

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13316 号
------	---------------

氏 名 宇留嶋 彬央

### 論文題目

Studies on Control of Supramolecular Helical Structures and  
Helicity-Driven Asymmetric Induction  
(超分子らせん構造の制御を介した不斉誘導に関する研究)

### 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	准教授	井改 知幸

## 論文審査の結果の要旨

宇留嶋彬央君提出の論文「Studies on Control of Supramolecular Helical Structures and Helicity-Driven Asymmetric Induction (超分子らせん構造の制御を介した不斉誘導に関する研究)」は、アキラルなペプチド鎖への一方向巻きのらせん誘起を介した軸不斉の遠隔制御、ならびに、アキラルなメタ-ターフェニル骨格を有するカルボン酸二量体からなる二重鎖への光学活性アミンを用いたらせん誘起およびアキラルペプチド鎖への一方向巻きのらせん構造の誘起を介した置換アントラセンの位置および不斉選択的な光二量化反応の制御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人工らせんペプチド鎖への一方向巻きのらせん誘起とその不斉誘導への応用と置換アントラセンの位置および不斉選択的な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、両末端に動的な軸不斉を有するピリジン (bpy) 部位と光学活性なアミノ酸残基を導入した動的ならせんペプチド鎖を合成し、その動的ならせん構造を介したキラル情報の長距離伝達によって、bpy部位の動的な軸不斉の遠隔制御が可能かどうかを検討した結果について述べている。新規に合成したペプチド鎖のbpy部位の  $N,N'$ -ジオキシド化反応が、誘起された動的ペプチド鎖の一方向巻きのらせんにより、ジアステレオ選択的に進行することを見出し、さらに、単離したジアステレオマーの関係にあるbpyジオキシド部位を有する一方のペプチド鎖のらせんの巻き方向が、用いる溶媒によって可逆的に変化することも明らかにしている。

第2章では、2,6位二置換アントラセンにより架橋されたメタ-ターフェニル骨格からなるアキラルなカルボン酸二量体を合成し、種々の光学活性アミンとの塩橋形成を介した二重鎖への一方向巻きのらせん誘起について検討するとともに、アントラセン部位の位置および不斉選択的な光二量化反応について詳細に調べた結果について述べている。二重らせんの巻き方向の片寄りが、温度の低下に伴い大きく増大することを分光学的手法により明らかにするとともに、照射により生成するキラルな光二量体の鏡像体過剰率 (ee) が、温度の低下に従い反転を伴って著しく増大し、最大で98% eeに達することも見出している。

第3章では、末端に光学活性基を有する動的ならせんペプチド鎖の逆末端に2位で置換したアントラセン部位を導入したペプチドを合成し、アントラセン部位の位置および不斉選択的な光二量化反応について検討した結果について述べている。導入した光学活性基のキラル情報の長距離伝達を介して、アントラセン部位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、さらに、反応の位置選択性が、反応温度に依存して反転することも明らかにしている。また、生成するキラルな二量体の相対収率とジアステレオ過剰率 (de) が反応温度の低下に従って大きく増大し、最大で88%、97% deに達することを見出している。

以上のように本論文は、動的ならせん構造を有する一重らせんおよび二重らせん分子への一方向巻きのらせん構造の誘起を介した不斉誘導反応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と判断できる。よって、本論文提出者である宇留嶋彬央君は、博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判定した。