

氏 名	たき 瀧 もと 本 たつ 竜 や 哉
学位(専攻分野)	博 士 (地球環境学)
学 位 記 番 号	地 環 博 第 11 号
学位授与の日付	平 成 18 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	地 球 環 境 学 舎 地 球 環 境 学 専 攻
学位論文題目	カリックス〔4〕クラウン誘導体を用いた有機・無機環境汚染物質の吸着除去に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 田 村 類 教 授 川 崎 昌 博 助教授 津 江 広 人
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、水環境に希薄に存在する有機・無機の環境汚染物質を効率的に除去するための機能性材料を開発することを目的として、有機ホスト分子であるカリックス〔4〕クラウンの誘導体を種々合成し、その吸着除去メカニズムの解明を通じて、効率的な材料構築に向けた分子設計指針を提示したものであり、以下の5章から構成されている。

第1章は序論であり、本論文における研究背景と研究目的について述べられている。ここでは、環境汚染物質の中でも、生体に微量で作用しうる内分泌攪乱物質と重金属イオンに焦点を当て、水環境の現状と従来の水処理プロセスにおける問題点を指摘している。その上で、除去方法としての吸着剤の有用性を述べ、上記の有機・無機の環境汚染物質の除去に向けて、本研究で吸着剤の新規構築材料として用いられたカリックス〔4〕クラウンの特性が述べられている。

第2章では、本研究で吸着剤として用いられたカリックス〔4〕クラウン誘導体の合成法について述べられている。合成過程の中でも、クラウン環の形成反応は、本合成を達成する上で特に重要な反応である。これまでに知られている合成法は、副反応を抑えるために希釈条件を必須としていたものの、本研究では、これを不要とする新規合成法を開発し、理論計算を用いてその反応機構を明らかにしている。また、数平均分子量の異なるテロマー体への誘導も行い、分子構造を種々変化した吸着剤ライブラリーを構築している。

第3章では、水に溶解した内分泌攪乱物質および重金属イオンを標的として、第2章で合成されたカリックス〔4〕クラウン誘導体による吸着除去実験の結果が詳細に述べられている。その中でも、数平均分子量の大きいテロマー体は、上記の汚染物質を何れもほぼ完全に除去できる優れた吸着剤として機能し、一部の汚染物質に対しては活性炭を凌駕する吸着挙動を示すことが見出されている。また、吸着等温線から吸着パラメーターを解析した結果、テロマー体の優れた吸着能は、特定の吸着サイトへ汚染物質が化学吸着することにより発現していることを明らかにしている。

第4章では、本研究で吸着剤として用いられたカリックス〔4〕クラウン誘導体における吸着除去のメカニズムについて考察を行っている。内分泌攪乱物質の吸着については、吸着パラメーターの評価とX線結晶構造解析から、固体表面での疎水性相互作用ならびに水素結合が重要な役割を担っていることを明らかにし、また重金属イオンの吸着に関しては、核磁気共鳴分光法と分子軌道法を用いて、骨格に導入された硫黄原子が大きく寄与していることを明らかにしている。さらに、テロマー体の優れた吸着能についても、粉末X線回折測定、電子顕微鏡観察、比表面積測定、および分子力場計算を併用することにより、考察が加えられている。その結果、テロマー体がある程度の秩序性をもった非晶質であることを示すとともに、クラウン部位が吸着サイトとして機能していることを特定し、この活性なサイトがテロマー体では固体表面に広く点存在する結果として、優れた吸着能を示したことを明らかにしている。

第5章は結論であり、本論文で得られた主要な成果を要約し、さらに考察を加えて、微量環境汚染物質の効率的な除去に向けての材料設計指針を展望として提示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、水環境に存在する有機・無機の微量環境汚染物質を効率的に除去するための機能性材料を開発することを目的として、有機ホスト分子であるカリックス〔4〕クラウンを基体とする種々の誘導体を合成し、その吸着除去のメカニズムを解明することにより、効率的な材料構築に向けての分子設計指針を提示することに取り組んだものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 有機ホスト分子としてカリックスアレーンとクラウンエーテルの優れたホスト能を併せもつカリックス〔4〕クラウンの合成について、その反応を精査して、高濃度条件下においても高収率で目的化合物を与える新規合成法を開発することに成功した。従来の合成法では、副反応を抑えるために数ミリモル濃度程度の希釈条件が必須であったものの、本研究で開発した合成法は、1モル濃度という高濃度条件下においても、85%以上の高収率で進行することがわかった。また、半経験的分子軌道法を用いて反応機構を考察した結果、この反応においては、ナトリウムイオンの鑄型効果が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。本研究において開発された新規合成法は、高収率で目的化合物を与えることから、従来法では不可欠であったカラムクロマトグラフィーによる精製を必要とせず、合成と精製の両面から有機溶媒の使用量を抑えられるため、グリーンケミストリーの観点からも有用であると言える。

2. 内分泌攪乱物質および重金属イオンを標的として、分子構造を種々変化させたカリックス〔4〕クラウン誘導体による吸着除去メカニズムを分子レベルで詳細に考察した。前者の汚染物質の除去においては、吸着パラメーターの評価とX線結晶構造解析から、固体表面での疎水性相互作用と水素結合が重要な役割を担っていることを明らかにし、また後者の汚染物質の除去に関しては、核磁気共鳴分光法と半経験的分子軌道法を用いて、骨格に導入された硫黄原子が大きく寄与していることを明らかにした。また、数平均分子量の大きなテロマー体は、両汚染物質を何れもほぼ完全に除去できる優れた吸着剤として機能し、一部の汚染物質に対しては活性炭を凌駕する吸着挙動を示した。粉末X線回折測定、電子顕微鏡観察、比表面積測定、および分子力場計算を併用した考察により、テロマー体がある程度の秩序性をもった非晶質であることを示すと同時に、クラウン部位が吸着サイトとして機能していることを特定し、テロマー体ではこれが固体表面に広く点在する結果として、優れた吸着能を示したことを明らかにした。

3. 本研究により導かれた吸着除去メカニズムに関する知見を踏まえた上で、さらに考察を加えて、水環境に存在する微量環境汚染物質を効率的に除去するための材料構築に向け、分子設計指針を提示した。

以上のように、本論文では、カリックス〔4〕クラウンを基体とする誘導体を種々合成し、有機・無機の環境汚染物質に対する吸着除去実験から、そのメカニズムに関して分子レベルでの詳細な議論が行われた。本研究により提示された分子設計指針は、微量環境汚染物質を除去するための環境修復材料の開発に役立つものと考えられる。また、本研究で開発されたカリックス〔4〕クラウンの新規合成法は、同類縁体の合成におけるグリーンケミストリーの推進にも寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（地球環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年1月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。