

Title	Studies on discrimination of alkali metal cations by C-Pivot lariat ethers and acyclic analogues
Author(s)	喜多, 幸司
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42309
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	喜多幸司		
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 16176 号		
学位授与年月日	平成13年3月23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 DISCRIMINATION OF ALKALI METAL CATIONS BY C-PIVOT LARIAT ETHERS AND ACYCLIC ANALOGUES (C-ピボットラリアートエーテルと非環状類縁体によるアルカリ金属イオンの識別に関する研究)		
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 眞二	教授 井上 佳久
	教授 馬場 章夫	教授 黒沢 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

本論文では、C-ピボットラリアートエーテルと非環状類縁体によるアルカリ金属イオンの識別に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論3章、結論からなっている。

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、クラウンエーテル類縁体の重要性と分子認識への応用の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、三本の配位性側鎖の結合部位に2-メチルグルセロール骨格を有する非環状三鎖型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・選択性について溶媒抽出実験、錯安定度定数、UV、¹H-NMR スペクトルの測定に基づき検討し、その結果、2-メチルグルセロール骨格を有する非環状多座配位子は、トリス(ヒドロキシメチル)エタンを骨格とする配位子に比べ優れた錯形成能と高い選択性を有していることを示している。また配位性側鎖の結合部位の骨格による顕著な違いは、三本の配位性側鎖が協同的に配位して三次元的にカチオンを捕捉するためと結論づけている。

第二章では、16-クラウン-5のトリメチレン部位の中心炭素に電子供与性側鎖をもつラリアートエーテルに関して、その側鎖の酸素原子が直接ピボット炭素に結合しているタイプと、一つのメチレン基を介して結合しているタイプの2種類のラリアートエーテルを合成し、そのアルカリ金属イオンに対する錯形成能を溶媒抽出実験、錯安定度定数、UV、¹H-NMR スペクトルの測定に基づき検討し、その結果、両者の錯形成能に劇的な差があり、側鎖の酸素原子が直接ピボット炭素に結合しているタイプが特にK⁺に対して18-クラウン-6に匹敵する高い錯形成能を示し、その選択性が16-クラウン-5のNa⁺からK⁺に変化することを明らかにしている。

第三章では、16-クラウン-5を基本構造とし、pHに応答するカルボキシル基と電子供与性基の2本の側鎖を有するラリアートエーテルを合成しこれをイオノホアとするNa⁺とK⁺の対向上下坂輸送について検討し、その結果、それぞれの濃度勾配に逆らって塩基性側へはK⁺が、酸性側へはNa⁺が輸送されるという、新規なNa⁺-K⁺対向上下坂輸送系の構築に成功している。

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、C-ピボットラリアートエーテルと非環状類縁体によるアルカリ金属イオンの識別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)三本の配位性側鎖の結合部位に2-メチルグルセロール骨格を有する非環状三鎖型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・選択性について溶媒抽出実験、錯安定度定数、UV、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定に基づき検討した結果、2-メチルグルセロール骨格を有する非環状多座配位子は、トリス(ヒドロキシメチル)エタンを骨格とする配位子に比べ優れた錯形成能と高い選択性を有していることを見出している。配位性側鎖の結合部位の骨格による顕著な違いは、三本の配位性側鎖が協同的に配位して三次元的にカチオンを捕捉するためとしている。
- (2)16-クラウン-5のトリメチレン部位の中心炭素に電子供与性側鎖をもつラリアートエーテルに関して、その側鎖の酸素原子が直接ピボット炭素に結合しているタイプと、一つのメチレン基を介して結合しているタイプの2種類のラリアートエーテルを合成し、そのアルカリ金属イオンに対する錯形成能を溶媒抽出実験、錯安定度定数、UV、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定に基づき検討した結果、両者の錯形成能には劇的な差があり、側鎖の酸素原子が直接ピボット炭素に結合しているタイプが特に K^+ に対して18-クラウン-6に匹敵する高い錯形成能を示し、その選択性が16-クラウン-5の Na^+ から K^+ に変化することを明らかにしている。
- (3)16-クラウン-5を基本構造とし、pHに応答するカルボキシル基と電子供与性基の2本の側鎖を有するラリアートエーテルを合成しこれをイオノホアとする Na^+ と K^+ の対向上り坂輸送について検討した結果、それぞれの濃度勾配に逆らって塩基性側へは K^+ が、酸性側へは Na^+ が輸送されるという、新規な Na^+-K^+ 対向上り坂輸送系の構築に成功している。

以上のように、本論文はC-ピボットラリアートエーテルと非環状類縁体によるアルカリ金属イオンの識別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。