

CO₂の精密分子認識を可能にする 新規合成ホスト分子の開発

Development of host molecules for trapping a carbon dioxide

岩澤哲郎

徳島大学大学院 助教

(現 龍谷大学理工学部 准教授)

Tetsuo IWASAWA

Assistant Professor

Institute of Science and Technology, Graduate School of the University of Tokushima

(Current position: Associate Professor at Ryukoku University)

研究の概要

人工光合成を実現するためには、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である。本研究では、二酸化炭素分子の対称構造、即ちジカルボニル構造を精密に認識する合成ホスト分子（合成レセプター）の開発を目指す。本環境研究に対して超分子化学の観点からの貢献を狙い、「太陽エネルギー有効利用」との融合及び境界領域開拓を目指す。特に、包接・クレフト・ π 環境集合といったキーワードを前面に打ち出した新規分子の合成を狙い、ルイス酸や水素結合などのカルボニル認識官能基との調和を図る。また、光化学へと積極的に応用展開できるように柔軟な新規分子の合成ルートを提案する。

Abstract

Molecular recognition of a carbon dioxide is one of the key strategy for achievement of photosynthesis by organic materials. However, the preparation of tailor-made host molecules for confining a carbon dioxide is underrepresented, largely due to the difficulty of introducing convergent functional groups for symmetrical structure of a molecular carbon dioxide. Here we propose a development of host molecules that allows trapping a carbon dioxide: a guest molecule endowed with characteristic symmetry. A molecular carbon dioxide is regarded as an inherent *dicarbonyl* compound, and synthesis of host might be intended to interact with two carbonyl groups of the guest. The interaction modes would be arranged with hydrogen-bonding and Lewis acid coordination, which is basically organized in the cleft-like and/or the cavitand-shaped supramolecular structures.

1. 研究目的

二酸化炭素分子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が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相当程度に強いと考えられる。

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が、まず初めにレゾルシンアレン型キャビタンドやアンスラセン、ピレン等を基盤骨格に据えた新しいホスト分子の合成研究を行うことにした。

2. 研究経過

Högberg's レゾルシンアレンとキノキサリンからなるキャビタンド

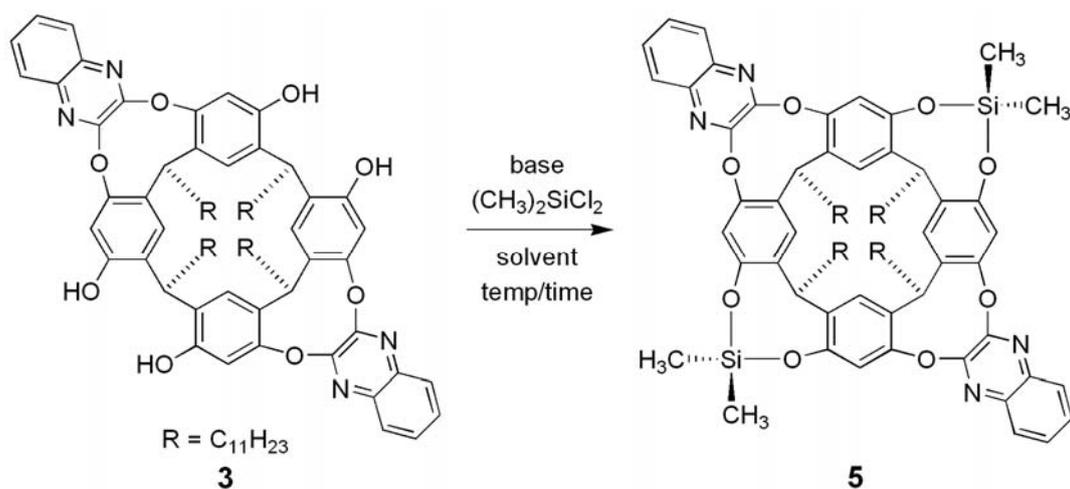
を骨格構造として選び、この内部空間の化学修飾を考えた。官能基としてケイ素(次頁化合物番号 **3**、**5**)、ホウ素、アルミニウム及びリン原子を導入することを考えた。これはフェノール性水酸基に対して反応性の高い前駆体が市販されているからである。リン原子の孤立電子対をキャビタンドの内部に配向させ、超分子相互作用の下に触媒中心を据えることができるよう分子設計を目指した。第一に、そのモデル化合物としてジメチルケイ素基の導入を図り、内外に向いたメチル基が非等価に現れるかどうか調べた。結果、 -1.41 ppm と 0.19 ppm に二つのピークが現れ、それぞれ空孔の内外に配向したメチル基に相当することが見出された。このことから内側に向いたメチル基は強い π 環境下に置かれていることが理解された。次にトリス(ジメチルアミノ)ホスフィンを用いることで新規リン配位子の合成が可能となった。これら結果は、リン原子の孤立電子対を空孔内部に配置することができれば、触媒中心が超分子相互作用の直下に設定されることを意味している。しかしながら、ホウ素やアルミニウム元素を用いた化学修飾はうまく進行しなかった。また、ケイ素を付与した包接化合物を用いてジカルボニル構造に対する分子認識能をNMRにより調べたが、明確な認識現象は認められなかった。

続いて、アンスラセンの1位と8位に官能基を導入したジアミドジオールクレフト型分子の合成を目指した。導入する官能基として天然アミノ酸から誘導したアミノアルコール（市販品、フェニルアラニノール、ロイシノール、イソロイシノール、ヴァリノール）を用いた。これらの合成に成功した後、ジカルボニル構造に対する分子認識能をNMRにより調べたが、明確な認識現象は認められなかった。そこで、テトラブチルアンモニウムを対カチオンとするフッ素、臭素、ヨウ素、リン酸二水素等多種類の負イオンに対する会合能を調べた。その結果、脂肪鎖側鎖構造の違いによって会合定数が大きく左右される現象を見出した。このことは、配位等の直接的な相互作用をアニオンに供していなくとも、脂肪鎖側鎖がアニオン認識能力に決定的な影響を与えていることを意味している。また、1位と8位に導入する官能基をフェ

ニルアラニノールとヴァリノールから誘導した非対称ホスト分子も用意してアニオン認識能を調べた。その結果、各側鎖の対称型ホスト分子では見られない大きな会合定数を示した。このことは、単純なアニオン認識においてすらホスト分子の立体構造が重要な役割を果たすことを意味している。アミノ酸のアミノ基と二酸化炭素の付加反応を用いた化学変換系において、今後この知見を活用していきたいと考える。

3. 研究成果

- 十分な包接能を持つケイ素及びリン元素を導入した包接化合物の合成方法を見出した。また、水酸基とケイ素の導入数を制御する反応条件も見出した。
- アンスラセン骨格の1位と8位にジアミドジオールを導入したクレフト型ホスト分子が繊細なアニオン認識能を持つことを見出した。ま



たアミノ酸の脂肪鎖側鎖構造の違いがその会合定数を制御できることを見出した。

4. 今後の課題と発展

官能基を収束的に導入する方法をいかにして簡便に行うかが当面の課題となることを見出した。特に水素結合の形成が可能な官能基をうまく導入することが発展のカギになると考える。多彩かつ多様なホスト分子の安定的な供給が可能になれば、ジカルボニル構造の認識化学も分子レベルで大きく切り開かれると期待される。意味のある発展的な成果を出すにあたって大変難しいテーマであろうが、持続的に研究を続けていきたい。

5. 発表論文リスト

1) “Synthesis of the functionalized cavitands with inwardly directed dialkylsilyl groups and phosphorous lone pairs” Iwasawa, T.; Nishimoto, Y.; Hama, K.; Kamei, T.; Nishiuchi, M.; Kawamura, Y. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4758-4762.

2) “Effect of amino acid side-chains on anion recognition conducted with molecular clefts incorporating hydroxyl groups.” (投稿準備中)