

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11910 号
------	---------------

氏 名 田邊 純樹

### 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)

### 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	関 隆広
委員	名古屋大学	教授	伊丹 健一郎
委員	名古屋大学	講師	逢坂 直樹

## 論文審査の結果の要旨

田邊純樹君提出の論文「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)」は、アミジニウム-カルボキシレート塩橋形成を駆動力とした相補鎖のテンプレート合成とその光制御、さらに、相補的な光学活性テンプレートが光不斉反応に及ぼす効果について詳細に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、これまでに行われてきたテンプレートによる光反応の立体制御ならびに置換アントラセンの位置および不斉選択的の光二量化反応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、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、その光制御に関して詳細に検討した結果を述べている。反応の経時変化をNMRで追跡することにより、トランス体のテンプレート存在下での反応速度が、非存在下の場合に比べて飛躍的に加速することを見出した。さらに、テンプレートに光を照射し、アゾベンゼン部位をトランス体からシス体へ変換することにより、反応速度が低下することを明らかにし、光による異性を交互に繰り返すことで、反応速度を可逆的に制御することに成功している。

第2章では、テンプレートを用いた光反応の立体制御を目的とし、アミジン二量体をテンプレートに用いて、9位置置換アントラセン部位を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詳細に検討した結果を述べている。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を新たに合成し、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に用いて光二量化反応を行うことで、反応速度が著しく加速することを見出した。さらに、テンプレート存在下、溶存酸素が存在するにも関わらず、アントラセンの酸化反応が抑制され、テンプレート効果により、両末端にアントラセンを有するモノマーの重合反応を抑制することにも成功している。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。

第3章では、前章の結果に基づき、片末端にプロキラルな2位置置換アントラセン部位を有するカルボン酸モノマーを新たに合成し、種々のリンカー部位を有する光学活性なアミジン二量体をテンプレートに用いた位置および不斉選択的な光二量化について詳細に検討した結果について述べている。フェニレンリンカーや光学活性なアミドリンカーを有するアミジン二量体をテンプレートに用いることにより、カルボン酸モノマーの光二量化反応が位置および不斉選択的に進行することを見出し、テンプレートのリンカー部位の構造とキラリティによって、その制御が可能であることを明らかにしている。さらに、選択性に及ぼす温度効果についても詳細に調べ、生成する光二量体の位置および不斉選択性を反応温度によって反転させることにも成功している。

以上のように本論文は、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ならびに、テンプレートによる光反応の加速や生成物の立体選択性の制御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、田邊純樹君は、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。