

## 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 WU CHONG

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。一方、重金属イオンは生体系で重要な役割を果たしているばかりではなく、非常に毒性が高く、それ故に深刻な環境問題を引き起こすために、重金属イオンの選択的および高感度分析法の開発は特に関心が注がれている。本研究ではカリックスアレーンを基体とする高選択的および高感度重金属イオンの蛍光性化学センサーの開発を目的としている。

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章ではカリックスアレーンを基盤とする新規蛍光性イオン化学センサーの概論、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章ではキノリルメチル-1,2,3-トリアゾリル基を置換した *cone*-ヘキサホモトリオキサカリックス[3]アレーン誘導体の合成および蛍光性イオン化学センサーとしての評価を蛍光スペクトル変化から調べている。本物質はキノリン部位の蛍光強度の増大に基づく発光型化学センサーとして機能し、 $\text{Fe}^{3+}$ イオンに対して高い選択特性およびマイクロレベル ( $10^{-7}$ ) まで検出可能な蛍光性化学センサーとして有効であることが明らかとなった。さらに、本  $\text{Fe}^{3+}$ イオンによる発光挙動を詳細に検討し、光誘起電子移動 (PET) に起因していることを実証している。

第3章では、Upper rim (カリックスベンゼン環) に、ピレニル-1,2,3-トリアゾリル基を置換したヘキサホモトリオキサカリックス[3]アレーンの合成および金属イオンとの錯体形成能の評価を行っている。本物質はピレン部位の蛍光強度の減少に基づく消光型化学センサーとして機能し、 $\text{Hg}^{2+}$ イオンに対して

高い選択特性およびナノレベル ( $10^{-9}$ ) まで検出可能な蛍光性化学センサーとして有効であることが明らかとなった。さらに、本  $\text{Hg}^{2+}$ イオンによる重原子効果による消光挙動を詳細に検討している。水の添加により発光強度が増大し、重原子効果が抑制されることを、初めて明らかにしたことは特筆すべき成果であろう。

第4章ではヘキサホモトリオキサカリックス[3]アレーンのフェノール性水酸基にピレニル-1,2,3-トリアゾリル基を置換したセンサーの合成および蛍光性イオン化学センサーとしての評価を蛍光スペクトル変化から調べている。本物質はピレン部位の蛍光強度の減少に基づく消光型化学センサーとして機能し、芳香族ニトロ化合物に対して高い検出能を持つことを明らかにしている。特に、2,4,6-トリニトロフェノールに対しては、ナノレベル ( $10^{-9}$ ) まで検出可能な蛍光性化学センサーとして有効であることが明らかとなった。

第5章では、本論文の総括を示すとともに、分子認識に基づく蛍光性イオン化学センサー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、本論文では、カリックスアレーンを基盤とする新規蛍光性イオン化学センサーの新しい実用的な合成法の開発に成功するとともに、本化合物群の構造とイオン認識能との相関関係を解明および分子素子として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いる。本研究成果は、人工蛍光性レセプターの構築への重要な指針を与え、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29年7月31日公聴会において学位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。

また、本研究は、審査付学術論文5編、学会発表5件等で報告されており、本研究は博士の学位に値すると言える。

よって、本論文は博士 (理学) 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。