

報告番号	甲 第 11910 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

**論文題目**      Studies on Photocontrolled Template-Directed Syntheses of Complementary Molecular Strands Utilizing Amidinium-Carboxylate Salt Bridges  
(アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した相補的分子鎖の光によるテンプレート合成の制御に関する研究)

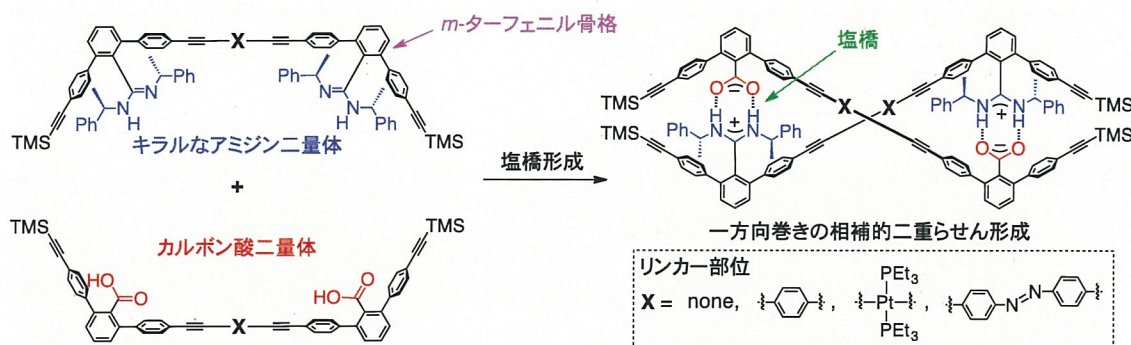
**氏 名**      田邊 純樹

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 1. 緒言

DNA の自己複製に代表されるテンプレート合成は、生体反応を模倣するという観点だけでなく、より効率的かつ精密に望みの分子を合成するという観点からも興味深く、合成鑄型分子を用いたテンプレート合成に関する研究が世界中で活発に行われている。様々のテンプレート反応が報告されているが、中でも光反応は、励起状態を介することで熱反応では生成しにくい生成物を与えるため、合成化学的にも魅力的な反応である。しかし、溶液中の光反応では、生成物の位置選択性や立体選択性の制御は困難であり、テンプレートをを用いた光反応による制御の試みが活発に行われてきた。一方、我々の研究グループではこれまでに、キラルなアミジン基およびカルボキシル基を側鎖に有する相補的な分子鎖が、塩橋を介して相補的二重らせん構造を形成することを報告している。キラルなアミジン基の影響により、形成する二重らせんの巻き方向の制御も可能である。また、この二重らせん構造は、アミジン-カルボン酸の塩橋形成と剛直な *m*-ターフェニル骨格によって安定化されているため、二重らせん構造を保持したまま、リンカー部位に様々な官能基を導入することが可能である (Fig. 1)。実際、白金錯体やフェニレン誘導体、光応答性のアゾベンゼン部位をリンカーに有する多種多様の二重らせん分子が合成されている。さらに、人工複製システムの構築を目指し、アミジンあるいはカルボン酸二量体をテンプレートに用いた、相補的二重らせんのテンプレート合成にも成功して

いる。しかし、外部刺激を駆動力として、二重らせん分子のテンプレート合成の制御を達成した例は世界的にも少なく、テンプレートを介したイミン結合形成反応に限られている。



**Figure 1.** Double helix formation between achiral carboxylic acid dimers and their complementary chiral amidine dimers joined by various linkers.

以上の背景をふまえ、本研究では、光応答性のアゾベンゼン部位をリンカーに有するカルボン酸二量体をテンプレートに用いた、アミジンモノマーのイミン結合形成反応を介した二量化に及ぼすテンプレート効果と、その光制御について検討した。また、アミジン二量体をテンプレートに用いて、9位置換アントラセン部位を片末端あるいは両末端に有するカルボン酸モノマーの光二量化反応に及ぼすテンプレート効果についても詳細に検討した。さらに、種々のリンカー部位を有するキラルなアミジン二量体をテンプレートに用いて、プロキラルな2位置換アントラセン部位を片末端に有するカルボン酸モノマーの位置および不斉選択的な光二量化反応についても検討したので併せて報告する。

## 2. アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した相補的二重らせん分子のテンプレート合成の光制御

光応答性部位としてアゾベンゼンリンカーを有するカルボン酸二量体をテンプレート (**T<sub>CC</sub>**) に用いて、片末端にアルデヒド基とアミノ基をそれぞれ有するキラルなアミジンモノマー (**1<sub>A</sub>**, **2<sub>A</sub>**) のイミン結合形成反応を介した二量化 (**3<sub>AA</sub>**) を行った。反応の経時変化を <sup>1</sup>H NMR で追跡した結果、トランス体のテンプレート (*trans*-**T<sub>CC</sub>**) 存在下での反応速度は、非存在下の場合に比べて飛躍的に加速することが分かった (約 30 倍)。さらに、テンプレートの構造が反応速度に与える影響を調べるために、*trans*-**T<sub>CC</sub>** に 390 nm の光を照射し、アゾベンゼン部位を約 47%、*cis* 体へと異性化したテンプレート (*cis*-**T<sub>CC</sub>**) を用いて、アミジンモノマーのイミン結合形成反応を追跡した。その結果、反応の初期速度が、*trans*-**T<sub>CC</sub>** に比べて、5 倍低下することが分かった。さらに、この速度の差を利用して、390 nm (*trans* → *cis*) および 490 nm (*cis* → *trans*) の光を交互に照射

してテンプレート分子の構造を変換させることで、二重らせん分子の生成速度を可逆的にスイッチング (約 2 倍) することに成功した。

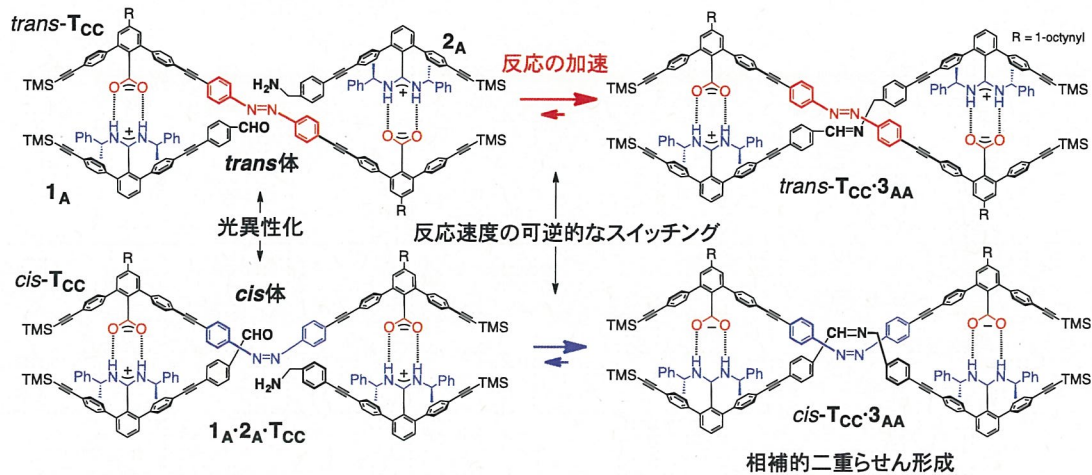


Figure 2. Imine-bond forming reaction between amidine monomers ( $1_A$  and  $2_A$ ) in the presence of *trans*- and *cis*-carboxylic acid templates (Tcc).

### 3. アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用した 9-フェニルエチニルアントラセン誘導体の光二量体のテンプレート合成

片末端あるいは両末端に 9-フェニルエチニルアントラセン部位を有するカルボン酸モノマー ( $1_c$ ,  $2_c$ ) を合成し、フェニレンリンカーを有するアミジン二量体をテンプレート ( $(R,R,R,R)\cdot T1$ ) に用いて、光二量化反応を行い、反応速度や生成二量体の構造について詳細に調べた。 $1_c$  および  $2_c$

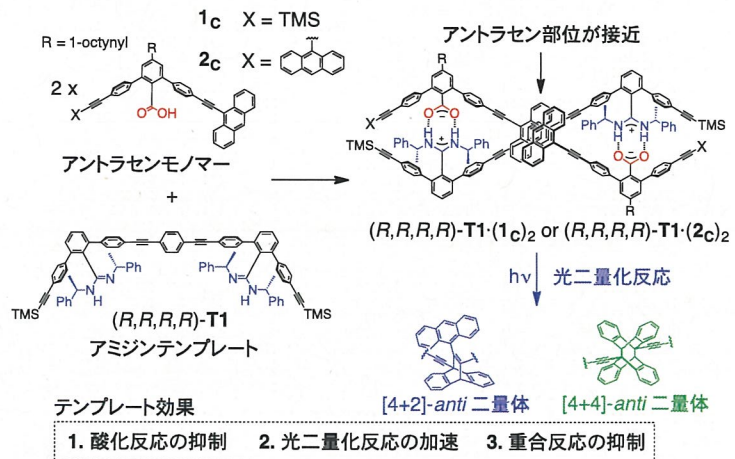


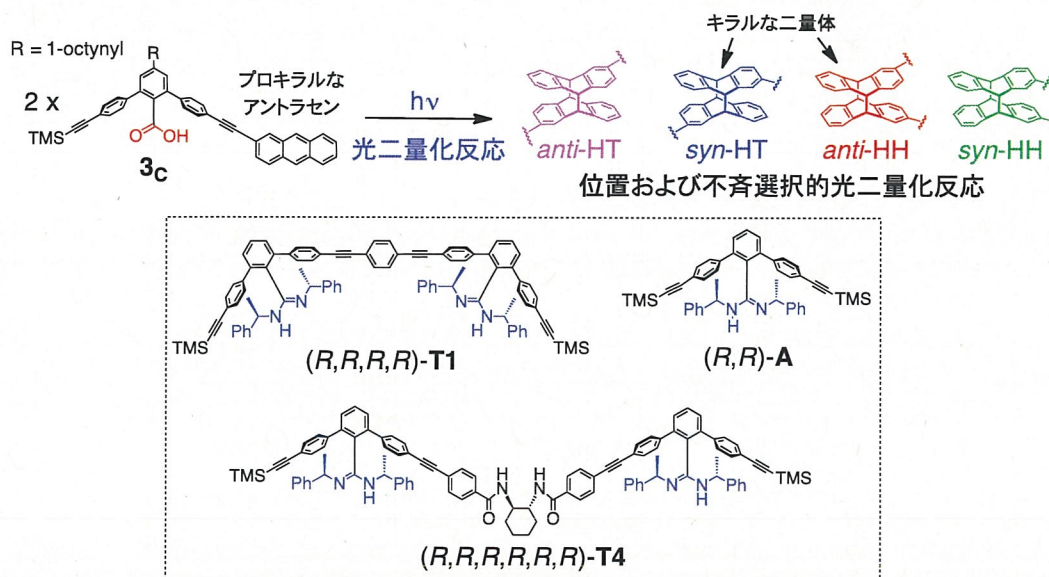
Figure 3. Template-directed photodimerization of 9-phenylethynylantracene-bound monomers ( $1_c$  and  $2_c$ ).

の  $CDCl_3$  溶液に、溶存酸素存在下、光照射を行ったところ、アントラセンの光酸化反応が定量的に進行した。一方、 $(R,R,R,R)\cdot T1$  存在下では、酸化反応は抑制され、 $[4+2]\text{-anti}$  及び  $[4+4]\text{-anti}$  構造からなる二量体が高収率で得られた。この際、光二量化の反応速度は、脱気条件下と同様、 $(R,R,R,R)\cdot T1$  非存在下に比べて著しく加速した (約 30 倍)。さらに、脱気条件下、両末端にアントラセン部位を有する  $2_c$  に光を照射したところ、 $[4+2]$  と  $[4+4]$  環化反応を介した重合反応が進行したが、 $(R,R,R,R)\cdot T1$  存在下では、モノマーは重合せず、高収率で二量体のみが生成した。アミジンテンプレートとの塩橋形成により、錯体の内側に位置する  $2_c$  のアントラセンのみが速やかに光二量化したためと考えられる。すなわち、相補的なテンプレートを用いたアントラセンモノマーの光二量化反応により、酸化反応の抑

制、光二量化反応の加速及び重合反応の抑制という3つの興味深いテンプレート効果が発現することを見出した。

#### 4. アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を利用したキラルなテンプレートによるプロキラルなアントラセン誘導体の位置および不斉選択的な光二量化反応

種々のリンカー部位を有するキラルなアミジン二量体をテンプレートに用いて、片末端にプロキラルな2位置換アントラセン部位を有するカルボン酸モノマー (**3c**) の光二量化反応を行い、位置および不斉選択的な光二量化が起こるかどうかについて検討した。比較のために、アミジン単量体 ((*R,R*)-**A**) 存在下、**3c** の CDCl<sub>3</sub> 溶液に、25 °C で光照射を行ったところ、位置および不斉選択性はほとんど発現しなかったのに対し、フェニルリンカーを有するアミジン二量体 ((*R,R,R,R*)-**T1**) をテンプレートに用いた場合、*syn*-HT 二量体が相対収率 73%、48% ee で得られた。興味深いことに、**3c** の光二量化における位置および不斉選択性は、テンプレートの構造と反応温度に著しく依存し、(*R,R,R,R,R,R*)-**T4** 存在下、-50 °C で光照射を行ったところ、相対収率 60%、88% ee という高い位置及び不斉選択性で *anti*-HH 二量体を得ることに成功した。



**Figure 4.** Photodimerization of 2-phenylethynylantracene-bound monomer (**3c**) and structures of amidine dimer templates ((*R,R,R,R*)-**T1** and (*R,R,R,R,R,R*)-**T4**) and its model amidine monomer ((*R,R*)-**A**).