

(様式 4)

別紙 2

論文審査の結果の要旨

学位申請者 中島 里紗

本論文は、「Calix[4]resorcinarene hosts having functional adsorptivities in preparation and their applications (機能性吸着能を持つカリックス[4]レゾルシナレンホストの作製およびその応用)」と題し、6章より構成されている。

第1章「General Introduction」では、工業排水等の浄化技術、リグニンおよび単離リグニンの概説と応用例、ホストゲスト化学の概説並びにホスト分子の代表例の概説、またバイオマスとしての植物に含まれる有効化学成分の例、最後にカリックス[4]レゾルシナレンによる重金属吸着実験の研究例を示すとともに、本研究の意義、重要性を述べ、研究目的について記述している。

第2章「Preparation of calix[4]resorcinarene by using plant-based aldehyde and their fluorescence analysis to develop the chemo probe for Pb²⁺」では、植物由来アルデヒドであるシリングアルデヒド、バニリン、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒドとレゾルシンとの環状縮合物のカリックス[4]レゾルシナレンの合成方法ならびのその特性評価を述べている。合成したカリックス[4]レゾルシナレンは蛍光を持ち、鉛および銅等の重金属イオンの添加により、蛍光強度が低下するが、鉛の場合に著しく減少することを、シリングアルデヒドとバニリンの縮合物で見出し、鉛イオンの蛍光プローブとして応用を述べている。

第3章「Heavy metal adsorptivity of poly(ethersulfone) and calix[4]resorcinarene composited membranes prepared by phase inversion process」では、第2章で合成したカリックス[4]レゾルシナレンとポリエーテルスルホン (PES) の複合膜の作製とその膜を用いた重金属吸着実験について記述している。複合膜中のカリックス[4]レゾルシナレンの含有量を 10、25、50、60 wt%と増加させたところ、膜の含水率が増加し、ヒドロキシ基を多く持つカリックス[4]レゾルシナレンとの複合で親水性が増加することが判明した。また鉛、ニッケル、銅、カドミウムの重金属イオンの吸着実験では、特にメトキシ基を多く持つシリングアルデヒドとの縮合カリックス[4]レゾルシナレンが鉛イオンに対する高い吸着分離機能を示し、新しいタイプの分離膜への応用展開が示唆された。

第4章「Application to alkali metal separation of organic hosting of calix[4]resorcinarene and their composited membranes」では、3章で作製した複合膜や新たに PES とカリックス[4]レゾルシナレンとの複合繊維を作製し、これらのアルカリ金属吸着能を記述している。シリングアルデヒドとの縮合カリックス[4]レゾルシナレンは高いセシウムイオン吸着能と選択能を示し、特に複合膜によるナトリウム、カリウム、セシウムイオン混合溶液の透過実験は、複合膜が効率的にセシウムイオンを回収することを見出した。

第5章「Application to vegetable plants and calix[4]resorcinarene for novel adsorbents for ethylene gas」ではカリックス[4]レゾルシナレンのエチレンガス吸着能を評価し、その結果を野菜廃棄物の特性と比較している。シリングアルデヒドとの縮合カリックス[4]レゾルシナレンの単位面積あたりのエチレンガス吸着量は一般的にエチレンガ

ス吸着剤として使用される活性炭とゼオライトよりも大変効率が高いことが示された。¹H-NMR 分析よりエチレンガス吸着前後で化学シフトが見られ、カリックス[4]レゾルシナレンのメトキシ基とエチレンガスの間で化学吸着が生じるが、比較に用いた野菜廃棄物で高い吸着性を持つトマトでの吸着性は多孔体への物理吸着が支配的であるのに対し、リグニン由来のシリングアルデヒド基を持つカリックス[4]レゾルシナレンの化学的吸着能に重要であることを示した。

第 6 章では本研究で得られた知見をまとめ、記述している。

以上のように、本研究の成果は、植物由来アルデヒドから合成されたカリックス[4]レゾルシナレンの特性および性能を示し、グリーンケミカルを用いた機能性吸着材の開発に関する重要な知見を与え、また新たな分離機能を持つ素材開発により実用的な知見を与えた。よって、本論文は工学上及び工業上貢献するところが大きく、博士（工学）の学位論文として十分な価値を有するものと認める。

審査委員主査 小林 高臣 印