

令和元年5月30日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04130

研究課題名(和文) 結晶状態のホスト-ゲスト化学を基盤とした分子の濃縮・分離システムの創製

研究課題名(英文) Construction of Molecular Separation and Condensation Systems Based on Host-Guest Chemistry in the Crystalline State

研究代表者

生越 友樹 (Ogoshi, Tomoki)

金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授

研究者番号：00447682

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ピラー[6]アレーン結晶を吸着材として用いると17%イソオクタン蒸気を用いた場合には、>99%純度にまでイソオクタンの純度を向上させることができた。またピラー[5]アレーンの1ユニットを酸化したピラー[5]アレーン結晶は、1,4-ジエトキシベンゼンとの電荷移動錯体を形成しているために、茶色を呈色していた。そこにアルカン分子蒸気を導入すると、直鎖のアルカン分子蒸気の場合は、茶色から赤色へと色変化を示した。これにより、これまでは色変化で検知が困難であったアルカンを検知することに成功した。ピラー[5]アレーン結晶は、様々な分子量のPEOの中から選択的に高分子量体のみを取り込むことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガソリングレードはガソリン中のイソオクタンとn-ヘプタンの混合物に対して測定されるオクタン価によって評価される。しかし、イソオクタンの沸点(99度)はn-ヘプタンの沸点(98度)とほぼ等しく、石油蒸留による分離は非常に困難であり、多くの製造工程が必要となる。本研究では17%イソオクタン蒸気を用いた場合には、>99%純度にまでイソオクタンの純度を向上させることができた。

研究成果の概要(英文)：The research octane number was dramatically improved from a low research octane number(17%) to a high research octane number (>99%) using the activated crystals of pillar[6]arene. Colored crystals of pillar[5]arene containing one benzoquinone unit were found to exhibit alkane-shape-selective vapochromic behavior. Activated pillar[5]arene crystals, prepared by removing solvated methanol from pillar[5]arene crystals, changed color from dark-brown to light-red after exposure to linear alkane vapors; however, no color changes were observed on exposure to branched or cyclic alkanes. The activated pillar[5]arene crystals are immersed in melted PEO, causing the crystals to selectively take up PEO with high mass fraction. The high mass fractionation is caused by the greater number of attractive CH/π interactions between PEO C-H groups and the π-electron-rich 1D channel of the pillar[5]arene with increasing PEO chain length.

研究分野：超分子化学、高分子化学

キーワード：ピラー[n]アレーン 結晶 分離 濃縮

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

石油は、幅広い分子量分布を有する炭化水素の混合物である。この混合物を精製して得られる炭化水素は、高分子合成や、電力・エネルギー産業などへ幅広く用いられている。しかし炭化水素は C-C または C-H 結合のみからなり、強い相互作用を形成可能な極性官能基を有していない。これより、炭化水素の濃縮・分離は、非常に困難であり、現状は蒸留精製が用いられており、非常に大きなエネルギーを必要とする。また、沸点が非常に近い炭化水素を蒸留精製により分離することは非常に困難である。例えば、 $\sigma$ 、 $m$ 、 $p$  の 3 種の構造異性体を有するキシレンやジビニルベンゼンといった 2 置換ベンゼンは、高分子合成に重要な原料であるが、蒸留精製は難しく、煩雑な製造プロセスを経て合成されている。そのため、これら異性体を混合物から簡単に分離できる技術が創出されれば、プロセス革新に直結すると期待される。さらに、炭化水素をベースとする高分子の精密な分子量分割が達成されれば、分子量分布のきわめて小さな炭化水素ベースの高分子の特性を明らかにすることができ、学術的にも工業的にも極めて重要である。

一方研究代表者は、柱状の環状ホスト分子“ピラー[n]アレーン”(図 1a) の合成に成功している。ピラー[n]アレーンは、ドナー性分子である 1,4-ジアルコキシベンゼンから構成されており、そのため空孔内部は非常に  $\pi$  電子豊富な空間である。これより、弱い相互作用である CH/ $\pi$  相互作用が効率的に働き、弱いながらも溶液中で炭化水素を取り込むことができる (T. Ogoshi et al. Chem. Commun. 2012, 47, 10290.)。その中で研究代表者は最近、5 員環のピラー[5]アレーンの空孔を空にした固体ピラー[n]アレーン結晶を、炭化水素蒸気に曝すと 100% の効率で直鎖炭化水素を強く取り込むことを見出した (図 1a, T. Ogoshi et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9849.)。溶液中では、相互作用は非常に弱いために、驚くべきことである。さらに、この炭化水素認識は、炭素数がわずかに 1 つ異なる炭化水素の混合物 (例えば  $n$ -ヘキサンと  $n$ -ヘプタンの混合物) から、炭素数の多い炭化水素のみ ( $n$ -ヘプタン) を高い選択性で取りこむということがわかった (図 1a)。また予備的な検討から、6 員環のピラー[6]アレーンの場合には、ピラー[6]アレーンの空孔を空にした固体状の結晶に  $\sigma$ 、 $m$ 、 $p$  キシレン蒸気を晒すと、空孔サイズに適合している  $p$  キシレンのみを選択的に取り込むことが分かった (図 1b)。このことから、ピラー[n]アレーン結晶は、通常ホスト化合物にはありえない破格の炭化水素分離特性を有する。

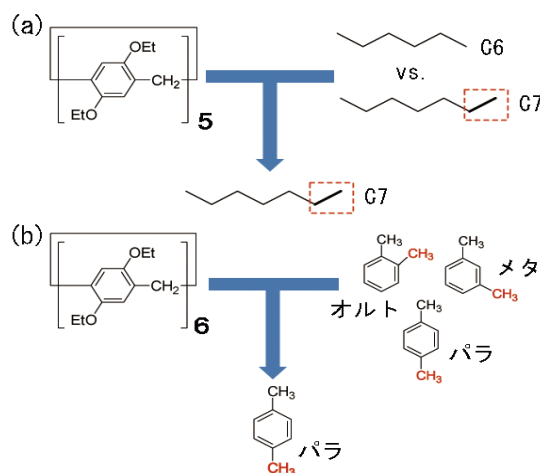


図 1 (a)ピラー[n]アレーンの構造と直鎖炭化水素の炭素 1 つを見分ける選択性  
(b)2 置換ベンゼンからパラ位置換体のみを選択的に取り込む

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、ピラー[n]アレーン結晶の破格の炭化水素認識特性を最大限に有効利用するために、ピラー[n]アレーン結晶をカラムの充填剤に使うという、従来にない概念に基づき、以下の研究を行った。

- 炭化水素異性体の分離を可能とするカラム充填剤
- 取り込みが蛍光発光・色変化で検知可能なカラム充填剤
- ポリマーの分子量・末端の違いを分割可能なカラム充填剤

以上より、前例なき炭化水素・ポリマーの簡便な濃縮・分離システムの創製を目指す。

### 3. 研究の方法

#### a) 炭化水素異性体の分離を可能とするカラム充填剤

ピラー[n]アレーン結晶をカラム充填剤に利用する。カラム充填剤としての利用は、最近報告された有機結晶をカラム充填剤に利用している論文を参考にした (Cooper et al. Nat. Chem. 2013, 5, 276.)。分離能力の調査には、NMR 測定その他、申請のガスクロマトグラフィーシステムを用いた。5 員環のピラー[5]アレーンは、直鎖状炭化水素のみを選択的に取り込むのに対し、6 員環のピラー[6]アレーンは、分岐炭化水素のみを選択的に取り込む。そこで、直鎖と分岐が混合した炭化水素混合物をピラー[5]アレーンまたは、ピラー[6]アレーン結晶に浸漬し、混合物から直鎖と分岐の分離能力を評価する。

#### b) 取り込みが蛍光発光・色変化で検知可能なカラム充填剤

ピラー[5,6]アレーン結晶は白色であるために、ゲスト分子蒸気を取り込みを目視で観察する

ことは困難である。本研究では、キノン部位を有するピラー[5]アレーン結晶を用い、直鎖・分岐炭化水素蒸気を吸着前後の色変化について測定を行った。

c) ポリマーの分子量・末端の違いを分割可能なカラム充填剤

ピラー[5]アレーン結晶とポリマーとの錯形成について検討する。幅広い分子量を有する直鎖状高分子から、どの分子量体を取り込むかを評価する。

4. 研究成果

a) 炭化水素異性体の分離を可能とするカラム充填剤

ピラー[5,6]アレーン結晶を C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 異性体混合物に浸漬させた際にどの異性体を選択的に取り込んでいるかを調査するために、ガスクロマトグラフィーによる評価を行った (図 2)。

その結果、ピラー[5]アレーン結晶は、C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 異性体混合物の中から、直鎖の *n*-ヘキサンのみを選択的に結晶中に取り込むことが分かった。一方で、ピラー[6]アレーン結晶を様々な形状の炭化水素蒸気に曝した場合、結晶中に取り込まれるのは、分岐状及び環状の炭化水素蒸気のみであり、直鎖状炭化水素は全く取り込まれないという結果になった。

ピラー[6]アレーンの空孔サイズは、6.7 Å であり、ピラー[5]アレーンの空孔サイズ (4.7 Å) よりも大きい。そのため、分岐・環状アルカン蒸気を選択的に取り込んだと考えられる。この現象を利用して、ガソリンのオクタン価向上を試みた。石油蒸留によって得られた炭化水素からなるガソリンは、輸送・産業など内燃機関の燃料として使用されている。

ガソリングレードはガソリン中のイソオクタンと *n*-ヘプタンの混合物に対して測定されるオクタン価によって評価される。イソオクタンは低いエンジンノッキングを示し、*n*-ヘプタンは高い。オクタン価を上げるとガソリンの燃費が良くなり、二酸化炭素の排出を減らすことができる。したがって、より高いオクタン価を有するガソリンは、より高い圧縮比を必要とする高性能ガソリンエンジンに使用することができる。しかし、イソオクタンの沸点 (99 度) は *n*-ヘプタンの沸点 (98 度) とほぼ等しく、石油蒸留による分離は非常に困難であり、多くの製造工程が必要となる。

初めに *n*-ヘプタン、イソオクタン蒸気をピラー[6]アレーン結晶に曝した際、ピラー[6]アレーン結晶はそれぞれの蒸気をどのように取り込むか追跡した。*n*-ヘプタン蒸気を用いた場合には、ピラー[6]アレーン結晶に *n*-ヘプタンはほとんど取り込まれなかった。一方で、イソオクタン蒸気を用いた場合は、イソオクタン蒸気を取り込み、2 時間程度で飽和に達することが分かった。そこで、イソオクタンと *n*-ヘプタンの様々な混合物液体蒸気にピラー[6]アレーン結晶に曝した際、ピラー[6]アレーン結晶はどちらの蒸気を選択的に取り込むかを調べた。その結果、ピラー[6]アレーン結晶では、低イソオクタン価蒸気 (5%) から 95% までイソオクタン純度を向上させることができた。17% イソオクタン蒸気を用いた場合には、>99% 純度までイソオクタンの純度を向上させることができた。

この選択性について、結晶状態での会合エネルギーを計算により算出した。その結果、ピラー[6]アレーン結晶と *n*-ヘプタンとの会合エネルギーは 13.6 kcal/mol、ピラー[6]アレーン結晶とイソオクタンとの会合エネルギーは 39.2 kcal/mol と見積もられた。イソオクタンのほうが高い会合エネルギーを有していることから、選択的な蒸気を取り込みが起こったと考えられる。

b) 取り込みが色変化で検知可能なカラム充填剤

ピラー[5]アレーンの 1 ユニットの酸化したピラー[5]アレーン結晶は、1,4-ジエトキシベンゼンとの電荷移動錯体を形成しているために、それにより着色する (図 4)。ゲスト分子を含まない時は、茶色を呈色していた。そこにアルカン分子蒸気を導入すると、直鎖のアルカン分子蒸気の場合は、茶色から赤色へと色変化を示した。これにより、これまででは色変化で検知

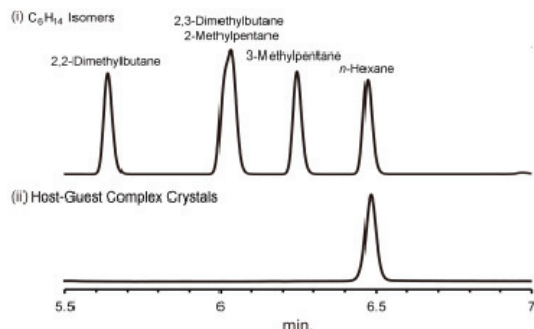


図 2 (i) C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 異性体のガスクロマトグラム. (ii) ピラー[5]アレーン結晶に取り込まれた C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> のガスクロマトグラム.

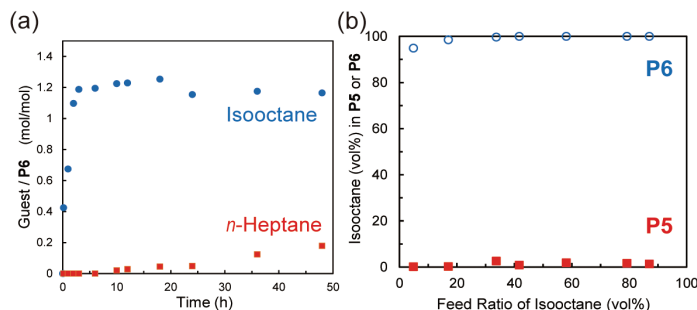


図 3 (a) イソオクタン及び *n*-ヘプタン蒸気をピラー[6]アレーン結晶に曝した際の蒸気取り込み. (b) 様々なイソオクタン価の蒸気をピラー[5,6]アレーン結晶に曝した際に結晶中に取り込まれるイソオクタンの割合.

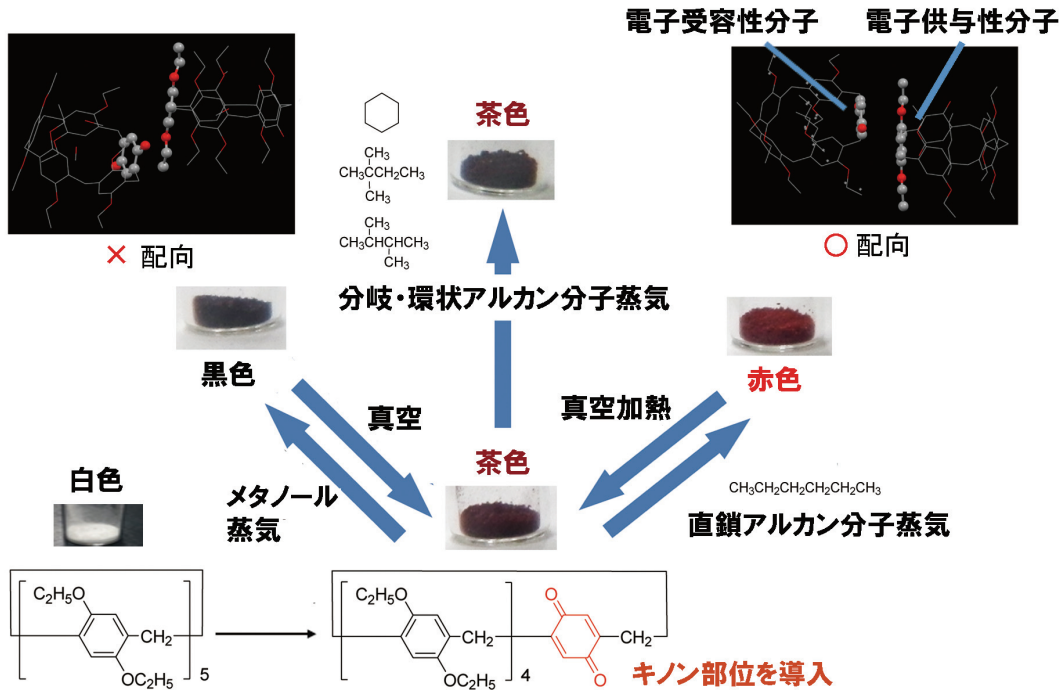


図4 形状選択的アルカン蒸気の吸着と色変化

が困難であったアルカンを検知することに成功した。また、分岐・環状構造のアルカン分子蒸気を曝した場合には、色変化を示さなかった。直鎖と、分岐・環状というわずかにサイズの異なる分子蒸気を選択的に吸着し、その吸着を色変化でアウトプットできることが分かった。直鎖・環状・分岐アルカンの混合蒸気を用いた場合でも、選択的に直鎖アルカンを吸着し、色変化を示すことも分かった。これより、混合アルカン分子蒸気中に直鎖状が存在するかどうかを色変化で検知することが可能となった。

一方、水酸基を有したメタノール蒸気を吸着させた際には、茶色から黒色へと色変化を示した。吸着蒸気分子の官能基を、変化する色の違いによって見分けることができた。

なぜこのような色変化を示すかについては、ピラー[5]アレーンの分子構造中のベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンの配向が重要であることが分かった。蒸気を含まない粉体に直鎖アルカン分子蒸気が吸着すると、結晶構造転移が起こり、ベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンが配向した構造へと変化する。これにより、茶色から赤色への変化が生じることが分かった。一方でメタノール分子蒸気の場合は、ベンゾキノンと1,4-ジアルコキシベンゼンが配向した構造を形成しないために、茶色から黒色へと異なる色変化を示した。鎖長が中程度の直鎖アルカン分子は、常温・大気圧下では蒸気となる。一方でこの物質の空間に取り込まれた直鎖アルカン分子蒸気は、常温・大気圧下に放置しておいても、放出されないということが分かった。80度の加熱真空条件においては、放出させることができた。放出に伴い、色は赤色から蒸気吸着前の茶色へと変化し、放出を色変化で検知することも可能であった。再度、直鎖アルカン分子蒸気を吸着させると、色変化を示し、リサイクル可能であることも分かった。

c) ポリマーの分子量・末端の違いを分割可能なカラム充填剤

ピラー[5]アレーン結晶は炭化水素の溶媒に浸漬させることで、直鎖炭化水素のみを取り込む。このことを基に、長鎖のポリマーであるポリエチレンオキシドにピラー[5]アレーン結晶を浸漬させ、ポリマーの取り込みが起こるかどうかを調査した。ポリエチレンオキシド (PEO) は室温では固体のため、80度に加熱して溶融させたところに、ピラー[5]アレーン結晶を浸漬させ、その後結晶を水洗浄することで錯形成していないPEOを除き、ホスト-ゲスト錯体結晶を得た(図5)。浸漬時間に対するPEOの取り込み量を示す。浸漬させることで取り込みが起こり、10分の浸漬で飽和に達することが分かった。固体状態での錯形成を確かめるために、2D固体NMR測定を行った。その結果、ピラー[5]アレーン由来のメチルのプロトンシグナル

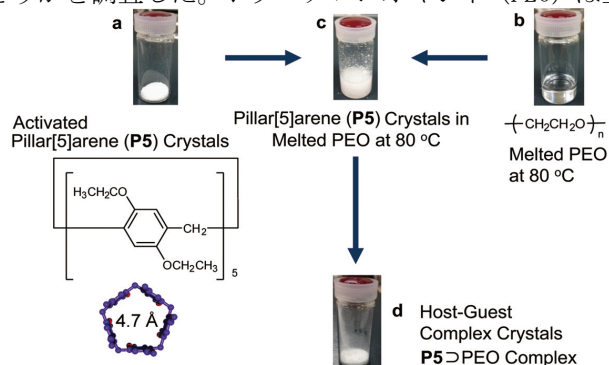


図5 ピラー[5]アレーン結晶を溶融状態PEOに浸漬させることによるホスト-ゲスト錯体形成。

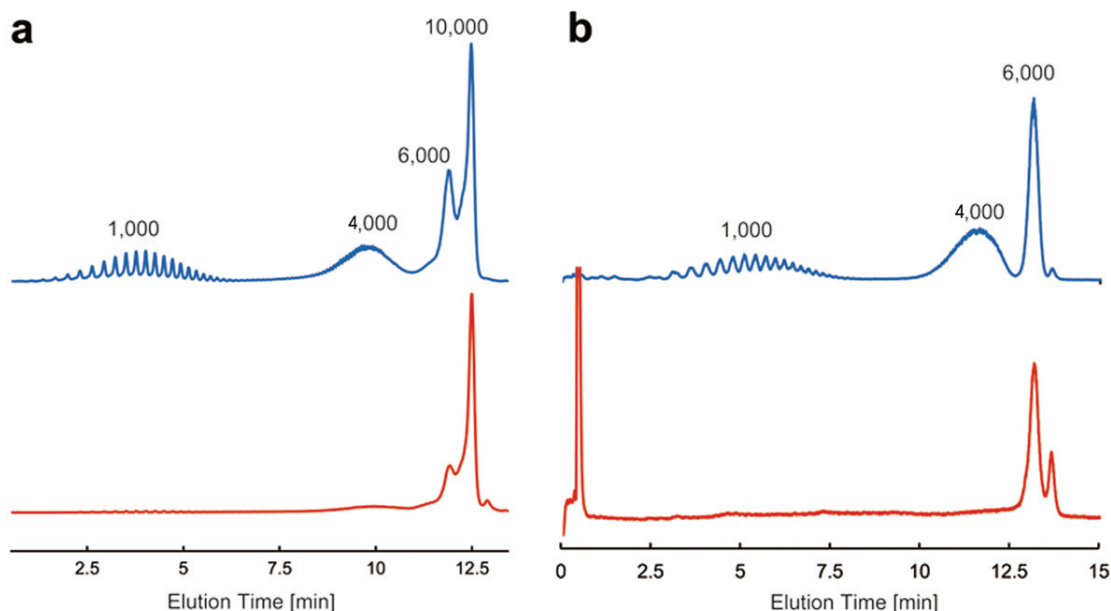


図6 ピラー[5]アレーン結晶を用いた高分子量選択的なホストゲスト錯体形成。(a,b)等重量PEO混合物(青線)及びピラー[5]アレーン結晶に取り込まれたPEOの液体クロマトグラフィー。

とPEOのメチレンのカーボンシグナルとの間で相関ピークが観測された。これよりPEOはピラー[5]アレーン結晶に取り込まれていることが分かった。また通常のPEOのカーボンシグナルに比べて、ホストゲスト錯体結晶中のPEOのカーボンシグナルは高磁場側にシフトしていることが分かった。ピラー[5]アレーンに取り込まれることで遮蔽を受けたためだと考えられる。以上のことから結晶状態のピラー[5]アレーンを溶融状態のPEOに浸漬させることで、PEOが結晶に取り込まれ、ホストゲスト錯体結晶を形成することが明らかとなった。次に、結晶に取り込まれるPEOの分子量選択性について調査した。分子量1000、4000、6000、10000の混合物にピラー[5]アレーン結晶を浸漬させた場合、混合物の中から選択的に6000と10000の分子量のPEOを取り込むことが分かった(図6a)。分子量1000、4000、6000の混合物にピラー[5]アレーン結晶を浸漬させた場合、主に6000のみを取り込むことが分かった(図6b)。これより、ピラー[5]アレーン結晶は、様々な分子量のPEOの中から選択的に高分子量体のみを取り込むことが明らかとなった。

PEOの末端選択性についても調査を行った。PEO末端がOMeの時は、5分程度で平衡に達し、一番効率的にPEOを取り込むことが分かった。OH、NH<sub>2</sub>基末端の場合は、平衡に達するのに10分程度の時間を有することが分かった。OH、NH<sub>2</sub>基の場合は、ピラー[5]アレーンの空間とOH/ $\pi$ またはNH/ $\pi$ 相互作用を形成するためだと考えられる。嵩高いトシル基末端のPEOを用いた場合、20分経過しても平衡に達しなかった。トシル基は嵩高いために、ピラー[5]アレーン結晶に取り込まれるのに時間がかかると思われる。COOH末端を用いた場合は、ほとんど取り込まれず、20分経過しても平衡に達しなかった。COOHは負電荷を帯びており、ピラー[5]アレーンも負電荷を帯びていることから、静電反発により取り込みが阻害されたと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

1. Ogoshi, T.\*; Sueto, R.; Yagyu, M.; Kojima, R.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Doitomi, K.; Tummanapelli, A. K.; Hirao, H.; Sakata, Y.; Akine, S.; Mizuno, M. "Molecular weight fractionation by confinement of polymer in one-dimensional pillar[5]arene channels" *Nat. Commun.* 10(1), 479 (2019). (査読有)
2. Ogoshi, T.\*; Saito, K.; Sueto, R.; Kojima, R.; Hamada, Y.; Akine, S.; Moeljadi, A. M. P.; Hirao, H.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Separation of Linear and Branched Alkanes Using Host-Guest Complexation of Cyclic and Branched Alkane Vapors by Crystal State Pillar[6]arene" *Angew. Chem. Int. Ed.* 57(6), 1592-1595 (2018). (査読有)
3. Song, N.; Kakuta, T.; Yamagishi, T.; Yang, Y. W.\*; Ogoshi, T.\* "Molecular-Scale Porous Materials Based on Pillar[n]arenes" *Chem* 4(9), 2029-2053 (2018). (査読有)
4. Ogoshi, T.\*; Shimada, Y.; Sakata, Y.; Akine, S.; Yamagishi, T. "Alkane-Shape-Selective Vapochromic Behavior Based on Crystal-State Host-Guest Complexation of Pillar[5]arene Containing One Benzoquinone Unit" *J. Am. Chem. Soc.* 139(16), 5664-5667 (2017). (査読有)
5. Ogoshi, T.\*; Sueto, R.; Hamada, Y.; Doitomi, K.; Hirao, H.; Sakata, Y.; Akine, S.;

Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Alkane-Length Sorting Using Activated Pillar[5]arene Crystals" *Chem. Commun.* 53(61), 8577-8580 (2017). (査読有)

[学会発表] (計 12 件)

1. Ogoshi, T. "Synthesis of Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds "Pillar[n]arenes" Providing Supramolecular Assemblies", MBLA Lectureship, Univ. of California Berkeley, Hosted by F. Dean Toste, Univ. of California Berkeley, US, 2017/10/24
2. Ogoshi, T. "Synthesis of Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds "Pillar[n]arenes" Providing Supramolecular Assemblies", MBLA Lectureship, Caltech, Hosted by Prof. Gregory C. Fu, Caltech, US, 2017/10/23
3. Ogoshi, T. "Synthesis of Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds "Pillar[n]arenes" Providing Supramolecular Assemblies", MBLA Lectureship, Harvard Univ., Hosted by Prof. Eric Jacobsen, Harvard Univ., US, 2017/10/20
4. Ogoshi, T. "Synthesis of Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds "Pillar[n]arenes" Providing Supramolecular Assemblies", MBLA Lectureship, MIT, Hosted by Prof. Rick L. Danheiser, MIT, US, 2017/10/19
5. Ogoshi, T. "Synthesis of Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds "Pillar[n]arenes" Providing Supramolecular Assemblies", MBLA Lectureship, Merck, Hosted by Prof. David M. Tschaen, Merck, US, 2017/10/17
6. Ogoshi, T. "Synthesis of Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds "Pillar[n]arenes" Providing Supramolecular Assemblies", MBLA Lectureship, Princeton Univ., Hosted by Prof. David W. C. MacMillan, Princeton Univ., US, 2017/10/16
7. Ogoshi, T. "Synthesis of Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds "Pillar[n]arenes" Providing Supramolecular Assemblies", MBLA Lectureship, ETH, Hosted by Prof. Erick M. Carreira, ETH, Switzerland, 2017/10/13
8. Ogoshi, T. "Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Materials" Shanghai University, Hosted by Prof. Chunju Li, Shanghai, China, 2016/6/16
9. Ogoshi, T. "Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Materials" Fudan University, Hosted by Prof. Jun-Li Hou, Shanghai, China, 2016/6/14
10. Ogoshi, T. "Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Materials" Nanjing University, Hosted by Prof. Leyong Wang, Nanjing, China, 2016/6/13
11. Ogoshi, T. "Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Materials" Zhejiang University, Hosted by Prof. Feihe Huang, Hangzhou, China, 2016/6/10
12. Ogoshi, T. "Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Materials" East China Normal University, Hosted by Prof. Hai-Bo Yang, Shanghai, China, 2016/6/8

[図書] (計 2 件)

1. Ogoshi, T.\*; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Pillar[n]arenes: Versatile Macrocyclic Receptors for Supramolecular Chemistry" In "Comprehensive Supramolecular Chemistry II", Vol. 3, Ed. by Rissanen, K., Elsevier, 237-265 (2017).
2. Ogoshi, T.\*; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Pillar[n]arenes: Synthesis, Structure, and Applications" In "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Wiley, DOI: 10.1002/0471440264.pst649 (2016).

[その他]

ホームページ : <http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/ogoshi-lab/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名 : 山岸 忠明

ローマ字氏名 : Tada-aki Yamagishi

所属研究機関名 : 金沢大学

部局名 : 物質化学系

職名 : 教授

研究者番号 (8 桁) : 90220251