

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 10625号
------	-----	----------

氏 名 中谷 裕次

論 文 題 目

Studies on Synthesis and Structures of Helically Twisted Supramolecules Utilizing Specific Salt Bridges and Control of Their Dynamic Chiroptical Properties

(特異な塩橋を活用したらせん状にねじれた超分子の合成と構造およびキラリティの動的制御に関する研究)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	八島 栄次
委員	名古屋大学	教授	浅沼 浩之
委員	名古屋大学	教授	田中 健太郎
委員	名古屋大学	講師	飯田 拡基

論文審査の結果の要旨

中谷裕次君提出の論文「Studies on Synthesis and Structures of Helically Twisted Supramolecules Utilizing Specific Salt Bridges and Control of Their Dynamic Chiroptical Properties (特異な塩橋を活用したらせん状にねじれた超分子の合成と構造およびキラリティの動的制御に関する研究)」は、特異な塩橋を活用したらせん状にねじれた超分子の合成と構造解析、さらにそれらのキラリティの動的制御とキラル識別能について研究した成果をまとめたものであり、以下の4章から構成されている。

序章では、これまでに合成されてきたカテナンや環状化合物のテンプレート合成ならびにそれらのキラリティに関する研究の背景についてまとめ、本研究の目的と意義について述べている。さらに本論文の構成および概要を示し、本研究の成果をまとめている。

第1章では、相補的なアミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した光学活性な [2] カテナンの合成とその構造制御について述べている。両末端にオレフィン部位を有し、メタ-ターフェニル骨格からなる光学活性なアミジン誘導体とアキラルなカルボン酸誘導体を混合することにより、二重の水素結合からなる塩橋を介したプレカテナンを合成し、閉環反応を行うことでアミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した光学活性な [2] カテナンの合成に初めて成功した。また、クロロホルム中で、キラルな塩橋形成を駆動力としてメタ-ターフェニルが一方向にねじれたらせん構造を形成していることを見出した。さらに、2つのマクロサイクル間の塩橋を TFA (トリフルオロ酢酸) とアミン、または Zn(II) と [2.2.1] クリプタンドを用いることにより、その解離と再形成の動的制御にも成功している。

第2章では、アミジンとカルボン酸の相補的塩橋形成を足場とした一方向にねじれたらせん状マクロサイクルの合成と、ねじれ構造の形成と解消による光学特性の変化について詳細に調べた結果について述べている。オルト位、メタ位とパラ位で連結されたメタ-ターフェニル骨格を有し、かつ両末端にオレフィン部位を有する光学活性なアミジン誘導体とアキラルなカルボン酸誘導体を混合することで、塩橋を介した二重鎖を形成させ、閉環メタセシス反応を行うことで選択的かつ高収率で一方向にねじれたらせん状マクロサイクルの合成に成功した。さらに、前章のカテナンと同様に酸と塩基あるいは Zn(II) と [2.2.1] クリプタンドを組み合わせて用いることで、塩橋の解離と再形成に伴うマクロサイクルのねじれの解消と組み直しの制御も可能であった。また、連結部位の位置の影響についても調べ、塩橋形成の安定性および蛍光特性に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。

第3章では、塩橋形成を利用した二重らせん構造を有するマクロサイクルのテンプレート合成とそのキラリティおよびキラル識別能について検討した結果について述べている。アキラルなカルボン酸もしくはキラルなアミジン残基を2ユニット有するマクロサイクルをテンプレートにジアミジンもしくはジカルボン酸を用いることにより、ほぼ定量的に合成することに成功した。アキラルなカルボン酸マクロサイクルは、キラルなアミンの添加により、特徴的な誘起円二色性 (CD) を示し、その符号を利用することによりアミンの絶対配置の予測が可能であることを見出した。また、キラルなアミジン残基を有するマクロサイクルは、酒石酸誘導体のキラリティを識別し、その CD や核磁気共鳴スペクトルの測定により、酒石酸誘導体の鏡像体過剰率を求めることが可能であった。すなわち、環状構造を有するキラルアミジン誘導体がキラルな酸のキラル識別試薬として有用であることを明らかにした。

以上のように本論文は、特異な塩橋を活用したらせん状にねじれた超分子の合成と構造解析、およびそれらキラリティの動的制御とキラル識別能について詳細に検討した結果をまとめたものであり、その内容は学術上、工業上寄与するところが大きい。よって、本論文提出者、中谷裕次君は、博士(工学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと判定した。