

平成 30 年 6 月 1 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14068

研究課題名(和文) 空間設計によるメタン籠の創成

研究課題名(英文) Development of methane cage based on pai-space design

研究代表者

石原 伸輔 (ISHIHARA, Shinsuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：30644067

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：メタンは次世代化学エネルギーとして注目されているが、現在のところ輸送には高圧ボンベを用いるしかなく、一般社会に広く普及させるには安全性に課題がある。本研究では、メタン分子とホスト分子間の相互作用を最大化することで、メタンを低圧で貯蔵できる材料を創成することを目的とし、研究を進めた。計算化学を用いて有望な分子群を選定し、いくつかのホスト分子を実際に合成し、水中または粘土層間でのメタン包接・吸着を評価した。これまでのところ、有意のメタン包接・吸着は観察されていないが、更なるホスト分子の構造や測定条件の最適化を進めていく予定である。

研究成果の概要(英文)：Methane has attracted interests as a next generation chemical energy. However, high pressure gas cylinder must be used to deliver methane, so that broad adoption of methane into society is facing a problem on safety. In this project, we aimed to develop methane cage by maximizing intermolecular interactions between methane and host molecules, leading to create novel materials that can store methane at low pressure. Candidates of host molecules are selected based on theoretical calculations, and several of them were actually synthesized. Binding and/or adsorption of methane into these host molecules were evaluated in water or inside clay layer. So far, we have not confirmed binding and/or adsorption of methane by our host molecules, but further improvement of host molecules as well as measurement conditions will solve the issue.

研究分野：超分子化学

キーワード：メタン 包接 吸着 分子カプセル 超分子

### 1. 研究開始当初の背景

メタンハイドレードやシェールガスなどの化石燃料は、深海底やシェール層など僻地に存在し、採掘が不採算のため、資源としては認識されていなかったが、近年の資源採掘技術の飛躍的発展により、次世代化石燃料として注目が集まっている。また、日本領海・排他的経済水域内にはメタンハイドレードの埋蔵量が多いことから、化石燃料を海外に依存している我が国が自産できる資源として重要である。天然ガス自動車は、ガソリン自動車に比べて有害物質排出量が少ないことから注目されているが、現状では高压ポンプを使用する必要があり、重量および安全面での問題から実用化には至っていない。これは、水素燃料電池車の実用化において、実用的な水素貯蔵材料が切望されていることに類似した問題である。近年、マイクロ孔(5~20 nm)を有するゼオライトや多孔性金属錯体(MOF)にメタン吸着能があることが明らかとなってきたが(Chem. Rev. 2012, 112, 703)これらの材料は他の物質も強く吸着してしまい、メタンを選択的に吸着する材料の設計指針を示すには至っていない。また、メタンを選択的に強く吸着する材料には、メタンの脱離に多くのエネルギーを要するというパラドックスも存在する。そのため、学術的側面からの新しいメタン吸着材料の提案が切望される。

### 2. 研究の目的

有望なメタン吸着材料が見いだされていない理由は、メタンがC-H結合しか有さない正四面体型の無極性分子であり、貯蔵材料の設計にあたって、水素結合などの強固な相互作用を利用できないことに起因すると考えられる。本研究では、メタンのsp<sup>3</sup>型C-H結合と相補的にCH-π相互作用可能な籠状の共役分子構造体を構築することでメタンを吸着する材料を創製することを目的とする(図1)。CH-π相互作用は、文献によって差異はあるものの、結合力が1kcal/mol以下~1.5 kcal/molであり、二次的相互作用の中でも弱い相互作用に分類されている。ホストゲスト化合物などの学術研究の中ではその有用性が古くから指摘されてはいたものの(J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 2648)これを主体的に用いて材料を設計しようという試みは稀有であった。CH-π相互作用ひとつひとつは弱くても、複数のCH-π相互作用を相補的に形成することのできる空間構造を構築すればその効果は累乗的になるであろうというのが、本提案における着目点である。

メタンの吸着および放出を光や化学物質などの低エネルギーで制御することのできる革新的メタン貯蔵材料の創製を目標として研究に取り組んだ。メタンと分子径が一致した多孔性材料(MOF、ゼオライト系)などでは強固な物理吸着が期待できるかもしれな

いが、同時に脱離過程に多くのエネルギーを要することを意味する。本研究が提案するメタン籠は、複数のCH-π結合がアロステリックな効果を示すことでメタン吸着を可能としており、低エネルギー刺激でのメタン放出をも可能としうる点に、従来型の無機吸着材料にはない機能を見いだせると期待した。

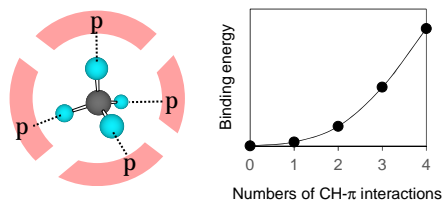


図1 多点CH-π相互作用によるメタン分子の捕捉イメージ

### 3. 研究の方法

(1) 先ずは、DFT計算を用いて、共役分子とメタンの結合エネルギーを概算し、合成に値する分子の探索を行った。続いて、モデル化合物としていくつかの化合物を合成し、核磁気共鳴分光法、質量分析によって帰属した。単結晶が得られた化合物について、X線単結晶構造解析を行い、その集合構造と、分子の取り込みについて解析を行った。

(2) モデル化合物の結果を受けて、イプチセン分子を籠状に自己組織化させるための手法として、疎水性であるイプチセン分子に親水基を導入することによる水中での集合体形成および、アニオン交換による層状化合物(層状複水酸化物)の層間へのインターカレーションの2通りのアプローチを検討した。イプチセン分子のインターカレーションは、湿度制御下の粉末X線回折による層間隔の増大から評価。

(3) 水中におけるイプチセン分子とメタンの相互作用は、重水を溶媒とした<sup>1</sup>H-NMR測定によって評価した。また、層状複水酸化物にインターカレーションしたイプチセン分子とメタンガスの相互作用は、文献等を参考にして自作したガス吸着評価装置(図2)を用いて、室温下、1-7気圧の範囲で評価を行った。

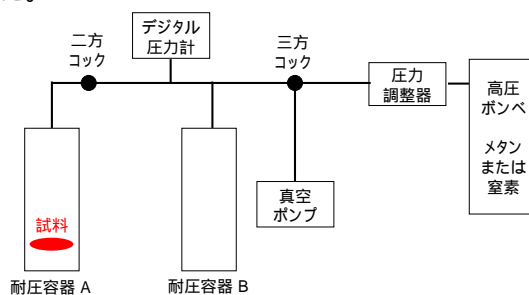


図2 メタン吸着評価装置 (i) 容器AとBを真空脱気、(ii) 二方コックを閉じる、(iii) 容器Bにガスを導入後、三方コックを閉じ、圧力P<sub>1</sub>を記録、(iv) 二方コックを開けて圧力P<sub>2</sub>を記録、(v) 圧力差P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>を、メタンと窒素で比較し、試料へのメタン吸着量を算出

#### 4. 研究成果

##### (1) 計算

ファンデルワールス力を考慮した DFT 計算 (X3LYP/3-21G) による予備実験から、メタン分子と 共役分子の結合エネルギーを見積もった (図 3)。ベンゼン環 1 つに比べて、ジフェニルベンゼンやイプチセンなど複数のベンゼン環を有する分子は結合エネルギーが大きく、多点結合による安定化を示唆した。ジフェニルベンゼンはベンゼン環の回転が可能で分子自由度が高いのに対して、イプチセンはベンゼン環が固定されており、エントロピー的に、メタンの捕捉に有利に働くと考え、さらなる計算を行った。- 相互作用によるイプチセンの二量化に伴うエネルギーは  $-11.346 \text{ kJ/mol}$  と見積もられ、メタンとの相互作用 ( $-5.68 \text{ kJ/mol}$ ) よりも大きいことが明らかとなった。しかしながら、イプチセンに立体障害となる置換基を導入することにより、ベンゼン環の重なり合いが抑制できることが示唆された。

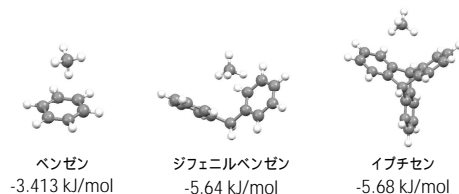


図 3 DFT 計算の例

##### (2) 合成

モデル化合物として、Hexamethoxyiptycene I を文献に従って合成した。メトキシ基を三臭化ホウ素を用いて脱保護し、安定ホスゲンを用いて、Tricarbonate 体 II を得た。一方、メトキシ基を有する両親媒性またはアニオン性のイプチセン分子を以下のように合成した。硫酸触媒を触媒として、Veratrole とアセトアルデヒドを反応させ、2,3,6,7-tetramethoxy-9,10-dimethylantracene を得た。続いて、Dimethyl fumarate との Diels-Alder 反応により、イプチセンへと誘導した。メチルエステルを塩基条件で脱保護後化合物 III を、トリエチレングリコール鎖を導入し化合物 IV を得た。化合物 IV は常温で液体であり、水に可溶であった。

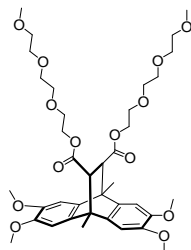


図 4 化合物 IV の化学構造式

##### (3) 単結晶構造解析

化合物 II は、分極したカルボネート基を有し、分極を打ち消すような分子集合体を形成することが期待される。また、カルボネート間の立体障害により、ベンゼン環の間での - 相互作用の形成が抑制されている。化合物 II はアセトン溶液から大きき数ミリもの巨大な単結晶を与え、X 線構造解析によって構造を決定した (図 5)。その結果、化合物 II は、無置換のイプチセンに見られるようなベンゼン環の間での - 相互作用を形成しておらず、分子 3 つが集まってチャネル構造を形成し、アセトン分子を包接していることが明らかとなった。アセトン分子の熱運動は激しいものの、アセトン分子のメチル基は、化合物 II のベンゼン環部位と C-H - 相互作用を形成していることが示唆された。モデル化合物の構造を更に改変していくことで、本課題の目的であるメタン吸着分子の創成に近づけ得ると考えている。

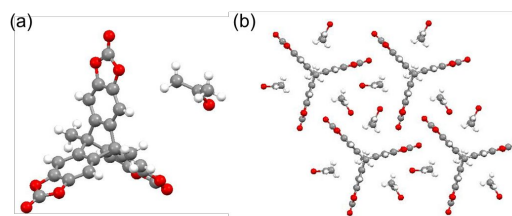


図 5 化合物 II の単結晶 X 線構造

##### (4) NMR/IR

化合物 IV は水に可溶で、疎水性のイプチセンと親水性のエチレングリコール鎖を有する両親媒性分子であることから、水中では、イプチセンを内側に向けた分子集合体の形成が期待される。 $^1\text{H-NMR}$  を用いて重水中でのメタンの包接を試みたが、重水に溶解するメタンの量 (シグナル面積から算出) は化合物 IV による影響はなく、メタン分子のケミカルシフト値は、重水中の文献値 (約  $0.1 \text{ ppm}$ ) に一致することから、化合物 IV のベンゼン環ユニットの環電流効果を受けておらず、メタンは包接されていないと判断された。

また、化合物 IV は液体であることから、ペーストを溶液用の IR セル内に導入し、窒素またはメタン雰囲気下での IR 測定によって、メタン吸着の有無を調べたが、メタンガスの導入に伴う IR スペクトルの特異的变化は見られなかった。

##### (5) インターカレーション

カルボン酸アニオンを有する化合物 III をアニオン交換によって、層状複水酸化物の層間ヘインターカレーションした。インターカレーションを可能とするため層状複水酸化物に含まれる難イオン交換性の炭酸イオンを塩化物イオンまたは過塩素酸イオンに置換した後、メタノール中で過剰量の化合物 III と接触させることで、インターカレーションを行った。反応後、塩化物イオンを有する層

状複水酸化物の場合には、XRD による層間隔の増大は見られなかったが、易イオン交換性の過塩素酸イオンを有する層状複水酸化物では層間隔の増大が見られ、層間隔から化合物 III が 2 分子インターカレーションしていることが示唆された。

#### (6) ガス吸着

文献を参考に自作したメタン吸着評価装置を用いて、室温下、常圧から 7 気圧までの範囲にて、層状複水酸化物にインターカレートされた化合物 III のメタン吸着特性を評価したが、有意の吸着現象は観察できなかった。今後、更なる条件の最適化や層間における - ユニット含有ホスト分子の配向について検討する予定である。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.nims.go.jp/funct\\_mol\\_g/](http://www.nims.go.jp/funct_mol_g/)

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

石原 伸輔 (ISHIHARA, Shinsuke)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任  
研究員

研究者番号：30644067

#### (2) 研究協力者

隅田 真人 (SUMITA, Masato)