

氏名(本籍)	中村 允(京都府)
学位の種類	博士(工学)
学位授与番号	甲第2号
学位授与日付	平成17年3月25日
専攻	システム工学専攻
学位論文題目	Molecular Design of Novel Crowned Oligo(spirobenzopyran) Derivatives and Photocontrol of Their Metal-Ion Complexation and Extraction (新規クラウン化オリゴ(スピロベンゾピラン)誘導体の分子設計とその金属イオン錯形成及び溶媒抽出の光制御)
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

環状ポリエーテルであるクラウンエーテルは、1960年にデュポン社の研究員であった Pedersen により偶然に発見された。この環状化合物は、環の大きさにより様々なカチオンを選択的に取り込むことができるため、イオン性物質を有機溶媒に溶解させることが可能になり、有機化学の分野に大きな変革をもたらした。それ以後、酸素原子を窒素や硫黄原子に置き換えたクラウン化合物や様々な置換基を持つものも合成され、それらを用いた研究は、分子認識化学や超分子化学という新しい分野を創生するきっかけとなった。また、クラウン化合物は、その金属イオン捕捉能を利用して、分析試薬としても応用されるようになり、今日では色素部位や蛍光部位を有するクラウンエーテルが比色定量試薬として利用されている。

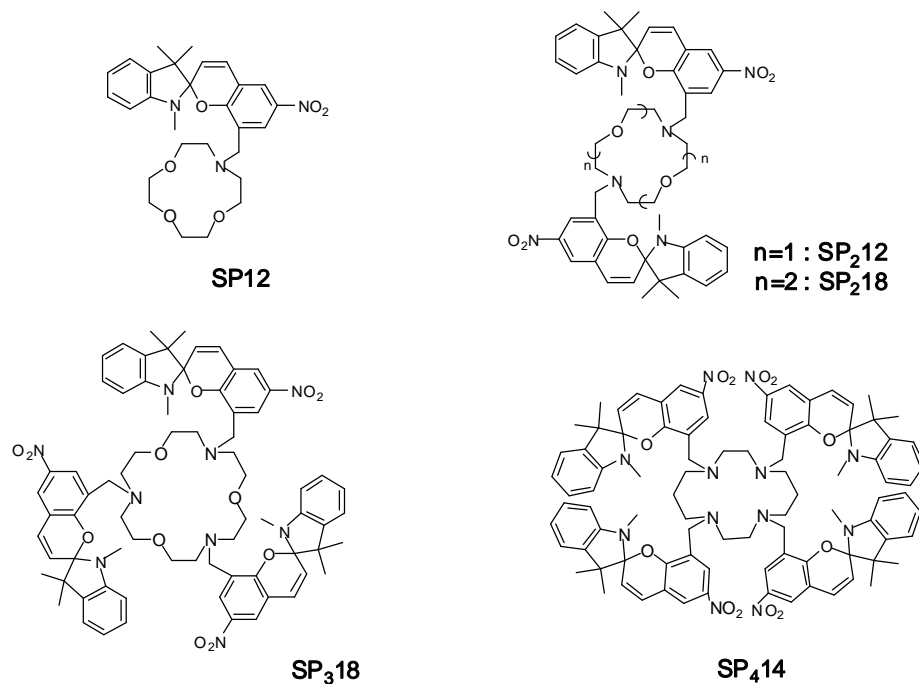


Figure 1. Crowned oligo(spirobenzopyran)s.

さらに、これらのクラウンエーテル誘導体を有機試薬として用いた場合、金属イオンの認識能を外部因子により制御することが可能であれば、分析化学や有機材料としての応用範囲がさらに広がると期待できる。

本研究では、光応答性を示すスピロベンゾピランを側鎖に有するクラウン化スピロベンゾピラン誘導体 (Figure 1) を合成し、光照射が金属イオンの認識能に及ぼす影響とそれらの分析化学的応用について検討した。機能部位として導入したスピロベンゾピラン部位は、UV 照射によって無色のスピロピラン体から 550nm 付近に吸

収を持つメロシアニン体へ異性化し、可視光照射または熱によって元へ戻るといった典型的なフォトクロミック化合物として知られている。一方、スピロベンゾピラン部位を導入したクラウンエーテル誘導体は、UV 照射をしなくてもクラウンエーテル部位と金属イオンとの錯形成のみでメロシアニン体への異性化を引き起こすことが明らかになっている (Figure 2)。この現象は、クラウンエーテル部位と金属イオンとの錯形成が双性イオンであるメロシアニン体をより安定化させるためと考えられ、光制御できる金属イオンセンサーとしての応用が期待できる。

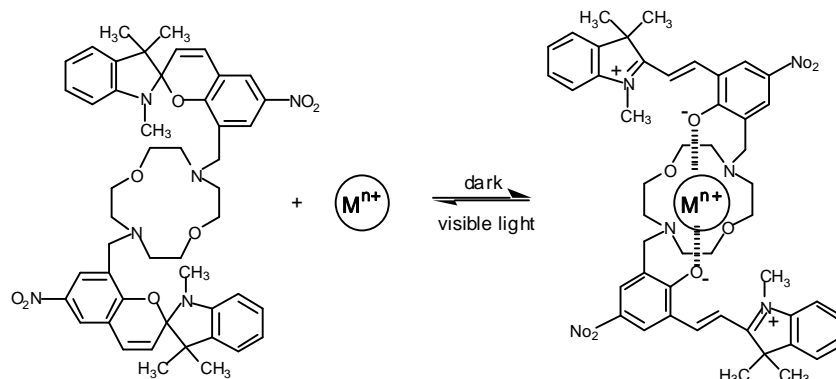


Figure 2. Metal ion complexation of crowned bis(spirobenzopyran).

第一章では、アザクラウンエーテルにスピロベンゾピラン部位を一つまたは二つ導入したクラウン化モノおよびビス(スピロベンゾピラン)の金属イオン錯形成能を、エレクトロスプレーイオン化質量分析装置を用いて評価し、光照射が及ぼす影響について検討した。

その結果、クラウン化ビス(スピロベンゾピラン)誘導体は、可視光照射時では金属イオンとの錯形成定数が劇的に減少することを見いだした (Table 1)。この傾向は、特に暗時で非常に大きな錯形成定数を持つ多価金属イオン錯体で顕著であり、ランタン錯体はそれらの安定度定数が大きいもので約 50 万倍も変化することが明らかになった。また、クラウン化ビス(スピロベンゾピラン)誘導体の可視光照射時の安定度定数は、対応するジアザクラウンエーテルとよく似た値を持つことから、可視光照射によって、ほとんど全ての化学種がメロシアニン体からスピロピラン体に逆異性化していることが示唆された。本研究で行った光照射下における錯形成定数の算出は、吸収スペクトルや電位差測定、金属イオン抽出能などの結果と良い一致を示すことから、クラウン化スピロベンゾピラン誘導体の金属イオン錯形成能を定量的に評価できることが示された。また、この手法が適用できる範囲についてはシミュレーションを行うことで明らかにし、得られた値の妥当性についても証明することができた。

Table 1. Stability constants ($\log K$) of crown ether/metal-ion complexes determined by ESI-MS.

	Li ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	La ³⁺
SP ₂ 12 (dark)	6.6 ^a	5.0 ^b	7.8 ^c	6.7 ^a	9.2 ^a
SP ₂ 12 (visible light)	i	3.7 ^b	5.0 ^d	5.6 ^e	5.9 ^f
diaza-12-crown-4	i	4.0 ^b	4.7 ^d	4.5 ^g	5.4 ^f
SP ₂ 18 (dark)	6.9 ^h	6.1 ^b	8.4 ^c	9.0 ^g	11 ^h
SP ₂ 18 (visible light)	i	5.1 ^b	5.0 ^d	6.2 ^e	5.8 ^f
diaza-18-crown-6	3.5 ^g	3.9 ^b	4.1 ^g	5.9 ^a	5.4 ^g
SP12 (dark)	i	i	4.9 ^d	5.8 ^e	5.0 ^f
SP12 (visible light)	i	i	i	i	i
monoaza-12-crown-4	i	i	i	i	i

The $\log K$ values were determined by using ^a1/Ca²⁺ as the reference complex, ^b18-crown-6/Na⁺ as the reference complex, ^ccryptand[2.2.2]/Ca²⁺ as the reference complex, ^d18-crown-6/Ca²⁺ as the reference complex, ^e18-crown-6/Sr²⁺ as the reference complex, ^f18-crown-6/La³⁺ as the reference complex, ^gdiaza-18-crown-6/Sr²⁺ as the reference complex, ^h2/Ca²⁺ as the reference complex. ⁱThe reliable values could not be obtained.

第二章では、スピロベンゾピラン部位を複数個有するクラウン化トリス(スピロベンゾピラン)(SP₃18)及びクラ

ウン化テトラキス(スピロベンゾピラン)(SP₄14)の金属イオン錯形成能を溶媒抽出法により検討した。

これらの化合物に用いたクラウンエーテル部位は窒素原子を多く含んでいるため、遷移金属イオンに特異な錯形成能を示し、特に、これらを溶媒抽出の抽出剤として用いた場合、銀イオンと銅()イオンに極めて高い抽出能が認められた。また、銅()イオンに対しては、紫外光照射により抽出能が増幅するという、これまでのクラウン化スピロベンゾピランと類似した傾向が認められたのに対し、銀イオンでは紫外光照射により抽出能が減少するという全く逆の結果を示した。このため、クラウン化トリス(スピロベンゾピラン)及びクラウン化テトラキス(スピロベンゾピラン)は、暗時では銀イオンを選択的に抽出し、紫外光照射下では銅()イオンをより選択的に抽出することが明らかになった。

第三章では、リチウムイオンに選択性を持つ(12-クラウン-4)化スピロベンゾピラン (SP12)および(12-クラウン-4)化ビス(スピロベンゾピラン) (SP₂12)を抽出光度定量試薬として用い、フローインジェクション分析法(FIA)により、光照射下におけるリチウムイオンの抽出能変化について検討した。その結果、スピロベンゾピラン部位を二つ有する12-クラウン-4誘導体をリチウムイオン抽出試薬として用いた場合、紫外光照射下ではリチウムイオンの抽出能が増大し、逆に可視光照射下では抽出能が減少することが明らかになった。また、リチウムイオンの濃度に対する吸光度変化において、紫外光照射下で得られた検量線は、暗時のものに比べて傾きが著しく大きくなることから、紫外光照射によりリチウムイオンに対する感度が増幅されたことが示唆された。

第四章では、クラウン化オリゴ(スピロベンゾピラン)/金属イオン錯体の化学構造をX線構造解析、¹H-NMR、分子軌道計算により調べ、それらが金属イオン錯形成能に及ぼす影響について検討した。その結果、二つスピロベンゾピラン部位を有するクラウン化ビス(スピロベンゾピラン)は、多価金属イオンと錯形成した場合、両方のスピロベンゾピラン部位がメロシアニン体に異性化することが明らかになった。また、X線構造解析や分子軌道計算からそれらの錯体構造は、二つスピロベンゾピラン部位が共に同じ向きから金属イオンと相互作用する *syn* 構造をとることが分かった(Figure 3)。

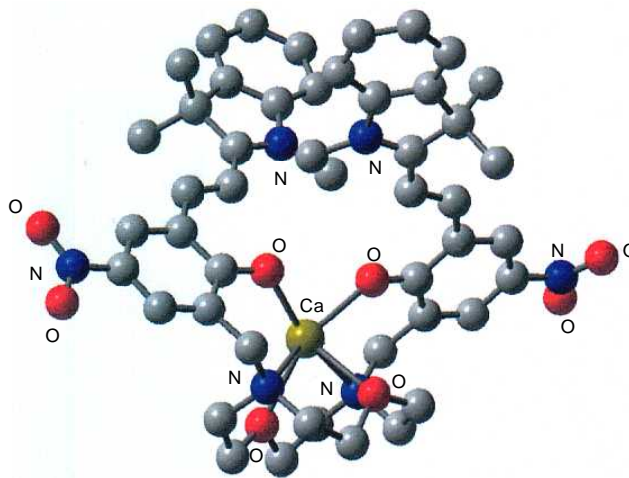


Figure 3. X-ray crystal structure of (diaz-12-crown-4)-bis(spirobenzopyran)/Ca²⁺ complexes.

以上、本研究では、スピロベンゾピラン部位を有する様々なクラウンエーテル誘導体を合成し、それらの金属イオン錯形成能や光照射による錯形成能変化を検討した。その結果、外部刺激である光を利用することで、金属イオンの認識能を自在に制御できることが、さらには、光分析化学という新しい分野に应用できることを示した。

論文審査結果の要旨

本研究は、光に応答する大環状配位子の分子設計と分離・分析への応用に関するもので、光という外部刺激を用いて金属イオンの分離・分析を制御および増幅を試みる研究である。

第一章では、アザクラウンエーテルにスピロベンゾピラン部位を一つまたは二つ導入したクラウン化モノおよび

びビス(スピロベンゾピラン)の金属イオン錯形成能を、エレクトロスプレーイオン化質量分析装置を用いて評価し、光照射が及ぼす影響について検討した。第二章では、スピロベンゾピラン部位を複数個有するクラウン化トリス(スピロベンゾピラン)及びクラウン化テトラキス(スピロベンゾピラン)の金属イオン錯形成能を溶媒抽出法により検討した。第三章では、リチウムイオンに選択性を持つ(12-クラウン-4)化スピロベンゾピランおよび(12-クラウン-4)化ビス(スピロベンゾピラン)を抽出光度定量試薬として用い、フローインジェクション分析法により、光照射下におけるリチウムイオンの抽出能変化について検討した。第四章では、クラウン化オリゴ(スピロベンゾピラン)/金属イオン錯体の化学構造をX線構造解析、核磁気共鳴スペクトル、分子軌道計算により調べ、それらが金属イオン錯形成能に及ぼす影響について検討した。その結果、外部刺激である光を利用することで金属イオンの認識能を自在に制御でき、光分析化学という新しい分野に応用できることが示された。

当該論文に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17年1月26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17年2月2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。