

二酸化炭素ガスを付加価値の高い物質に変換する 新規包接型超分子触媒の開発

研究代表者 徳島大学工学部化学応用工学科 助教 岩澤 哲郎

1. 緒言

二酸化炭素ガスを効率良く化学変換するためには、二酸化炭素分子をいかにして認識し活性化するか一つの重要なポイントとなる。これに対して申請者は二酸化炭素分子をジカルボニル分子と見立てて、二つのカルボキシル基を同時に活性化する方法を考えた。二酸化炭素がカルボニル基を二つ持つと見立て、それぞれのカルボニル基に同時かつ別個に相互作用する分子の合成を行い、実際は一つしかないカルボニル炭素を強力に活性化するという考え方である。実際、MO 計算の結果から二酸化炭素分子の LUMO はおよそ 3.8 eV であり、第一イオン化ポテンシャルはおよそ 13.7 eV と比較的高いので、カルボニル炭素の求電子性は強いと考えられる¹⁾。

こうした考え方から本研究では、第一に、直線状の二酸化炭素分子を認識するためには官能基が同じ方向に収束するクレフト型分子の合成がアプローチの一つになると捉えた。多様なクレフト型分子が考えられる中、貴財団の申請研究ではレゾルシンアレン型キャビタンドを一つの選択肢として用い、合成研究とその基礎的な知見の収集を行う実験研究を進めた²⁾。

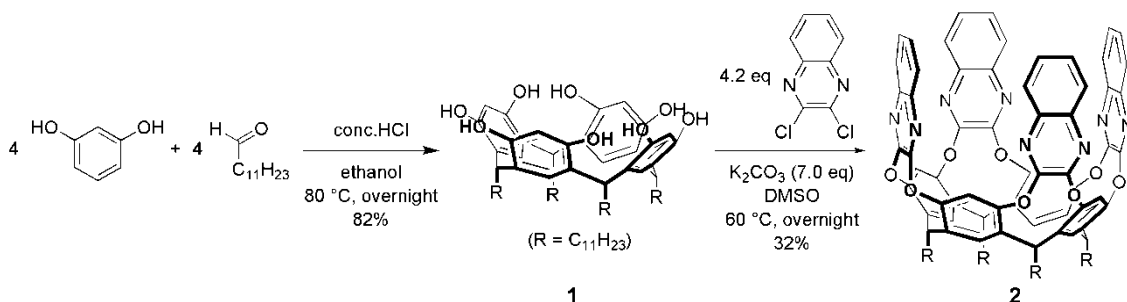
2. 実験と結果及び考察

2.1. キャビタンド構造の骨格構築

2.1.1 キノキサリン部位を4つ持つ分子の合成

レゾルシンアレン **1** の合成はレゾルシノールと1-ドデカノールの縮合により調製した³⁾ (Scheme 1-1)。次に **1** と 4.2 当量の 2,3-ジクロロキノキサリンとを反応させて4つのキノキサリン部位を持つキャビタンド **2** を合成した。キャビタンド **2** の精製は再沈殿操作に続く再結晶操作(酢酸エチル)により行った。

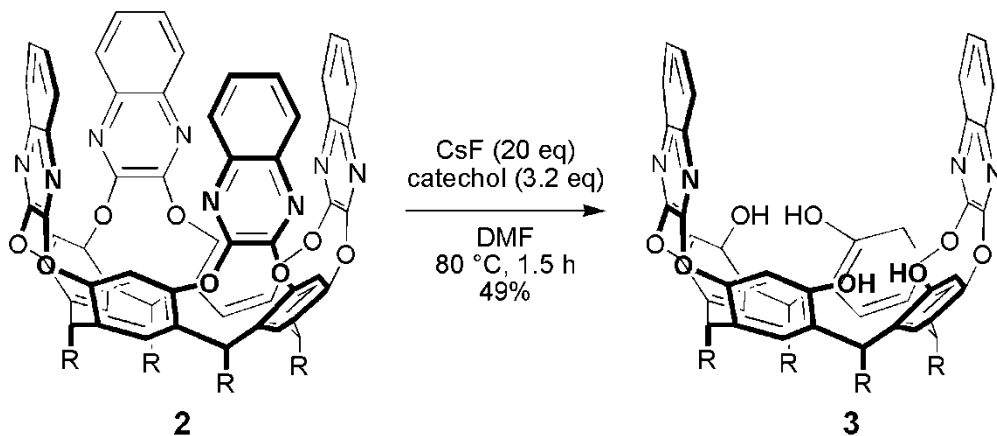
Scheme 1-1 Preparations of tetraquinoxaline-spanned cavitand **2** from resorcin[4]arene **1**



2.1.2 キノキサリン部位を2つ持つ分子の合成

キノキサリン部位を2つ持つキャビタンド**3**の調製は、**2**にフッ化セシウム(20当量)とカテコール(3.2当量)を作用させて行った⁴⁾(Scheme 1-2)。精製操作は、カラム、再結晶操作(エタノール)により行った。

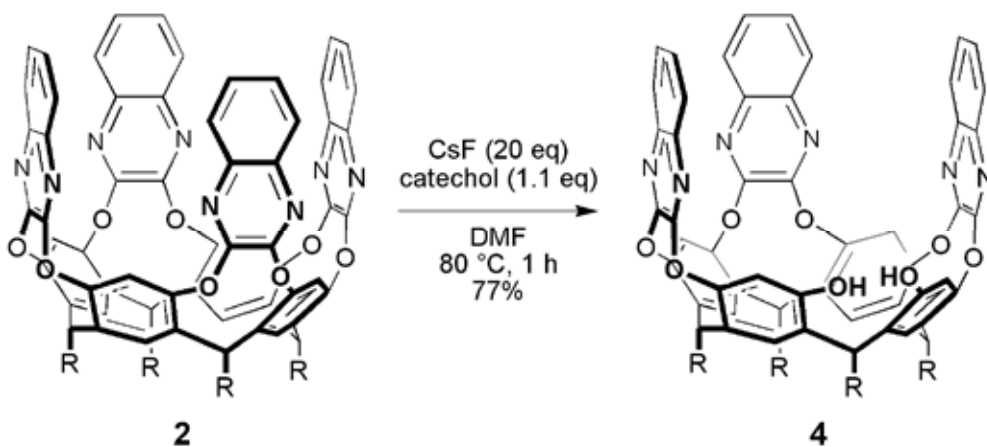
Scheme 1-2 Preparations of diquinoxaline-spanned cavitaund **3** from **2**



2.1.3 キノキサリン部位を3つ持つ分子の合成

キノキサリン部位を3つ持つキャビタンド**4**の調製は、**2**にフッ化セシウム(20当量)とカテコール(1.1当量)を作用させて行った(Scheme 1-3)。但し精製操作は、カラム、再沈殿操作(メタノール)により行った。

Scheme 1-3 Preparations of the triquinoxaline-spanned cavitaund **4** from **2**



2.2 ケイ素化されたキャビタンド分子の合成

2.2.1 反応条件及び精製条件の検討

まず初めに **3** とジクロロジメチルシランを用いて、新規化合物 **5** の合成に取り組んだ (Scheme 2-1)。フッ化カリウムを塩基として用い、室温下、溶媒と反応時間を種々変えて酸素-ケイ素結合の形成を試みたが、目的物は全く得られなかった (Table 2-2, entries 1-8)。

Scheme 2-1 Silylation of **3** to produce **5**

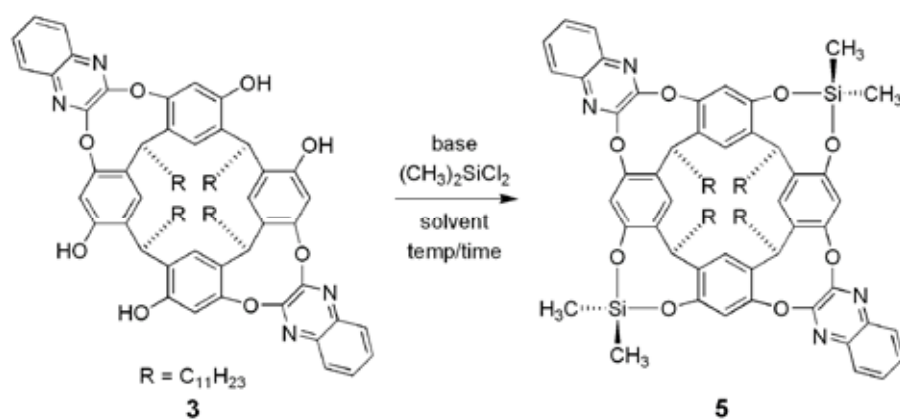


Table 2-2 Reactions of **3** with dichlorodimethylsilane in the presence of potassium fluoride^a

entry	equiv. of KF	solvent	time/h	5 (%) ^b
1	5	THF	0.8	0
2	5	THF	4	0
3	5	THF	6	0
4	3	THF	7	0
5	1	THF	25	0
6	4	toluene	3	0
7	1 + 10	THF	5	0
8	5	acetone	16	0

^a The reactions were carried out at rt in 2 mL solvent with **3** (0.1 mmol). ^b Nothing new spot was observed in TLC monitoring.

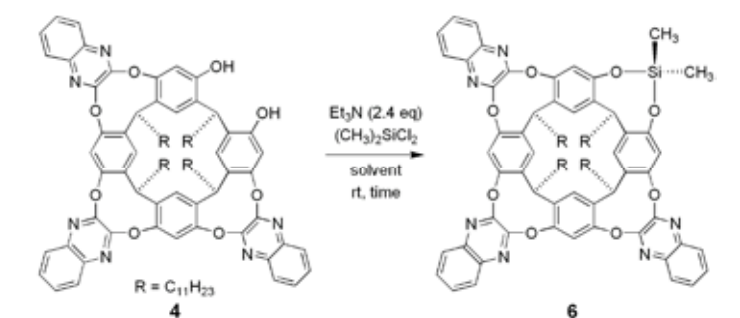
これに対し、フッ化カリウムの代わりにトリエチルアミン (4.8 当量) を用いた場合、反応温度の上昇とともに目的物の収率が向上し (Table 2-3)、最高 81% 収率で本反応が進行することを見出した (entry 5)。さらにジクロロジフェニルシランを基質に用いた場合、収率は 88% にまで向上した (entry 6)。

Table 2-3 Reactions of **3** with dichlorodiphenylsilane in the presence of triethylamine ^a

entry	equiv. of (CH ₃) ₂ SiCl ₂	temp/°C	time/h	5 (%) ^c
1	2.4	0	2	34
2	2.4	rt	1	40
3	2.4	50	1	47
4	4.0	75	1	59
5	2.1	75	1.5	81
6 ^b	4.0	75	0.8	88

^a The reactions were carried out in 2 mL toluene with **3** (0.1 mmol). ^b Dichlorodiphenylsilane was used. ^c Isolated yields.

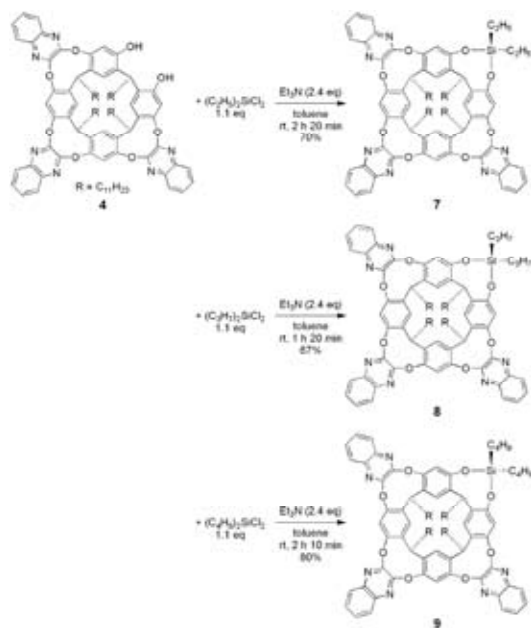
次に、トリエチルアミン存在下、**4** とジクロロジメチルシランを用いて **6** の合成に取り組んだ (Table 2-4)。ジクロロジメチルシランを 1.5 当量用いた場合、目的物は 22% 収率に止まった (entry 1)。但し、精製過程における目的物の損失が疑われたため、原点除去を目的としたカラム精製を行ったところ、収率が 74% にまで向上した (entry 2)。しかし、¹H NMR 上で 0~1 ppm 領域に出発原料由来と思われる不純物のピークが多数見受けられた。そこでジクロロジメチルシランを 1.1 当量まで減らし、且つ精製後にメタノールから再沈殿操作を行った。結果、¹H NMR 上の不要ピークを大幅に抑えて 77% 収率で目的物を得ることに成功し (entry 3)、元素分析値も最大誤差 0.27% 以内に収まった。この実験操作に基づき、ジクロロジエチルシラン、ジクロロジプロピルシラン、ジクロロジブチルシランを用いたところ、**7**、**8**、**9** をそれぞれ 70%、67%、80% 収率で得た (Scheme 2-5)。

Table 2-4 Reactions of **4** with dichlorodimethylsilane to furnish **6** ^a

entry	equiv. of (CH ₃) ₂ SiCl ₂	time/min	6 (%) ^b
1	1.5	75	22
2	2.0	135	74
3	1.1	130	77

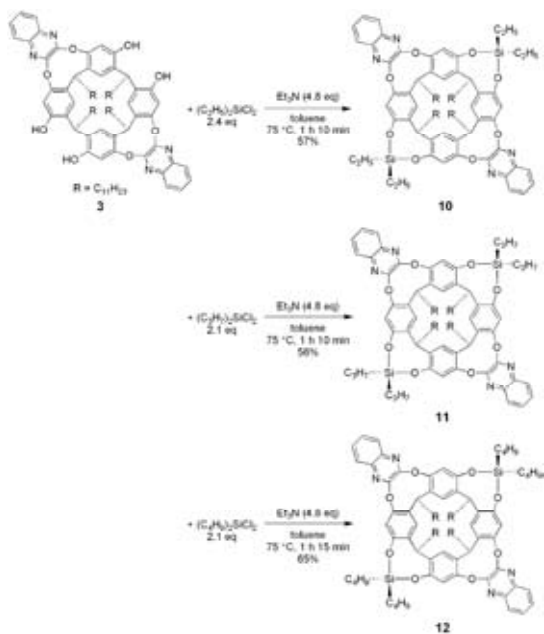
^a The reactions were performed at rt in 2 mL of toluene with **4** (0.1 mmol). ^b Isolated yields.

Scheme 2-5 Reactions of **4** with dichlorodialkylsilane to give **7**, **8**, and **9**.



続いて **3** とジクロロジエチルシラン、ジクロロジプロピルシラン、ジクロロジブチルシランをそれぞれ反応させて対応するケイ素化体 **10**、**11**、**12** を得た (Scheme 2-6)。いずれも少過剰のケイ素源を用い、カラム精製後再沈殿操作を行って粉末化させた。化合物 **10**、**11**、**12** はカラム精製時に損失することはなかった。

Scheme 2-6 Reactions of **3** with dichlorodialkylsilane to give **10**, **11**, and **12**



2.2.2 アルキル側鎖の包接化現象

ケイ素体 **6-9** の各ケイ素に結合した二つのアルキル鎖は互いに化学的に非等価となる。即ち、キャビティーに対してアルキル基が内に向くか外に向くかで¹H NMR において区別される。Figure 2-7 では重クロロホルム中における **6-8** の¹H NMR スペクトル (1.8 ppm ~ -0.7 ppm) を比較した。ピークの同定は積分値及び波形を基にした。ジメチル体 **6** の場合 -0.59 ppm に内に向いたメチル基のシングレットピークが現れ、0.48 ppm に外に向いたピークが現れた (Figure 2-7 (a))。Δδ 値は 1.07 となり、明確な区別が認められた。ジエチル体 **7** の場合メチレン基は -0.21 ppm (q, *J* = 7.9 Hz) と 0.89 ppm (q, *J* = 7.9 Hz) にそれぞれ現れ、Δδ 値 1.10 を与えた (Figure 2-7 (b))。一方、末端のメチル基に関しては 0.55 ppm (t, *J* = 7.9 Hz) と 1.18 ppm (t, *J* = 7.9 Hz) にピークが現れ、Δδ 値は 0.63 であった。ジプロピル体 **8** の場合、ケイ素に結合した二種類のメチレン基は -0.087、0.89 ppm に位置し Δδ 値 0.98 を与えた (Figure 2-7 (c))。もう 1

つのメチレン基は 0.89、1.66 ppm に位置して Δδ 値 0.77 を与え、末端メチル基は 0.43、1.09 ppm に位置して Δδ 値 0.66 を与えた。

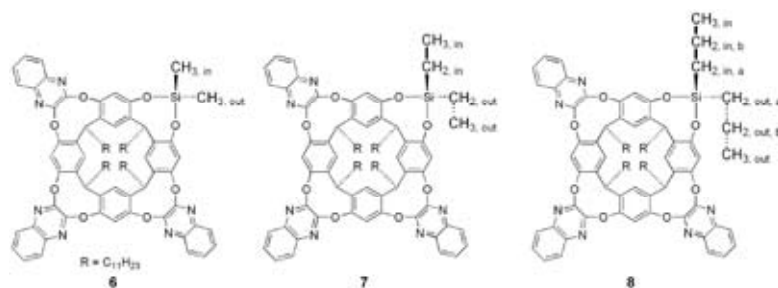
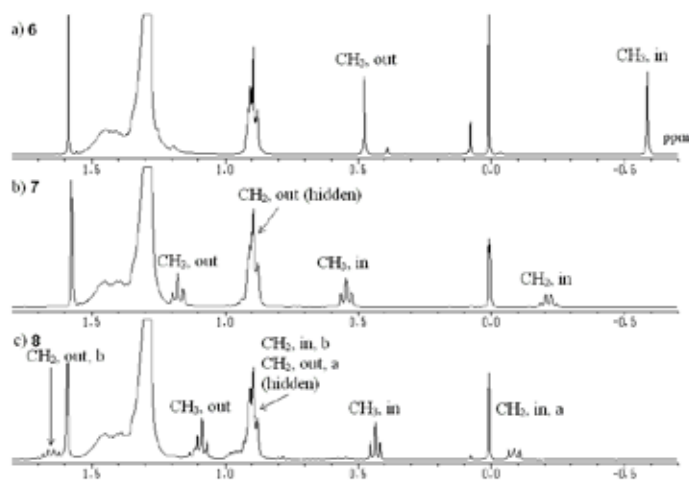


Figure 2-7 Portions of ¹H NMR spectra of silylated calixarenes (400 MHz, CDCl₃) at 300 K for: (a) **6** with -0.59 (inside methyl) and 0.48 ppm (outside methyl); (b) **7** with -0.21 (inside methylene), 0.55 (inside methyl), 0.89 (outside methylene hidden) and 1.18 ppm (outside methyl); (c) **8** with -0.087 (inside methylene bonded to silicon), 0.43 (inside methyl), 0.89 (inside methylene bonded to methyl



and outside methylene bonded to silicon, both hidden), 1.09 (outside methyl), and 1.66 ppm (outside methylene bonded to methyl).

次に **5**、**10**、**11**、それぞれの重クロロホルム中における¹H NMR スペクトル (1.8 ppm ~ -0.7 ppm) を比較した (Figure 2-8)。**5** の場合二つのシングレットピークが -0.29 ppm と 0.53 ppm に現れ Δδ 値 0.82 を与えた (Figure 2-8 (a))。**10** の場合は内に向いたメチレン基は 0.089 ppm、外に向いたものは 0.96 ppm に現れて Δδ 値 0.87 を与えた (Figure 2-8 (b))。末端

メチル基はそれぞれ 0.78 ppm と 1.22 ppm に現れて $\Delta\delta$ 値は 0.44 となり小さくなった。ジプロピルケイ素化体 **11** の場合、ケイ素に結合した炭素上の水素原子はそれぞれ 0.11、0.96 ppm に位置して $\Delta\delta$ 値 0.85 を与えた (Figure 2-8 (c))。末端メチル基は 0.42、1.11 ppm に現れて $\Delta\delta$ 値 0.69、残りのメチレン基は 1.17、1.69 ppm に現れて $\Delta\delta$ 値 0.52 を与えた。

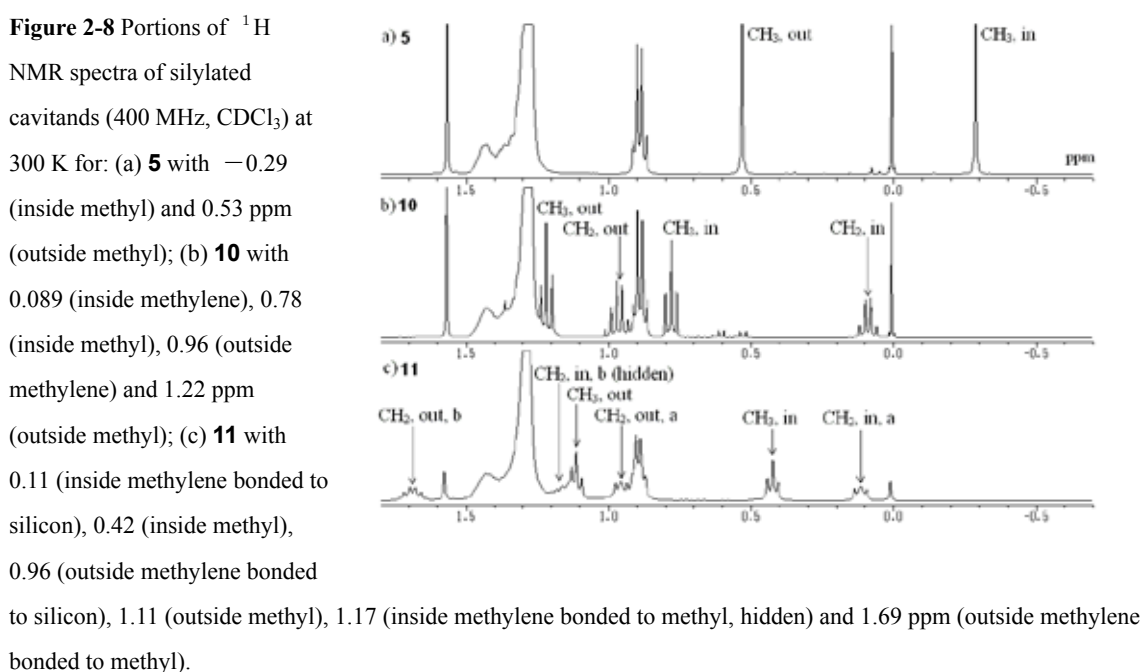
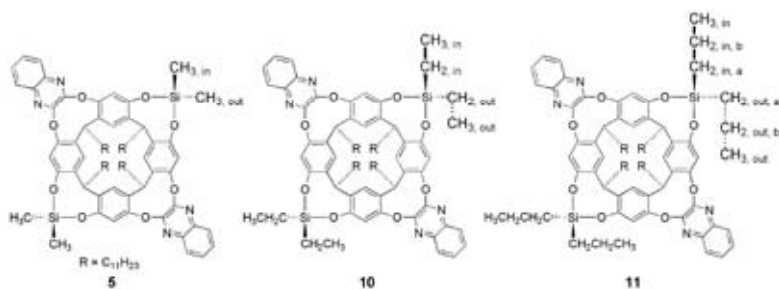


Figure 2-7、2-8 の結果から重クロロホルム中における **6**、**7**、**8**、**5**、**10**、**11** の化学シフト値及び $\Delta\delta$ 値を Figure 2-9 にまとめた。いずれにおいてもケイ素に結合した炭素上のプロトンが最も大きな $\Delta\delta$ 値を与え、**6**、**7**、**8** は 1.0 前後の値、**5**、**10**、**11** は 0.85 前後の値を示した。

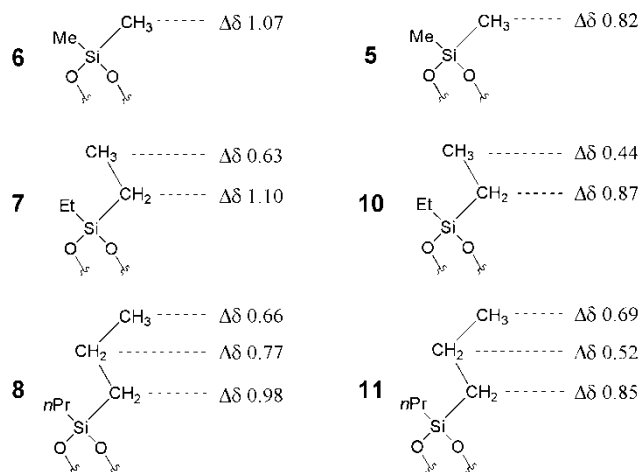


Figure 2-9 $\Delta\delta$ values in CDCl_3 between outside and inside alkyl protons The measurement of ^1H NMR (400 MHz) were performed in CDCl_3 $\Delta\delta$ values = (chemical shifts of inside protons) – (chemical shifts of outside

さらに溶媒を重トルエン
 に変えて、**6**、**7**、**8** 及び **5**、
10、**11** のケイ素アルキル部
 位の ^1H NMR スペクトル

(1.8 ppm \sim -1.5 ppm) を比
 較した。**6**、**7**、**8** は Figure 2-10
 に、**5**、**10**、**11** は Figure 2-11
 に示す。化学シフト値及び
 $\Delta\delta$ 値は Figure 2-12 にまとめ
 た。結果、いずれにおいて
 もケイ素に結合した炭素上
 の水素原子のピークが大き
 な $\Delta\delta$ 値を与え、最大 1.79
 を示した。これは、当該メ
 チレン基が空孔内部の π 電
 子雲の影響を強く受けてい
 ることを示唆している。ま
 た、重クロロホルム中より
 も重トルエン中の方が大き
 い $\Delta\delta$ 値を与えることがわ
 かる。このことは溶媒分子
 のキャビティー内における
 相互作用の有無を示唆して
 いる。

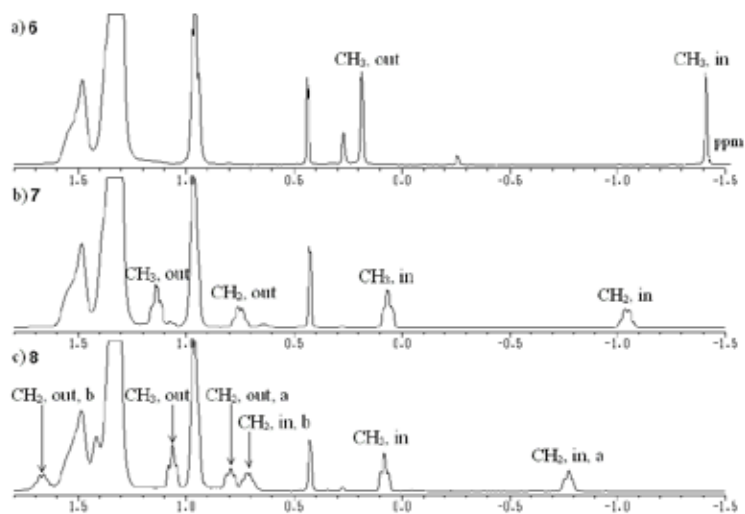


Figure 2-10 Portions of ^1H NMR spectra of silylated cavitands (400 MHz, toluene- d_8) at 300 K for; (a) **6** with -1.41 (inside methyl) and 0.19 ppm (outside methyl), (b) **7** with -1.04 (inside methylene), 0.066 (inside methyl), 0.75 (outside methylene) and 1.14 ppm (outside methyl), (c) **8** with -0.77 (inside methylene bonded to silicon), 0.081 (inside methyl), 0.71 (inside methylene bonded to methyl), 0.79 (outside methylene bonded to silicon), 1.06 ppm (outside methyl), and 1.67 (outside methylene bonded to methyl).

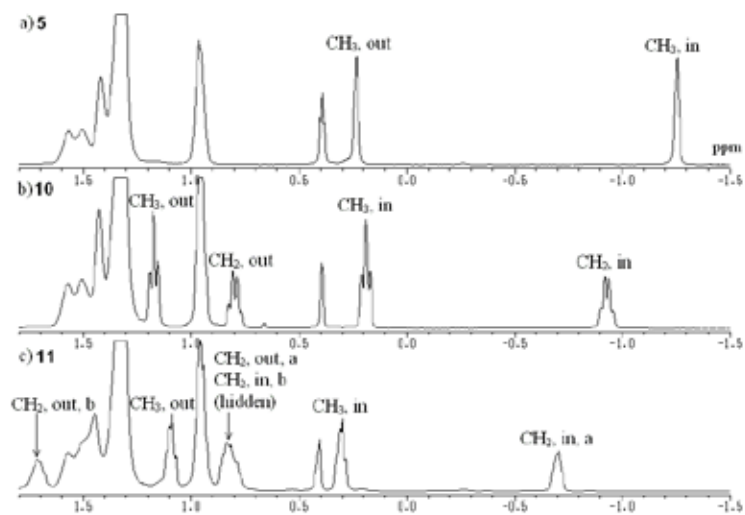
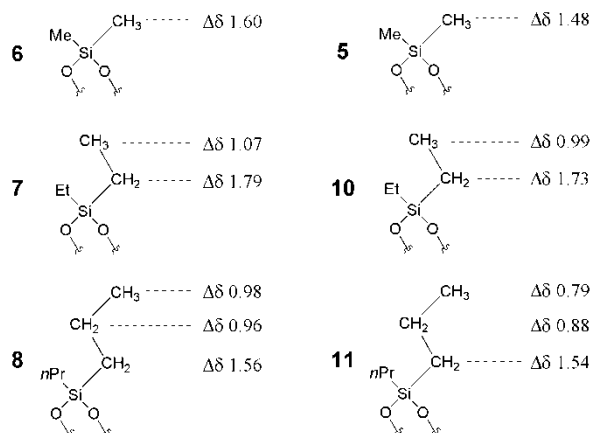


Figure 2-11 Portions of ^1H NMR spectra of silylated cavitands (400 MHz, toluene- d_8) at 300 K for; (a) **5** with -1.25 (inside methyl) and 0.23 ppm (outside methyl), (b) **10** with -0.93 (inside methylene), 0.19 (inside methyl), 0.80 (outside methylene) and 1.18 ppm (outside methyl), (c) **11** with -0.69 (inside methylene bonded to silicon), 0.30 (inside methyl), 0.84 (outside methylene bonded to silicon and inside methylene bonded to methyl, both hidden), 1.09 (outside methyl), 1.72 ppm (outside methylene bonded to methyl).

Figure 2-12 $\Delta\delta$ values in toluene- d_8 between outside and inside alkyl protons ^a

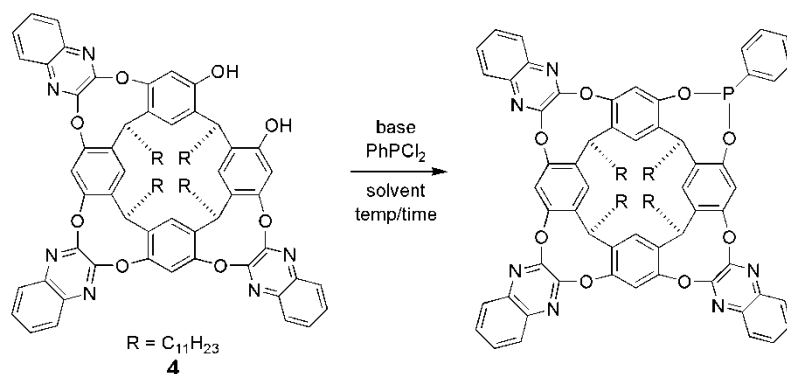
^a The measurement of ^1H NMR (400 MHz) were performed in toluene- d_8 $\Delta\delta$ values = (chemical shifts of inside protons) – (chemical shifts of outside protons).



2.3 キャビタンド骨格を持つアミノホスフィン配位子の合成

キャビタンド **5** や **6** において最大の $\Delta\delta$ 値 1.60 (重トルエン) や $\Delta\delta$ 値 1.48 (重トルエン) を与えるメチレン基の近傍は、 π 電子環境を十分に享受する包接空間であると理解できる。これを基にして Scheme 3-1 に示す「 π 環境下における新規ホスフィン配位子」の合成を考えた。即ち、ホスフィン原子の孤立電子対がキャビティの内側に向くことができれば、これに配位する金属種や原子団はキャビティに包接された超分子相互作用の空間に配置されることになる。この空間に配置された分子の性質を知ることは、酵素の活性サイトやナノ化学空間に対する重要な化学的知見を提供することになり極めて意義深い。

Scheme 3-1 Cyclophosphorylation of cavitaund **4** with use of dichlorophenylphosphine

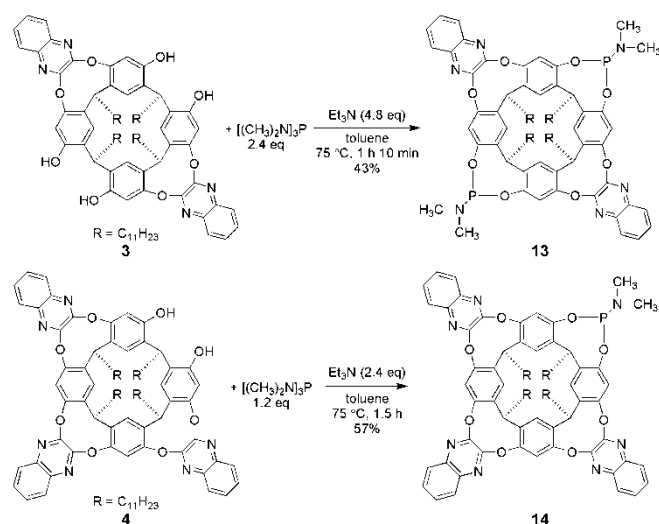


そこで出発原料としてジクロロフェニルホスフィンを用いて種々検討を行った (Table 3-2)。しかし、いずれの場合においても目的物が得られなかった。そこで、ホスフィン源としてトリス (ジメチルアミノ) ホスフィンを用いて、トルエン溶媒中トリエチルアミン存在下、キャビタンド **3** 及び **4** のホスフィネーションを行った (Scheme 3-3)。結果、**3** からはアミノホスフィン体 **13**、**4** からはアミノホスフィン体 **14** がそれぞれ 43% 収率、57% 収率で得られた。

Table 3-2 Cyclophosphorylation of cavitand **4** on various conditions ^a

entry	equiv. of PhPCl ₂	base (equiv.)	solvent	temp (°C)	time/h
1	1.2 + 4.8	–	toluene	rt – 110	5
2	1.2 + 8.3	–	dichloroethane	rt – 84	2
3	5.0 + 5.0	Et ₃ N (10)	THF	rt – 65	3.6
4	5.0	Et ₃ N (10)	toluene	rt	4
5	5.0	Et ₃ N (10)	THF	rt	3.8
6	5.0	Et ₃ N (10)	THF	rt	4
7	5.0	Me ₃ COK (2.4)	THF	rt – 50	2.8

^a 0.1 mmol of **4** was used. Desired precuts were not observed.

Scheme 3-3 Amino-phosphination of cavitand **3** and **4** with tris(dimethylamino)phosphine

3. 結言

本研究では官能基を有するキャビタンド型クレフト分子の合成を目指して実験を行った。結果、化合物**3**～**12**の10種類の官能基化されたキャビタンド分子の合成とアミドホスフィン化合物**13**と**14**の2種類、計12種類の新規分子合成に成功した。今後、二酸化炭素分子の精密な分子認識が確認されるよう調査解析を行い、更なる改良を試験していく。

4. 謝辞

本研究は JFE21 世紀財団の多大なる御支援のもとに遂行することができました。深く感謝申し上げます。誠にありがとうございました。

5. 参考文献

- Vol'pin, M. E.; Kolomnikov, I. S. *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 567.
- Iwasawa, T.; Nishimoto, Y.; Hama, K.; Kamei, T.; Nishiuchi, M.; Kawamura, Y. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4758-4762.
- Höberg, A. G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6046-6050.
- (a) Cacciarini, M.; Azov, V. A.; Seiler, P.; Herman, K.; Diederich, F. *Chem. Commun.* **2005**, 5269 - 5271. (b) Castro, P. P.; Zhao, G.; Masangkay, G. A.; Hernandez, C.; Gutierrez-Tunstad, L. M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 333-336.