

| | | | |
|---------|---|------|---------|
| 氏名(本籍) | おお っ く み こ 大 津 久美子 (東京都) | | |
| 学位の種類 | 博 士 (理 学) | | |
| 学位記番号 | 博 甲 第 1,599 号 | | |
| 学位授与年月日 | 平成 8 年 7 月 25 日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 | | |
| 審査研究科 | 化 学 研 究 科 | | |
| 学位論文題目 | Thermodynamic Studies of Crown Ether Complexes with Alkali-Metal and Ammonium Ions in Various Solvents (種々の溶媒中におけるアルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンのクラウンエーテル錯体に関する熱力学的研究) | | |
| 主 査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 河 畠 拓 治 |
| 副 査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 池 田 龍 一 |
| 副 査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 菊 池 修 |
| 副 査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 岡 本 健 一 |

論 文 の 内 容 の 要 旨

非水溶媒中における錯形成反応は水溶液中の反応とは大きく異なることが知られている。代表的なクラウンエーテルである18-クラウン-6 (18C6) は、その金属イオンとの錯形成における高いイオン選択性から、バリノマイシンなどの生体イオノホアのモデルとして注目されている。水溶液中及び非水溶媒中におけるクラウンエーテル錯体の安定度の相違を明らかにするためには、高精度で反応エンタルピーとエントロピーを決定することが必要不可欠である。本論文ではクラウンエーテルとして18C6及び12-クラウン-4 (12C4) を選び、様々な溶媒中におけるこれらの配位子とアルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンとの錯形成の熱力学的パラメーターをカロリメトリーにより決定した。また、配位子の溶媒和状態の違いが錯形成に与える影響を明らかにするために18C6と12C4の様々な溶媒への溶解熱を測定した。

研究は大きく次の四つに分けられる。

(1) 18C6および12C4の水、アセトニトリル (MeCN)、炭酸プロピレン (PC)、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、ピリジン (PY)、ニトロメタン (NM)、及び1, 2-ジクロロエタン (DCE) への溶解を測定し、18C6及び12C4の水からこれらの非水溶媒への移行のエンタルピーを決定した。18C6及び12C4の水からこれらの非水溶媒への移行のエンタルピーは全て正の値であり、これらのクラウンエーテルは水溶液中でこれらの非水溶媒中よりもエンタルピー的により安定であることが示された。また、18C6の水からMeCN, NM及びDCEへの移行のエンタルピーは他の溶媒と比較して小さく、これらの非水溶媒中で18C6が強く溶媒和されていることが示唆された。一方、12C4の水から非水溶媒への移行のエンタルピーには溶媒間でほとんど差がなく、これらの非水溶媒中で12C4の溶媒和にはエンタルピー的にあまり大きな違いがないことが明らかとなった。

(2) MeCN, PC, DMF, DMSO及びPY中での18C6とアルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンとの錯形成の熱力学的パラメーターをカロリメトリーにより決定した。これらの全ての溶媒中で $[M(18C6)]^+$ ($M=Na^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+) 錯体の生成が認められ、またDMF中の Cs^+ イオンについては $[Cs(18C6)_2]^+$ 錯体の生成も認められた。生成定数はいずれの溶媒中でも $Na < K < Rb < Cs$ の順であるが、反応のエンタルピーとエン

トロピーは溶媒によって大きく異なることが明らかとなった。更に MeCN と PC は電子対供与性, 電子対受容性の共に類似する溶媒であるにも関わらず, 錯形成の熱力学的パラメーターは大きく異なることが示された。これらの溶媒中での18C6の錯形成の違いは主に配位子である18C6の溶媒和状態の違いが反映していることが明らかとなった。

(3)水, MeCN, PC, DMF, DMSO 及び PY 中での12C4とアルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンとの錯形成の熱力学的パラメーターをカロリメトリーにより決定した。12C4の錯形成においては $[M(12C4)]^+$ (MeCN, PC: $M=Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$; DMF: $M=Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; PY: $M=Na^+, NH_4^+$) 錯体の生成に加えて, $[M(12C4)_2]^+$ (MeCN, PC: $M=Na^+, K^+, NH_4^+$; DMF: $M=Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$; PY: $M=Na^+$) 錯体の生成も認められた。MeCN及びPC中において1:1錯体の生成定数は $Na > K > Rb > Cs$ の順に変化するが, DMF中では $Na \sim K \sim Rb \sim Cs$ であり, 12C4はDMF中で異なるサイズのイオンを認識できないことが示された。またMeCN及びPC中においても金属間における ΔG_1° の差は18C6の場合と比較してかなり小さく, これらの溶媒中においても12C4の錯形成における金属イオン選択性は低いことが示された。なお, 水及びDMSO中における12C4とアルカリ金属イオン及びアンモニウムイオンに関して錯形成に伴う顕著な熱は観測されず, これらの溶媒中において18C6の錯体形成は非常に弱いと考えられる。

(4)(1)-(3)において求めた熱力学的パラメーターより算出した18C6及び12C4錯体の様々な溶媒間での移行のエンタルピーを用いることにより, 更に総合的に18C6及び12C4の錯形成に対する溶媒効果を明確にした。その際, 比較対象として非水溶媒中における溶媒和に差があまり見られないクリプタンド222を用いることにより, 18C6の錯形成における溶媒効果の特徴をより明確に議論している。

審 査 の 結 果 の 要 旨

錯形成反応に対する溶媒効果についての研究は, ハロゲン化物イオンなどの単純な系がほとんどであり, 大環状配位子であるクラウンエーテルの錯形成に対する溶媒効果の詳細な議論を行ったことは評価できる。また, 18C6及び12C4とアルカリ金属イオンとの錯形成において, 溶媒のドナー性アクセプター性のみならず, クラウンエーテル自体の溶媒和状態の違いが錯形成に大きく影響を与えることを示し, 大きな成果を挙げている。これらの成果は今後この分野における研究に大きく貢献するものと考えられる。

よって, 著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。