

氏名(本籍)	岩本仁志(和歌山県)
学位の種類	博士(工学)
学位授与番号	甲第5号
学位授与日付	平成18年3月24日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Complexation and Extraction of Metal Ion by Crown Ether Derivatives Bearing Chromene and Spirobenzopyran Moieties 【和訳】クロメンおよびスピロベンゾピラン部位を有するクラウンエーテル誘導体の金属イオン錯形成と抽出挙動
学位論文審査委員	(主査)教授 木村 恵一 (副査)教授 桶矢 成智 助教授 坂本 英文

## 論文内容の要旨

クラウンエーテルは、1967年、Du Pont社のC. J. Pedersenによって発見された化合物である。クラウンエーテルの性質として、空孔に金属イオンを捕まえて有機溶媒と溶媒和できることにある。たとえば、無機化合物の $\text{KMnO}_4$ はイオン性化合物のため有機溶媒に不溶であるが、18-crown-6が存在するとカリウムイオンがクラウンエーテルと錯形成して、ベンゼンをはじめとする有機溶媒に溶けるようになる。錯体の安定度は、金属カチオンのイオン径と、環の空孔径の相対的な大きさに依存する。X線結晶構造解析などによると、クラウンエーテルと金属イオンのモル比は必ずしも1:1ではなく、空孔に対して金属イオンが大きい場合はサンドイッチ構造をとることがわかっている。逆に空孔の方が大きい場合は複数の金属イオンと錯形成した複核錯体も見だされている。これ以降、クラウンエーテルに関する研究が広範囲で行われるようになり、分子認識や超分子化学という新しい分野の発展の足がかりともなった。更に、クラウンエーテル化合物は、その特異な金属イオン捕捉能により、金属イオンの分離・分析試薬としても利用されている。

本研究では、光応答性を示すフォトクロミック分子を有するクラウンエーテル誘導体を合成し、その金属イオン認識能や錯体の安定性について検討した。

機能性部位として用いたフォトクロミック分子は、UV照射により特定の波長に吸収を持つ化合物へと異性化し、逆に可視光や加熱により元の化合物へと戻る特徴を持つ分子である。ここでは二種類のフォトクロミック分子を取り上げた。一つは紫外光照射により550nm付近に吸収を示すスピロベンゾピランであり、もう一つは480nm付近に吸収を示すクロメンである。これら二つのフォトクロミック分子は、共に紫外光を照射することにより閉環構造から開環構造へと異性化することが知られているが、スピロベンゾピランは、開環によりフェノラートアニオンが生じて双性イオンとなるのに対し、クロメンは開環構造ではカルボニル基が生成して電気的に中性な構造が保たれる。

第一章では、クラウン化クロメン誘導体を合成し、均一系溶媒中、金属イオン存在下での光異性化反応を調べ、金属イオン錯体の化学量論について検討した。その結果、クラウン化クロメン誘導体は金属イオン存在下、紫外光照射により異性化し激的に色調が変化した。一方、暗時においては、アルカリ金属イオン存在下では異性化は確認できなかったが、アルカリ土類金属の存在下で、開環体への若干の熱的異性化が確認できた。このことは、アルカリ土類金属イオンは、アルカリ金属イオンに比べ電荷密度が高く、カルボニル基との相互作用が強く働いているためであると考えられた。これは、紫外光照射後に暗所に静置して開環体が閉環体へと戻る速さ(消色速度定数)を測定したところ、アルカリ土類金属系の戻りがアルカリ金属系に比べ非常に遅いということからも裏付けられた。また、NMR測定の結果、暗時における各イオンとの錯形成比は、12-クラウン-4環を持つ化合物はナトリウムと1:2(金属イオン:クラウン化クロメン)錯体を形成し、カリウムおよびルビジウムでは1:1と1:2錯体の混合物であった。しかし、紫外光を照射することによりすべての錯体が1:1錯体となった。

第二章では、クラウン化スピロベンゾピランの分配能を見積もるため、水相と有機相中での安定性について分子動力学法を用いて計算した。計算の結果、スピロピラン環に直鎖のアルキル基を導入したものとそうでないものとを比べると、有機相でのエネルギーは化合物間で殆ど変わらずほぼ一定であったのに対し、水相でのエネルギーについては、直

鎖アルキル基が長くなるに伴い増大し不安定になっていった。その結果、アルキル基が長い化合物ほど相対的に有機相中の方がエネルギー的に安定となり、抽出能の向上につながると考えられた。さらに、水相と有機相の二相界面モデルを作成してアルキル基を持つスピロベンゾピランの存在状態をシミュレーションしたところ、この分子では、長鎖のアルキル基が有機相に入り込み安定化している様子が確認できた。

更に、アルカリ金属イオンとクラウン化スピロベンゾピラン誘導体とが錯形成したモデルでは、クラウンエーテルの環サイズとアルカリ金属イオンの種類の組み合わせにより立体エネルギーの差に明らかな相違があった。計算により得られた立体エネルギーの差は、クラウン化スピロベンゾピランの紫外光照射における吸光度変化に対し類似の変化(傾向)を示した。更に、有機相に抽出された金属イオン濃度に対しては非常に類似した傾向をもち、計算結果は抽出された金属イオン濃度を如実に表す結果となった。この事により、計算により分子の性質を予測することが可能であり、計算を先行して分子設計を行うことにより新規な機能性分子の早期開発に寄与できるものと考えられる。

## 論文審査結果の要旨

本研究では、新しい光応答性大環状配位子の分子設計を行い、その金属イオン錯形成反応および異性化反応を分光学的に検討した。また、光応答性大環状配位子の金属イオン抽出能を分子動力学計算により解析した。

第一章では、クラウン化クロメン誘導体を設計・合成し、均一系溶媒中、金属イオン存在下での光異性化反応を調べ、金属イオン錯体の化学量論について検討した。その結果、クラウン化クロメン誘導体は金属イオン存在下、紫外光照射によるクロメン部位の開環体への異性化に伴い劇的に色調が変化し、開環体のカルボニル基と金属イオンの強い相互作用が示唆された。また、錯体の組成比を求めたところ、暗時において、ナトリウムイオンと1:2(金属イオン:クラウン化クロメン)錯体を形成するが、紫外光を照射することにより1:1錯体となり、光により錯体の構造(組成)が明確に制御できることを見いだした。第二章では、クラウン化スピロベンゾピランおよびその金属イオン錯体の液液抽出能を見積もるため、水相と有機相中での安定性を分子動力学法により計算した。計算により得られた錯体の立体エネルギーの差とクラウン化スピロベンゾピランの液液抽出における抽出率との間に良好な相関関係が認められ、本分子動力学計算は、金属イオン抽出剤の分子設計に有用であることを示した。

当該論文は新しい研究成果を含んでおり、優れた研究であることが認められた。このことは、権威ある学会誌で数編の研究論文として公表され、また、国内外の学会においても数多くの口頭発表がなされていることから明らかである。さらに、予備審査の結果を受けて、新たな研究結果を得たうえ、論文を加筆修正したことが確認された。

以上の結果および博士論文公聴会(平成18年2月1日開催)を含む審査委員会の審査により、本論文は博士論文として価値あるものと認める。

## 最終試験結果の要旨

平成18年2月14日、全審査員出席のもとに学位申請者に対し、論文内容およびこれに関する事項について試問を行い、最終試験に合格と判定した。