

二酸化炭素を常温・常圧下で選択的に吸蔵する有機分子性結晶

京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 准教授 津江 広人



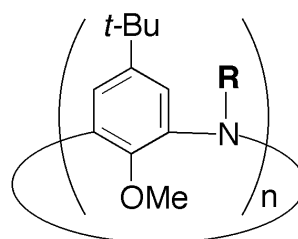
1. はじめに

持続可能な社会の構築に向けて、化石燃料に代わる次世代のエネルギー源として水素ガスが注目されている。水素ガスを利用する燃料電池が、従来とは異なる発電方法によって高い発電効率を実現し、さらに二酸化炭素などの温室効果気体を原理的に出さないためである。しかし、その燃料となる水素ガスは改質法によって製造されているため、得られる粗水素ガスには二酸化炭素やメタンなどが含まれる。その精製のために新たな外部エネルギーを投入することは、最終的には必ずしも二酸化炭素の削減につながらない。そのため、国際エネルギー機関が提言しているように¹⁾、粗水素ガスだけでなく、工場等の排ガスから二酸化炭素を低コストかつ省エネルギーで捕捉可能な新たな材料が求められている。

現在、排ガスからの二酸化炭素の捕捉には、主としてアミンを用いる化学吸着法が採用されている。しかし、二酸化炭素との反応により生成するカルバミン酸塩からアミンを再生する反応は、熱力学的に不利なものであるため、大きなエネルギーを要する。そのため、低エネルギーで二酸化炭素を捕捉し、脱着も容易な物理吸着について活発に研究がなされている。これまでに、活性炭²⁾やゼオライト^{2,3)}に加えて、新たな材料として、金属有機構造体^{2,4)}、金属環状化合物⁵⁾、共有結合性有機構造体⁶⁾、ククルビットウリル⁷⁾、ジペプチド⁸⁾、ホスファゼン⁹⁾、カリックスアレーン¹⁰⁾、クラリスロマイシン¹¹⁾、スフェランド¹²⁾などが開発されてきた。しかしながら、二酸化炭素を常温・常圧下で選択的に捕捉可能な材料^{3,4,7b)}は、未だ数種に限られているのが現状である。

そこで筆者は、水素ガスの製造過程における副産物であると同時に温室効果気体である二酸化炭素を、外部エネルギーの投入なしで選択的に捕捉する新たな分子系を創出することを目的として、芳香環のメタ位を窒素原子で連結した大環状かご形化合物(アザカリックスアレーン¹³⁾)に着目し、その気体吸蔵特性について研究を行ってきた。その結果、化合物 3 と 4 は、大気的主要な四成分のうち、特に二酸化炭素に親和性をもつことが明らかになっている¹⁴⁾。本研究では、これまでに得られた知見をもとに、公益信託 ENEOS 水素基金平成 21 年度研究助成のもと、新

たに化合物 1 と 2 を合成し、これらの気体吸蔵実験を通して二酸化炭素を効率的に捕捉するための指針を有機化学および結晶化学の観点から探求した¹⁵⁾。本稿では、同研究助成にて得られた成果について紹介する。

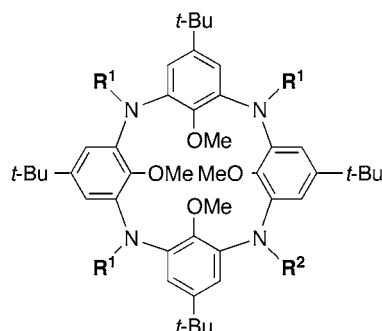


- 1: $n = 4$, $R = H$
- 2: $n = 5$, $R = H$
- 3: $n = 6$, $R = H$
- 4: $n = 7$, $R = H$

アザカリックスアレーン

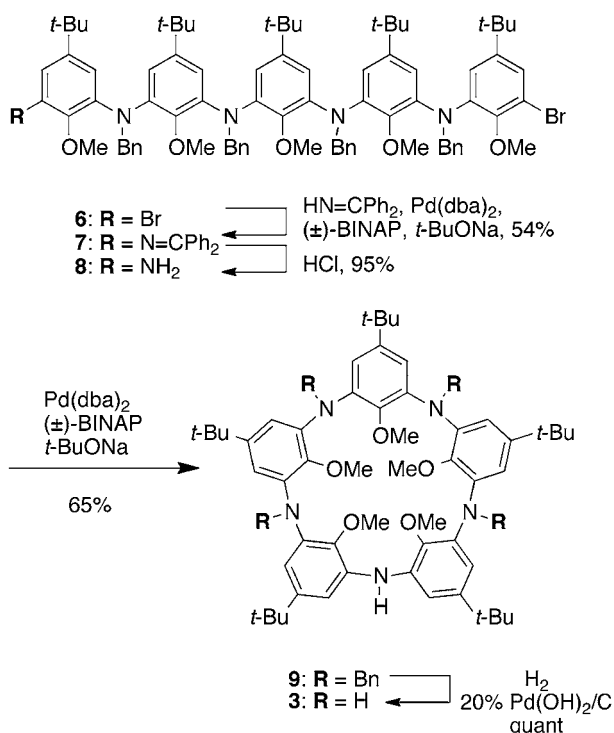
2. 合成

化合物 1 の合成は、スキーム 1 に従って行った。すなわち、すでに当研究室で合成法が確立している環状四量体 5¹⁶⁾の *N*-ベンジル基を接触水素化分解によって脱保護することにより、目的とする 1 を合成した。一方、2 の合成は、スキーム 2 に従って行った。まず、当研究室で合成法を確立済みの鎖状構造の五量体 6^{14a)}を出発原料として、その末端プロモ基の一つだけをイミノ化し、次いで加水分解して、アミノ体 8 を合成した。次に、Buchwald-Hartwig 反応を用いて 8 を分子内で閉環させて 9 を得た後、*N*-ベンジル基を脱保護することにより、目的の 2 を合成した。得られた 1 と 2 の同定は、質量分析、核磁気共鳴スペクトル、赤外スペクトル、元素分析、X 線結晶構造解析を用いて行った。



- 5: $R^1 = Bn$, $R^2 = H$
- 2: $R^1 = R^2 = H$

スキーム 1 アザカリックス [4] アレーン 1 の合成



スキーム 2 アザカリックス [5] アレーン 2 の合成

3. 結晶構造

化合物 1 の結晶構造は、単結晶 X 線回折法を用いて解析した。1 は、図 1a に示したように、結晶中で 1,3-alternate 配座をとっていた。Connolly 表面の解析から、1 は、67 Å³ の小さな空隙 (図 1b 中の緑色部分) を残しながら、結晶中に密に充填されていることが分かった。一方、2 については単結晶が得られなかったため、その微粉末結晶について、SPring-8 のビームライン BL02B2¹⁷⁾ にて放射光粉末 X 線回折測定を行い、その回折データから実空間法¹⁸⁾を用いて結晶構造を解析した (図 2)。2 は、分子内二重 NH/O 水素結合によって、固相中で図 1c に示した 1,2-alternate 配座をとっていた。興味深いことに、2 は、有機分子性結晶において極めて珍しい結晶構造を与えることが明らかとなった (図 1d)。すなわち、結晶中に 203 Å³ もの大きな空隙が存在し、それぞれの空隙が独立して存在する結果、2 は、「見かけ上」非多孔質な結晶構造を構築していた。

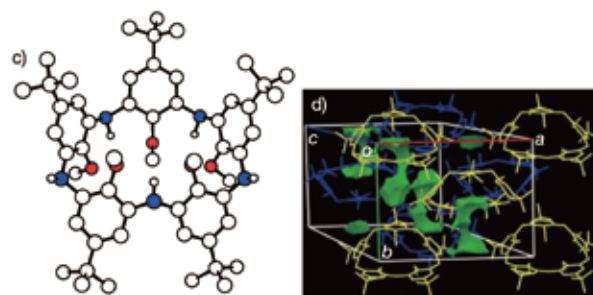
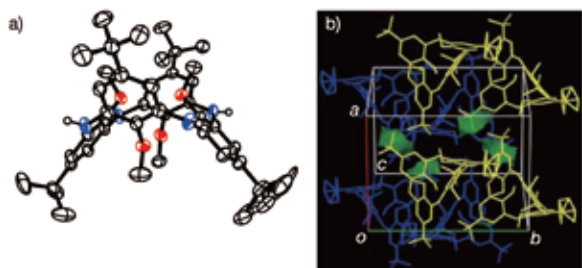


図 1 a) アザカリックス [4] アレーン 1 の ORTEP 図¹⁹⁾。b) アザカリックス [4] アレーン 1 の結晶構造。分子は黄色と青色のスティックモデルで示してあり、結晶中の空隙は緑色の Connolly 表面として表されている。アザカリックス [5] アレーン 2 の c) 分子構造と d) 結晶構造。分子および結晶中の空隙は、図 1b と同様に示してある。

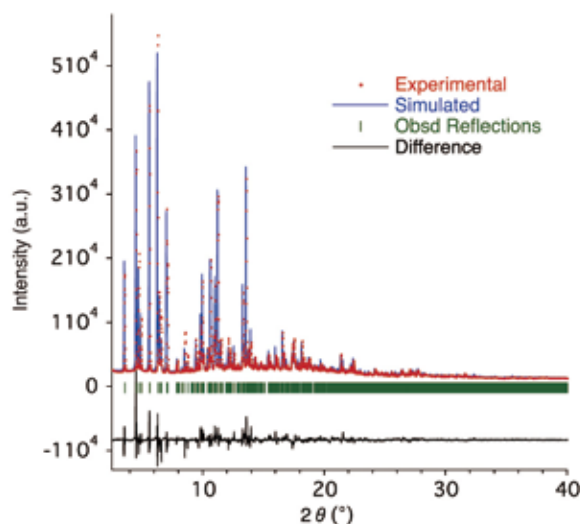


図 2 アザカリックス [5] アレーン 2 の放射光粉末 X 線回折パターン。実測パターンと、Rietveld 法で得られた結晶構造からのシミュレーション、および両者の残差。

4. 気体吸蔵挙動

結晶構造の明らかとなった 1 と 2 について、大気的主要な四成分である窒素、酸素、アルゴン、および二酸化炭素について気体吸蔵実験を行った。なお、同実験は、既報²⁰⁾を参考にして当研究室で自作した装置を用いて行った。図 3a に示したように、1 は、検討したすべての気体に対して親和性を示さなかった一方、2 の微粉末結晶は、外部エネルギーを必要としない常温・常圧下で二酸化炭素を迅速かつ選択的に吸蔵することが分かった (図 3b)。その吸蔵量は、金属有機構造体 MOF-5²¹⁾ やケクルビット [6] ウリル^{7b)} には及ばないものの、表 1 に示すように、活性炭やモレキュラーシーブ 5A を凌ぐものであった。また、図 3c と 3d に示したように、混合ガスとして 2.5 mL の N₂/CO₂ = 9 : 1 (v/v) を用いて気体吸蔵実験を行ったところ、2 の微粉末結晶 (37.5 mg) は、二酸化炭素を完全に除去

できることが分かった。

化合物1が気体吸蔵特性を示さなかった理由は、同化合物が密に充填された結晶構造(図1b)を有し、気体分子を収容する余地がなかったためと考えられる。一方、2については、その二酸化炭素に対する選択的な吸蔵の機構を明らかにするため、当研究室にて開発したプログラムを用いて、結晶中のポテンシャルエネルギー分布を解析した。その結果、図4に示したように、結晶中の空隙部分において二酸化炭素には大きな安定化が働くことが明らかとなった。なお、これまでの研究から、3と4は、いずれも一次元チャンネル型の多孔質な結晶構造をもち、二酸化炭素に親和性を示すものの、常温では、その親和性が大きく低下することが判明していた¹⁴⁾。そこで、4の結晶構造について、ポテンシャルエネルギー分布を同様に解析したところ、図5に示すように、その安定化の程度は、2の場合に比べて小さいことが分かった。2の結晶構造は、「見かけ上」非多孔質であるが、小さな動的分子径をもつ二酸化炭素は、結晶中を拡散し、その空隙部分で大きな安定化を受ける結果、2の微粉末結晶は、常温・常圧下で二酸化炭素を迅速かつ選択的に吸蔵したのと考えられる。

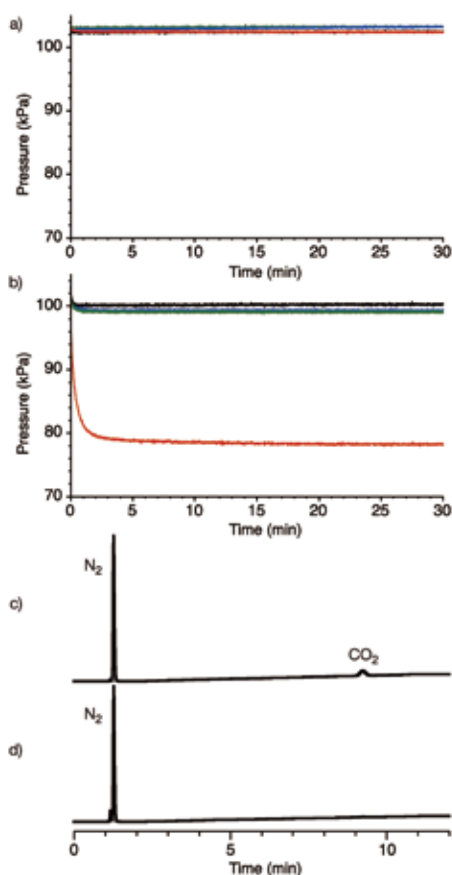


図3 1気圧・293Kの条件下、a)アザカリックス[4]アレーン1とb)アザカリックス[5]アレーン2の窒素、酸素、アルゴン、および二酸化炭素に対する吸着等温線。各気体に対する等温線は、それぞれ緑、黒、青、赤色で示されている。1気圧・293Kの条件下、アザカリックス[5]アレーン2の混合ガス $N_2:O_2 = 9:1$ (v/v) に対するc) 気体吸蔵実験前とd) 実験後のガスクロマトグラム。

表1 1気圧・293Kの条件下、アザカリックスアレーン、活性炭、およびモレキュラーシーブ5Aの窒素、酸素、アルゴン、二酸化炭素に対する吸蔵量

化合物	吸蔵量 (mL g^{-1})			
	N_2	O_2	Ar	CO_2
1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.2
2	1.8	1.6	1.8	11.5
3 ^{注1)}	0.6	0.3	0.2	2.3
4 ^{注2)}	0.9	0.9	0.9	3.0
活性炭 ^{注3)}	1.5	1.5	1.9	9.2
モレキュラーシーブ5A ^{注4)}	1.5	1.1	1.6	7.1

注1: 文献14a, 注2: 文献14b, 注3: 和光純薬製ロット番号WDP1201, 注4: 和光純薬製ロット番号SAQ3823

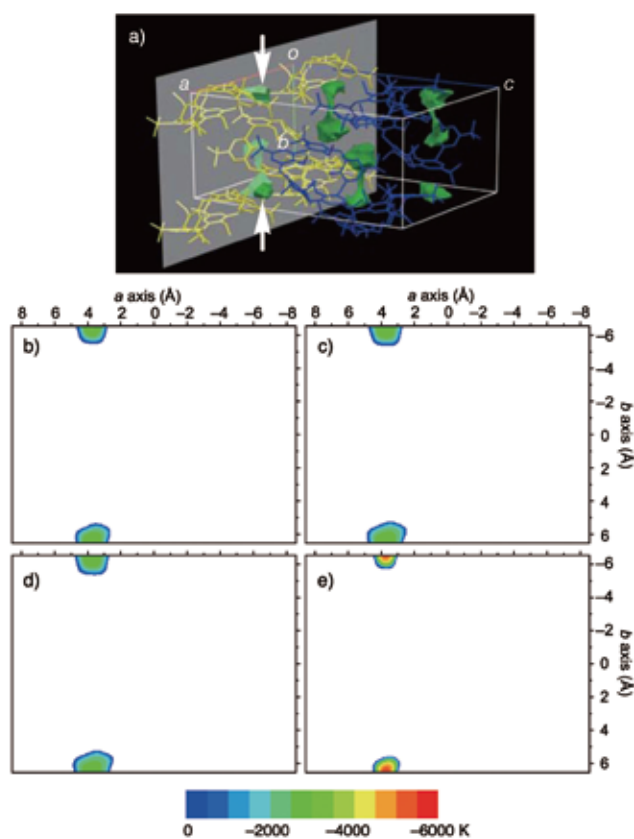


図4 a) アザカリックス[5]アレーン2の結晶構造。分子および結晶中の空隙は、図1bと同様に表されている。(005)面は灰色で示してあり、同結晶面上の空隙は白色の矢印で示されている。b)、c)、d)、およびe)の等高線図は、それぞれ(005)面上での窒素、酸素、アルゴン、および二酸化炭素に対するポテンシャルエネルギー分布を表している。

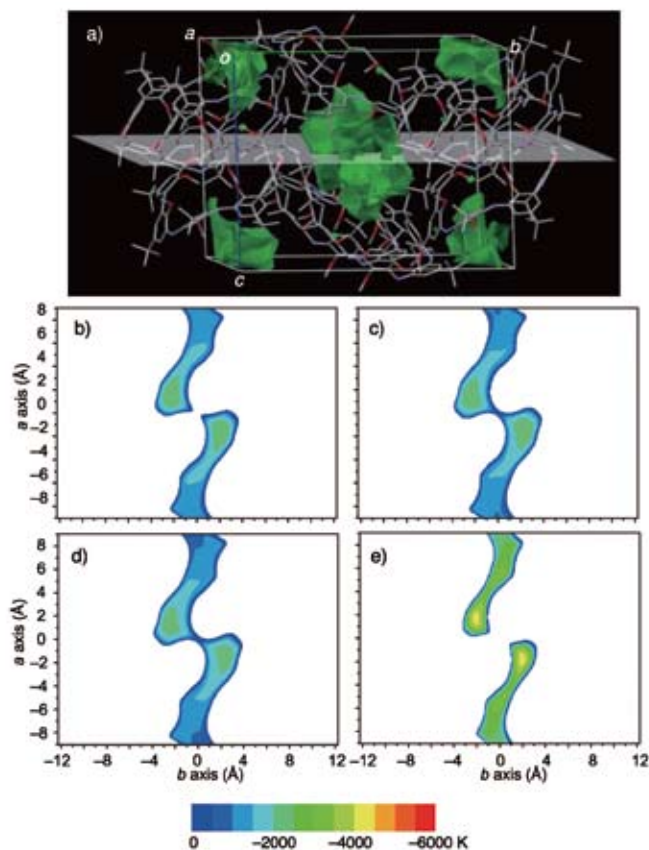


図5 a) アザカリックス [7] アレーン 4 の結晶構造。分子および結晶中の空隙は、図 1b と同様に表されており、(002) 面は灰色で示してある。b)、c)、d)、および e) の等高線図は、それぞれ (002) 面上での窒素、酸素、アルゴン、および二酸化炭素に対するポテンシャルエネルギー分布を表している。

5. 結論と展望

今回、環状四量体 1 と環状五量体 2 を新たに合成し、X 線結晶構造解析、Connolly 表面解析、およびポテンシャルエネルギー分布解析を行うことにより、二酸化炭素を効率的に捕捉するためには、多孔質・非多孔質の別は関係なく、結晶構造の制御、換言すれば結晶中でのポテンシャルエネルギーの制御が重要であることが明らかとなった。特に環状五量体 2 において、外部エネルギーを必要としない常温・常圧下で二酸化炭素の選択的な吸蔵が観測されたことから、今後、同分子骨核を基体とした各種誘導体を合成し、その気体吸蔵特性を解明することにより、より効率的な分子系を構築できるものと期待される。

謝辞

本稿で述べた研究は、公益信託 ENEOS 水素基金平成 21 年度研究助成の支援を受けて実施されたものであり、同基金に深く謝意を表します。また、3 節で述べた放射光粉末 X 線回折実験は、財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の承認の下 (一般課題 2010A1346 と

2010B1496)、SPring-8 のビームライン BL02B2 にて実施されたものであり、JASRI に深謝します。

— 参考文献 —

- 1) <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2004/prospects.pdf>.
- 2) 活性炭, ゼオライト, 金属有機構造体による二酸化炭素の捕捉に関する総説: a) D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, R. Hausler, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9, 013007 (2008). b) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, 1, 695 (2009). c) S. Choi, J. H. Drese, C. W. Jones, *ChemSusChem*, 2, 796 (2009). d) D. M. D' Alessandro, B. Smit, J. R. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 6058 (2010).
- 3) a) J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myers, *Langmuir*, 12, 5896 (1996). b) R. V. Siriwardane, M.-S. Shen, E. P. Fischer, J. A. Poston, *Energy Fuels*, 15, 279 (2001). c) E. D. Akten, R. Siriwardane, D. S. Sholl, *Energy Fuels*, 17, 977 (2003).
- 4) a) L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 3062 (2003). b) P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 46, 7751 (2006). c) J. W. Sung, S. H. Jung, Y. K. Hwang, S. M. Humphrey, P. T. Wood, J.-S. Chang, *Adv. Mater.*, 19, 1830 (2007). d) B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O' Keffe, O. M. Yaghi, *Nature*, 453, 207 (2008). e) R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O' Keffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3875 (2009). f) H.-S. Choi, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 48, 6865 (2009).
- 5) L. Dobrzańska, G. O. Lloyd, H. G. Raubenheimer, L. J. Barbour, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 698 (2006).
- 6) H. Furukawa, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 8875 (2009).
- 7) a) Y. Miyahara, K. Abe, T. Inazu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 3020 (2002). b) H. Kim, Y. Kim, M. Yoon, S. Lim, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 12200 (2010).
- 8) A. Comotti, S. Bracco, G. Distefano, P. Sozzani, *Chem. Commun.*, 284 (2009).
- 9) P. Sozzani, S. Bracco, A. Comotti, L. Ferretti, R. Simonutti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 1816 (2005).
- 10) a) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 2948 (2004). b) P. K. Thallapally, L. Dobrzańska, T. R. Gingrich, T. B. Wirsig, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45,

- 6506 (2006). c) P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 15060 (2006).
- d) P. K. Thallapally, B. P. McGrail, J. L. Atwood, C. Gaeta, C. Tedesco, P. Neri, *Chem. Mater.*, 19, 3355 (2007). e) P. K. Thallapally, B. P. McGrail, S. J. Dalgarno, H. T. Schaef, J. Tian, J. L. Atwood, *Nat. Mater.*, 7, 146 (2008).
- 11) J. Tian, P. K. Thallapally, S. J. Dalgarno, J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 13216 (2009).
- 12) T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsá, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 8, 973 (2009).
- 13) a) H. Tsue, K. Ishibashi, R. Tamura, "Heterocyclic Supramolecules I", K. Matsumoto (Ed.), Springer-Verlag, pp. 73-96 (2008). b) M.-X. Wang, *Chem. Commun.*, 4541 (2008). c) 津江広人, 石橋孝一, 田村 類, *有機合成化学協会誌*, 67, 898 (2009).
- 14) a) H. Tsue, K. Ishibashi, S. Tokita, H. Takahashi, K. Matsui, R. Tamura, *Chem. Eur. J.*, 14, 6125 (2008). b) H. Tsue, K. Matsui, K. Ishibashi, H. Takahashi, S. Tokita, K. Ono, R. Tamura, *J. Org. Chem.*, 73, 7748 (2008).
- 15) H. Tsue, K. Ono, S. Tokita, K. Ishibashi, K. Matsui, H. Takahashi, K. Miyata, D. Takahashi, R. Tamura, *Org. Lett.*, 13, 490 (2011).
- 16) K. Ishibashi, H. Tsue, H. Takahashi, R. Tamura, *Tetrahedron: Asymmetry*, 20, 375 (2009).
- 17) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata, N. Ikeda, *J. Phys. Chem. Solids*, 62, 2095 (2001).
- 18) a) K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 1626 (2001). b) 津江広人, 堀口雅弘, 田村 類, 藤井孝太郎, 植草秀裕, *有機合成化学協会誌*, 65, 1203 (2007).
- 19) L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.*, 30, 565 (1997).
- 20) J. L. Atwood, L. J. Barbour, P. K. Thallapally, T. B. Wirsig, *Chem. Commun.*, 51 (2005).
- 21) C.-M. Lu, J. Liu, K. Xiao, A. T. Harris, *Chem. Eng. J.*, 156, 465 (2010).