

平成20年度 北陸銀行若手研究者助成金 研究終了報告書

部局等名 理工研究域物質化学系

氏名	所属・職名		助成金額
生越 友樹	理工研究域物質化学系・准教授		900,000円
研究課題名	光学活性環状ホスト分子“Pillar[5]arene”の合成及び光学分割への応用		
研究の概要	<p>我々は、最近全く新しい環状ホスト分子"Pillar[5]arene"を得ることに成功した(<i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2007, 129, 4878-4879)。Pillar[5]areneは、カリックスアレーンと同様に、フェノール誘導体がメチレン結合によって連結した分子である。しかし、そのフェノール誘導体を連結しているメチレンの結合様式が、カリックスアレーンの場合のメタ位ではなくパラ位であるため、カリックスアレーンの構造: Calix(聖杯、お椀型)ではなく、上下対称なPillar(柱状)の構造を形成している。さらにPillar[5]areneは、環の上下に存在する水酸基の置換位置が、時計回り(右巻き)と反時計回り(左巻き)の2種類が混在したキラル分子(同じ構造を持ちながら原子の空間配列が異なるため、右左の鏡像関係にある分子)であることが明らかとなった。そこで本研究では、右左が混在したPillar[5]areneを、光学異性体分離クロマトグラフィーを用いて分離し、“光学活性Pillar[5]arene”の合成を行った。光学活性Pillar[5]areneは、右左のキラル分子が等量混在したゲスト分子(ラセミ体)であるから、片方のキラルゲスト分子のみを、強く取り込むことが期待できる。光学活性Pillar[5]areneのキラルゲスト分子の取り込みは、¹H NMR や蛍光測定から確認を行った。</p>		
研究の成果	<p>不斉炭素をもつ2(S)-methylbutoxy基を側鎖に導入したモノマーの合成を行い、それをもとにキラルなpillar[5]areneの合成を行った。不斉炭素を有するモノマーでは、コットン効果は見られなかった。モノマーは不斉炭素を有しているが、不斉中心がベンゼン環から離れているため、その影響をほとんど受けないことがわかった。一方で、キラル置換基を有するPillar[5]areneでは、Pillar[5]areneのベンゼン環の吸収領域に、正負のコットンバンドが見られた。モノマーでは見られないコットン効果が観測されたことから、目的とした面性不斉を有したキラル化合物が得られていることが明らかとなった。一方、ラセミ体のモノマーから得られたPillar[5]areneでは、CD不活性であることからラセミ体であることがわかった。得られたラセミ体をキラルカラムにより分離を試みた。室温で分離を試みたところ、時計回り(右巻き)と反時計回り(左巻き)の2種類に由来するPillar[5]areneのピークが観測されたものの、両者のピークはオーバーラップしており、明確に分離することができなかった。一方で、分離温度を0度にして、Pillar[5]areneの運動性を低下させた状態で分離を試みたところ、両者のピークはオーバーラップせず、個々の明確なピークが確認された。</p>		
研究成果発表状況	<p>「キラル置換基を導入したpillar[5]areneの合成とその特性」 ○志賀綾平・生越友樹・山岸忠明・中本義章 2010年5月28-30日第59回高分子学会年次大会にて口頭発表予定</p>		
経費の執行状況	区 分	執行額(円)	備 考
	恒温油槽オイルバス	264,600	
	EYELA冷却水循環装置	207,900	
	日立蛍光分光光度計恒温試料室	59,535	
	消耗品費	327,445	ガラス器具、試薬等
	旅費	31,440	第55回高分子研究発表会(神戸)
学会登録費	9,080	第20回有機基礎化学討論会参加登録料	

※海外共同研究は、研究の概要欄に国名、機関名を記入すること。