

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23550052

研究課題名(和文)有機分子性結晶を用いたクリーンエネルギー気体の高密度貯蔵に関する研究

研究課題名(英文) Design and Preparation of Organic Molecular Crystals as Storage Materials of Clean Energy Gas

研究代表者

津江 広人 (Tsue, Hirohito)

京都大学・人間・環境学研究科(研究院)・教授

研究者番号：30271711

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、次世代のエネルギー源として注目されるメタンを「軽い」有機分子性結晶で効率的に捕捉することを目的として、軽元素で構成されたアザカリックスアレーンとジペプチドに着目し、これらの結晶と各種気体分子との親和性について評価を行った。その結果、アザカリックスアレーンの結晶がメタンを吸着することが明らかとなった。また、X線結晶構造解析により気体吸着状態を原子レベルで可視化することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Investigated were the preparation and gas adsorption behavior of the organic molecular crystals of azacalixarenes and dipeptides in order to explore their possibility to store methane, a clean energy gas, into the organic crystals composed of light elements. As an eventual outcome, the organic molecular crystals of azacalixarenes were found to exhibit the uptake of methane. Gas adsorption states were successfully visualized at an atomic level by means of X-ray crystallography.

研究分野：有機化学

キーワード：有機結晶 結晶構造 気体吸着

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の構築に向けて、次世代のエネルギー源としてメタンが注目されている。メタンが、地球上にハイドレートとして膨大な蓄積量のある一次エネルギー源であることに加えて、別のクリーンエネルギーである水素が、主にメタン等の低分子アルカン類から製造されているためである。しかし、メタンは、超臨界気体であるために、室温においては固体にも液体にもならず、流体になる性質をもっている。メタンを主成分とする天然ガスが、低温液化や高圧圧縮技術により貯蔵・運搬されている理由はここにある。安全性や経済性の面からは、細孔体への貯蔵が有効な手段であり、これまでにゼオライトや多孔性配位高分子などが開発されてきた。しかし、「軽い」有機結晶は、貯蔵量の観点から有力な候補であるが、純有機結晶を用いたメタンの吸着例は皆無に等しかった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、基幹エネルギーとしてだけでなく、次世代のエネルギー源として注目されるメタンを「軽い」有機結晶により効率的に捕捉・貯蔵するための材料設計指針を探索することにある。そこで本研究では、すでに当研究室でのこれまでの研究から二酸化炭素に対して親和性をもつことが判明しているアザカリックスアレーン、ならびに新たな候補化合物としてジペプチドに着目し、これらの誘導体を合成するとともに結晶構造解析を行った。次いで、これらの結晶を用いて気体吸着実験を行い、メタンを含む各種気体分子に対する親和性を評価した。

3. 研究の方法

アザカリックスアレーンについては、Buchwald-Hartwig 芳香族アミノ化反応を鍵反応として、当研究室で開発した方法に従って合成した。また、ジペプチドについては、既知の方法を適用して合成した。合成した化合物が単結晶として得られた場合には、単結晶 X 線回折法により結晶構造を解析した。一方、微粉末結晶の場合には、放射光 X 線回折パターンから結晶構造を解析した。次いで、これらの有機分子性結晶を用いて五種類の気体分子（窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素、およびメタン）に対する気体吸着特性の評価を行った。

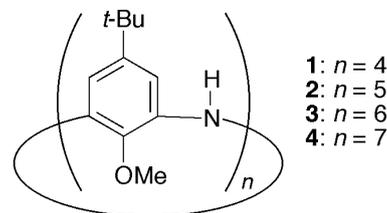
4. 研究成果

アザカリックスアレーンとジペプチドの合成を行い、①気体吸着特性の評価と②気体吸着状態の解明を行った。以下には、結晶構造を明らかにすることができた化合物についての結果を示す。

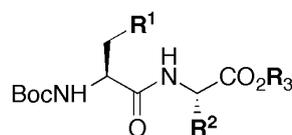
① 気体吸着特性の評価

下記の化合物 **1**~**7** の結晶を用いて気体吸着実験を行い、各種気体分子に対する親和性

を評価した。その結果を表 1 にまとめた。表 1 から分かるように、ジペプチド **5**~**7** の結晶は、**6** を除くと、二酸化炭素を高選択的に吸着したが、メタンに対しては親和性を示さなかった。一方、アザカリックスアレーン **1**~**4** の結晶は、**1** を除いて、二酸化炭素だけでなく、メタンに対して親和性をもつことが明らかとなった。



1: $n = 4$
2: $n = 5$
3: $n = 6$
4: $n = 7$



5: $R^1 = CH_2SMe, R^2 = R^3 = Me$
6: $R^1 = CH_2SMe, R^2 = i\text{-Pr}, R^3 = Me$
7: $R^1 = Ph, R^2 = R^3 = H$

表 1 化合物 **1**~**7** の有機分子性結晶の気体吸着量 (mL/g STP)^a

	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	CH ₄
1	< 1	< 1	< 1	13	< 1
2DP ^b	9.6	21	21	32	14
2BP ^c	< 1	2.5	2.8	22	6.8
3 ^d	3.6	7.0	5.7	37	12
4 ^d	10	10	13	55	25
5	< 1	< 1	< 1	29	< 1
6	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
7	< 1	< 1	< 1	87	< 1

^a 195 K における気体吸着量

^b 塩化メチレン包接結晶から脱溶媒して調製した微粉末結晶

^c ベンゼン包接結晶から脱溶媒して調製した微粉末結晶

^d ヘキサン包接結晶から脱溶媒して調製した微粉末結晶

なお、アザカリックス[5]アレーン **2** については、気体吸着特性と結晶多形の関係も評価した。すなわち、塩化メチレン包接結晶から脱溶媒して調製した微粉末結晶 **2DP** とベンゼン包接結晶から調製した微粉末結晶 **2BP** である。図 1 に示したように、これらは、互いに結晶多形の関係にあるが、メタンに対する親和性は大きく異なることが明らかとなった。すなわち、**2DP** はメタンを迅速に吸着する一方、**2BP** は約半分量の親和性を示すだけであった。結果として、**2BP** と **2DP** を用いた気体吸着実験から、結晶を構成する分子が同じであっても、結晶構造の構築様式の違いが、気体吸着特性を大きく左右することが明らかとなった。

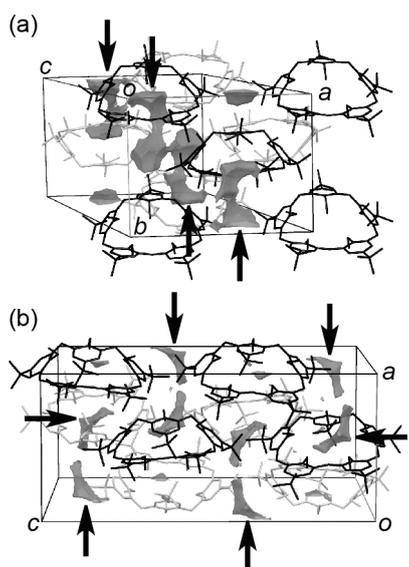


図1 結晶多形の関係にある(a) **2DP** と(b) **2BP** の結晶構造. 图中的矢印は格子中の空隙を示す.

② 気体吸着状態の解明

合成した化合物の有機分子性結晶が示した気体吸着特性を詳細に解析するため、気体吸着状態をX線結晶構造解析により明らかにした. ここでは、安全面を考慮して、爆発性のメタンではなく、二酸化炭素を吸着質として用いた. **1** と **5** の単結晶をキャピラリーに充填した後、二酸化炭素雰囲気グローブボックスの中で封管し、X線回折測定を行った. その結果、これらの結晶中に二酸化炭素が吸

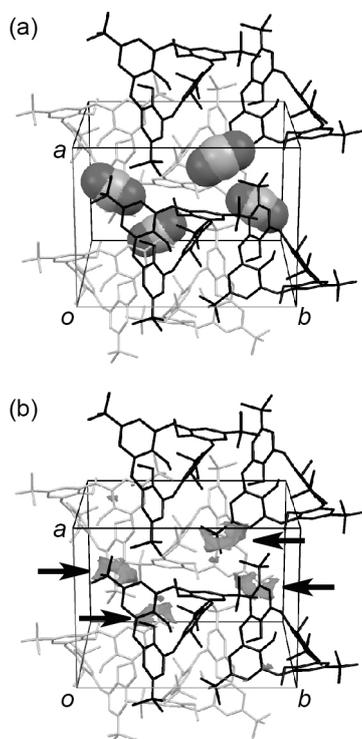


図2 アザカリックス[4]アレーン **1** の(a) CO_2 吸蔵状態と(b) アポホスト結晶の結晶構造. 図2b中の矢印は格子中の空隙を示す.

着された状態を原子レベルで明らかにすることに成功した.

図2aに示したように、**1** のコンホメーションや二次元シート構造は、二酸化炭素吸着状態においても図2bに示したアポホスト結晶のものから変わらず、空隙があった部分に二酸化炭素が包接されていることが明らかとなった. 同様に、ジペプチド**5**についても二酸化炭素の吸着状態を可視化することができた(図3).

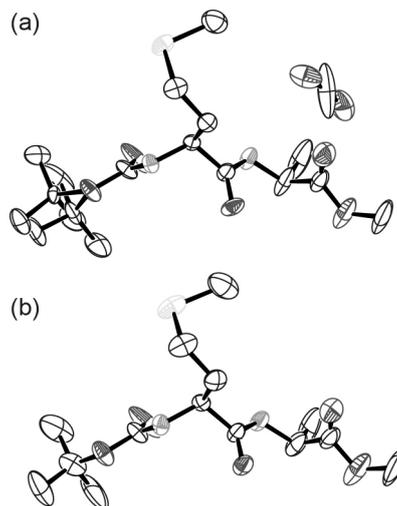


図3 ジペプチド**5**の(a) CO_2 吸蔵状態と(b) アポホスト結晶のORTEP図.

二酸化炭素の吸着状態が原子レベルで明らかになったことから、その原子座標を用いて**1**と二酸化炭素との間に働いている分子間相互作用を詳細に解析した. 非経験的分子軌道法での諸熊-北浦エネルギー分割法および密度汎関数法を用いて、二酸化炭素の吸着状態における分子間相互作用を解析した結果、二酸化炭素は主として分散力によって結晶中に取り込まれていることが分かった. この結果を演繹すると、アザカリックスアレーン**2~4**が発現したメタンの吸着にも同様に分散力が働いているものと考えられる. このことを検証するため、現在、ジペプチド**7**の単結晶についても気体吸着状態の解明を試みているところである.

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9件)

- ① H. Tsue, H. Takahashi, K. Ishibashi, R. Inoue, S. Shimizu, D. Takahashi, R. Tamura, "Crystallographic Analysis of CO_2 Sorption State in Seemingly Nonporous Molecular Crystal of Azacalix[4]arene Tetramethyl Ether Exhibiting Highly Selective CO_2 Uptake", *CrystEngComm*, **14**, 1021-1026 (2012). 査読有

- ② R. G. Gonnade, S. Iwama, R. Sigiwake, K. Manoj, H. Takahashi, H. Tsue, R. Tamura, “Occurrence of Spontaneous Resolution of Ketoprofen with a Racemic Crystal Structure by Simple Crystallization under Nonequilibrium Preferential Enrichment Conditions”, *Chem. Commun.*, **48**, 2791-2793 (2012). 査読有
- ③ H. Tsue, K. Miyata, D. Takahashi, H. Takahashi, K. Sasaki, R. Tamura, “Synthesis of *p*-Chloroazacalix[5]arene Pentamethyl Ether: Ring Size-Dependent Desorption of *N*-Benzyl Groups”, *Heterocycles*, **86**, 159-164 (2012). 査読有
- ④ 津江広人, 「窒素原子を配した大環状化合物が構築する非多孔質有機分子性結晶への気体吸蔵」, 日本結晶学会誌, **55**, 37-41 (2013). 査読有
- ⑤ H. Tsue, K. Ono, S. Tokita, H. Takahashi, R. Tamura, “Solid-Gas Sorption Behavior of a New Polymorph of Azacalix[5]arene Pentamethyl Ether as Controlled by Crystal Architecture”, *CrystEngComm*, **15**, 1536-1544 (2013). 査読有
- ⑥ T. Takimoto, H. Tsue, H. Takahashi, R. Tamura, H. Sasaki, “Synthesis of *p*-*tert*-Butylcalix[4]thiacrowns Exhibiting Sulfur Number-Dependent Complexation with Mercury(II) Ion”, *Heterocycles*, **88**, 911-917 (2013). 査読有
- ⑦ S. Iwama, K. Kuyama, Y. Mori, K. Manoj, R. G. Gonnade, K. Suzuki, C. E. Hughes, P. A. Williams, K. D. M. Harris, S. Veessler, H. Takahashi, H. Tsue, R. Tamura, “Highly Efficient Chiral Resolution of DL-Arginine by Cocrystal Formation Followed by Recrystallization under Preferential Enrichment Conditions”, *Chem. Eur. J.*, **20**, 10343-10350 (2014). 査読有
- ⑧ K. Manoj, R. Tamura, H. Takahashi, H. Tsue, “Crystal Engineering of Homochiral Molecular Organization of Naproxen in Cocrystals and Their Thermal Phase Transformation Studies”, *CrystEngComm*, **16**, 5811-5819 (2014). 査読有
- ⑨ T. Takimoto, H. Tsue, R. Tamura, H. Sasaki, “Selective Adsorption of Mercury(II) Ion by *p*-*tert*-Butylcalix[4]thiacrown-5 at a Solid-Liquid Interface”, *Heterocycles*, **90**, 842-846 (2014). 査読有
- [学会発表] (計16件)
- ① 津江広人, 高橋弘樹, 石橋孝一, 井上梨佳子, 清水俊, 高橋大輔, 田村類, 「CO₂吸蔵状態にあるアザカリックス[4]アレーンの結晶構造解析」, 第22回基礎有機化学討論会, 2011年9月22日, つくば国際会議場(茨城県)
- ② 津江広人, 高橋弘樹, 石橋孝一, 井上梨佳子, 清水俊, 高橋大輔, 田村類, 「アザカリックス[4]アレーンの合成, 気体吸蔵挙動, および CO₂吸蔵状態の結晶構造解析」, 第20回有機結晶シンポジウム, 2011年10月20日, 富山大学(富山県)
- ③ 津江広人, 高橋弘樹, 石橋孝一, 井上梨佳子, 清水俊, 高橋大輔, 田村類, 「アザカリックス[4]アレーンの合成, 結晶構造, および気体吸蔵特性」, 第5回有機π電子系シンポジウム, 2011年11月25日, ホテルアウイーナ大阪(大阪府)
- ④ 津江広人, 佐々木皓平, 井上梨佳子, 田村類, 「疎水性または親水性チャンネル有するジペプチドの合成とアポホスト結晶の調製」, 第21回有機結晶シンポジウム, 2012年11月09日, 東京工業大学すずかけ台キャンパス(神奈川県)
- ⑤ 津江広人, 清水俊, 石橋孝一, 時田智, 松井一裕, 小野浩平, 高橋弘樹, 田村類, 「アザカリックスアレーンの気体吸蔵特性に関する理論的解析」, 第21回有機結晶シンポジウム, 2012年11月09日, 東京工業大学すずかけ台キャンパス(神奈川県)
- ⑥ 津江広人, 佐々木皓平, 井上梨佳子, 田村類, 「疎水性または親水性チャンネル有するジペプチドの合成と気体吸蔵特性」, 日本化学会第93春期年会, 2013年3月24日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県)
- ⑦ 津江広人, 清水俊, 佐々木皓平, 田村類, 「ジペプチド結晶における気体吸蔵特性の理論的予測」, 日本化学会第93春期年会, 2013年3月25日, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県)
- ⑧ H. Tsue, H. Takahashi, K. Ishibashi, R. Inoue, S. Shimizu, D. Takahashi, R. Tamura, “Crystallographic analysis of CO₂ sorption state in seemingly nonporous molecular crystal of azacalix[4]arene exhibiting highly selective CO₂ uptake”, Challenges in Organic Materials & Supramolecular Chemistry (ISACS10), 2013年6月19日, 京都大学(京都市)
- ⑨ H. Tsue, K. Ono, S. Tokita, K. Ishibashi, R. Inoue, H. Takahashi, R. Tamura, “Solid-gas sorption behavior of nitrogen-bridged calixarene analogues as controlled by crystal architecture”, The XXI International Conference on the Chemistry of the

Organic Solid State (ICCOSS XXI), 2013年8月5日, St. Catherine's College Oxford (UK)

- ⑩ 津江広人, 佐々木皓平, 井上梨佳子, 田村類, 「親水性チャンネル有するジペプチドの合成と気体吸蔵特性」, 第22回有機結晶シンポジウム, 2013年10月31日, 北海道大学(北海道)
- ⑪ 津江広人, 日笠有利, 佐々木皓平, 森有彌, 高橋弘樹, 田村類, 「人工甘味料ネオテームの合成とアポホスト結晶の調製」, 日本化学会第94春期年会, 2014年3月29日, 名古屋大学東山キャンパス(名古屋市)
- ⑫ H. Tsue, H. Takahashi, R. Inoue, K. Ishibashi, R. Tamura, "Selective CO₂ Sorption into Seemingly Nonporous Molecular Crystals of Azacalixarenes", 11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials (CGOM11), 2014年6月20日, 奈良県新公会堂(奈良市)(招待講演)
- ⑬ 桶谷龍成, 森有彌, 佐々木皓平, 高橋弘樹, 田村類, 津江広人, 「メチオニルアラニン保護体の合成, 気体吸着挙動, およびCO₂吸着状態の結晶構造解析」, 第23回有機結晶シンポジウム, 2014年9月16日, 東邦大学(船橋市)
- ⑭ H. Tsue, "Nonporous but yet CO₂-sorbing Molecular Crystals", Collaborative Conference on Crystal Growth (3CG), 2014年11月6日, Holiday Inn Resort Phuket (Thailand)(招待講演)
- ⑮ 浅井悠志, K. Manoj, 高橋弘樹, 田村類, 津江広人, 「DL-フェニルアラニルグリシン保護体の合成, 結晶構造, および気体吸着挙動」, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 日本大学(船橋市)
- ⑯ 桶谷龍成, 高橋弘樹, 田村類, 津江広人, 「配位不飽和なマグネシウムポルフィリンの結晶構造と気体吸着特性」, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 日本大学(船橋市)

[図書] (計2件)

- ① 入江一浩, 津江広人, 高野俊幸, 加納太一, 板東俊和, 藤田健一, 「有機化学要論」, 学術図書出版社, 1-27頁, 2015年.
- ② H. Tsue, R. Oketani, "Azacalixarene: An Ever-Growing Class in the Calixarene Family", In *Advances in Organic Crystal Chemistry*, R. Tamura, M. Miyata, (eds.), Springer, Chapter 13, in press.

[解説] (計2件)

- ① 津江広人, 「分子ふるい効果」, 日本結晶学会誌, **55**, 87 (2013).
- ② 津江広人, 「結晶内空隙」, 日本結晶学会誌, **55**, 87 (2013).

[その他]

ホームページ

<http://www.orgmater.h.kyoto-u.ac.jp/tsue/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津江 広人(Tsue, Hirohito)

京都大学・大学院人間・環境学研究所・教授

研究者番号: 30271711

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

田村 類(Tamura, Rui)

京都大学・大学院人間・環境学研究所・教授

研究者番号: 60207256

高橋 弘樹(Takahashi, Hiroki)

京都大学・大学院人間・環境学研究所・助教

研究者番号: 00321779