体的、電子的要因について検討した。

(3)アニオン捕捉部位として、複数のチオ尿素基を環構造で固定したシクロファン型レセプターを合成した。

(4)チオ尿素レセプターは種々のゲストアニオンと1:1錯体を形成し、なかでもリン酸および酢酸イオンに対して選択性を示すことを明らかにした。

(5)環状のチオ尿素類は、非環状レセプターよりもアニオンと強く錯形成し、環構造にもう一つチオ尿素鎖を組み込んだラリアート型レセプターは、さらに強いアニオン捕捉能をもつことを明らかにした。

(6)三次元的な構造をもつクリプタンド型レセプターおよび対応する非環状レセプターのアニオン捕捉能について検討した。

以上のように本研究は、新規なチオ尿素誘導体の創成とその機能の解明を行ったものであり、チオ尿素基の水素結合の有用性に関する多くの知見を含んでいる。これらの成果は、機能性材料の開発や超分子化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。