

Title	STUDIES ON DISCRIMINATION OF METAL IONS AND AMMONIUM IONS BY CROWN ETHER ANALOGUES WITH POLYCYCLIC AROMATIC RINGS
Author(s)	中原, 佳夫
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/70">https://hdl.handle.net/11094/70</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	なか 原 佳 夫
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 19450 号
学位授与年月日	平成 17 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 DISCRIMINATION OF METAL IONS AND AMMONIUM IONS BY CROWN ETHER ANALOGUES WITH POLYCYCLIC AROMATIC RINGS (多環式芳香環を有するクラウンエーテル類縁体による金属イオンおよびアンモニウムイオンの識別に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 明石 満  (副査) 教授 松林 玄悦 教授 田中 稔 教授 茶谷 直人 教授 井上 佳久 教授 馬場 章夫 教授 神戸 宣明 教授 黒澤 英夫 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、多環式芳香環を有するクラウンエーテル類縁体による金属イオンおよびアンモニウムイオンの識別に関して新たな方法論をまとめたものであり、緒論、本論 3 章、結論から構成されている。

緒論では、本研究の背景、目的と意義、および研究内容の概略について述べている。

第 1 章では、ピレン環を二つの側鎖末端に有する新規な二種類のラリアートエーテル類の合成、ならびにそれらホスト分子によるアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンの蛍光検出について述べている。大きな蛍光シグナルの応答を引き起こすためには、適切な環サイズを持つクラウン環と配位性側鎖の共同効果が重要であることを明らかにした。

第 2 章では、ピレン環を有する新規モノアザクリプタン誘導体の合成、ならびにそれらホスト分子の水中におけるアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオン存在下の蛍光特性について述べている。高い錯形成能を有するクリプタン骨格と水中で疎水場を提供するミセルを組み合わせることにより、水中での金属イオンの蛍光検出が可能になることを明らかにした。特にバリウムイオンに対しては極めて高い選択性と高い感度で検出されることから、水中で有効に機能する新規バリウムイオンセンサー素子としての応用が期待される。また本蛍光認識素子を用いれば、界面活性剤水溶液の臨界ミセル濃度を極めて高感度でかつ簡便に決定できることが示された。検出能に関しては、既存の蛍光プローブを用いる手法と比較検討した結果、特に非イオン性界面活性剤の低濃度領域における臨界ミセル濃度の測定では、従来法よりも本手法は有効に機能することを明らかにした。

第 3 章では、芳香環側鎖を有する新規  $C_2$ -対称二鎖型キラルクラウンエーテルを合成し、側鎖の芳香環が不斉識別能に与える影響について検討している。クラウン側鎖の酸素原子と芳香環との間のメチレン基の存在が、NMR シフト試薬として用いる際に、光学異性体混合物のシグナル分離能に大きな影響を与えることが示された。その中でピレニルメチル基を有するキラルクラウンエーテルは、多岐にわたるアンモニウム塩のシグナル分離に対して有効に作用し、またピークのブロード化もほとんど引き起こさないことから、高性能 NMR シフト試薬として利用できることを

明らかにした。

結論では、得られた主要な成果とその意義をまとめている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、特定のゲストイオンを選択的にセンシングする技術に関して新たな方法論を提供するものである。本論文では、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオンに対して優れた錯形成能を示すクラウンエーテルの骨格に、ピレン環を始めとする多環式芳香環を導入してセンシング機能を発現させ、ゲストイオンの認識およびその検出能について検討している。特にホスト分子の骨格構造の違いがセンシング能にどのような影響を与えるかについて詳細に検討しており、得られた主な成果を要約すると次の通りである。(1)ピレン環を二本の電子供与性側鎖の末端に有する二種類のラリアートエーテル類を合成し、それらホスト分子を用いれば、蛍光スペクトル法によりアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを高選択的かつ高感度で検出可能であることを明らかにしている。(2)ピレン環を有する新規モノアザクリプタンド誘導体を合成し、それらホスト分子を用いれば、ミセル共存下で、水中、蛍光スペクトル法により、バリウムイオンを極めて高選択的かつ高感度で検出可能であることを明らかにしている。(3)芳香環側鎖を有する新規  $C_2$ -対称二鎖型キラルクラウンエーテルを合成し、側鎖の芳香環が不斉識別能に与える影響について検討した結果をまとめている。その中で、ピレニルメチル基を側鎖に有するキラルクラウンエーテルは、芳香環の環電流効果により、多岐にわたる光学異性体混合物の NMR シグナル分離に対して有効に作用し、またピークのブロード化もほとんど引き起こさないことから、高性能キラル NMR シフト試薬として利用できることを明らかにしている。以上のように、本論文は多様な分子設計を施したクラウンエーテル類縁体に多環式芳香環を導入することによって、高選択的かつ高感度な金属イオンの蛍光検出、ならびにアンモニウムイオンの不斉識別を実現している。いずれの場合においても、ホスト分子のわずかな構造の違いがゲストイオン検出能に大きな影響を与えることを明らかにしている。本研究で得られた知見は、クラウンエーテル類縁体に限らず高度検出能を示すホスト分子の設計の指針を提供するものであり、分子認識化学の発展に大きく貢献すると考えられる。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。