

## 別紙1 (博士論文の審査結果の要旨)

専攻名 システム創成科学専攻

氏名 富安 弘嗣

フェノール-ホルマリン系環状オリゴマーであるカリックスアレーンは、その特異な構造と、それに基づく優れた分子認識機能を持つことから、近年、基礎、応用の両面から活発な研究が行われている。本物質の分子認識機能向上、あるいは分子認識に加えて他の機能を併せ持つ機能物質を得るために、種々の化学修飾がなされている。本研究では天然系ホストを越える機能を持つ人工ホストを構築するために、大環状架橋部位に酸素原子およびイオウ原子を導入したカリックス[n]アレーン類の実用的な一般性の高い合成法を開発し、構造と分子識別能との相関関係を調べることを目的とするものである。

本学位論文成果は2章から4章に著されており、5章においてそれらの総括をしている。

第1章では分子識別能に基づく超分子アロステリックレセプターの概論および研究の意義と目的について述べている。

第2章ではアニオン認識能を有するウレイド基とカチオン認識能を有するクラウンエーテル部位を持つ様々な1,3-*alternate*-チアカリックス[4]アレーンレセプターの合成と評価を論じている。異なった電荷を持つゲスト分子と同時に複合体を形成するダイトピックレセプターの構築に成功している。さらに、ホスト分子のアニオン認識部に種々の置換基を導入し、置換基の電子的効果に基づく認識能の検討を行っている。例えば、CF<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>基等の電子求引性基導入により、ウレイド水素とアニオンとの水素結合力が増大し、錯体形成能の向上を実験的に実証している。

第3章では蛍光団の一つであるピレン-1-イル基と結合したアニオン認識能を有するウレイド基とカチオン認識能を有するクラウンエーテル部位を持つ

1,3-*alternate*-チアカリックス[4]アレーンレセプターの合成と評価を論じている。蛍光スペクトル及び<sup>1</sup>H NMR滴定実験より、ヘテロダイトピックレセプターの正と負のアロステリック効果の発現を明らかにしている。特に、レセプター・K<sup>+</sup>錯体がCl<sup>-</sup>又はBr<sup>-</sup>に対して正や負のアロステリック効果を発現することを明らかにしたことは特筆すべき成果であろう。

第4章ではp-位に電子供与性基(-CH<sub>3</sub>)又は電子求引性基(-NO<sub>2</sub>)を持つアリアル基と結合したアニオン認識能を有するウレイド基とカチオン認識能を有するピレニルトリアゾリル基という二つの異なる認識部位をもつ1,3-*alternate*-チアカリックス[4]アレーンレセプターの合成に成功している。蛍光スペクトル及び<sup>1</sup>H NMR滴定実験より、レセプターの蛍光はCl<sup>-</sup>によって消光するが、レセプター・Cl<sup>-</sup>錯体へのAg<sup>+</sup>の添加により元の発光を取り戻すことが分かり、レセプター・Cl<sup>-</sup>錯体がAg<sup>+</sup>に対して正のアロステリック効果を発現することを明らかにしている。

第5章では、本論文の総括を示すとともに、分子認識に基づく超分子システムが関与する新しい分野への応用および今後の展望も含めて言及している。

以上、本研究では新規なカリックス[n]アレーン類の新しい実用的な合成法の開発に成功している。さらに、本化合物群の構造と分子認識能との相関関係を解明し、機能性材料への応用の可能性を明らかにするなど、多くの研究成果が得られており、分子認識化学のみならず超分子化学に重要な示唆を与え、今後の分子認識化学のみならず超分子化学に寄与することが大きい。

平成28年2月8日公聴会において博士論文の内容及び参考論文の関連事項などについての説明を受けるとともに、質疑応答を行った。それに対して、今後の展望も含めて同氏により明確に解説され、的確な応答があった。

よって、本論文は博士(工学)の学位を授与するに値すると判断され、審査員全員一致で合格と判定した。