

シクロアルカンを選択的に認識するチャンネル構造を有する チアカリックスアレーン有機結晶の創製

Development of “Channel-Like” Crystals Based on Thiacalixarenes for Cycloalkanes recognition

研究代表者 秋田大学大学院理工学研究科附属革新材料研究センター 講師 山田 学*

Manabu Yamada

Two activated “channel-like” crystals generated from brominated thiacalix[4]arene propyl ethers recognize specific alkane vapors depending on alkane-shape and -size sorting in three-type alkenes such as linear, branched, and cyclic alkanes. The adsorption of linear, branched, and cyclic-alkanes by two activated “channel-like” crystals generated from brominated thiacalix[4]arene propyl ethers, which adopt 1,3-alternate (1) and partial-cone (2) conformations, is reported. Activated crystals of the two conformers, which are prepared by removal of solvent upon heating under reduced pressure, incorporate branched and/or cyclic alkanes by a unique “gate-opening” mechanism. Linear alkanes (*n*-pentane, *n*-hexane, and *n*-heptane) do not trigger gate opening and are not taken up by the activated crystals. Activated crystals of 1 α adsorb branched (2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane) and cyclic (cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane) alkanes in preorganized “flexible voids” during assembly of the thiacalixarene molecules and regenerate the original (unactivated) structure in the process. Activated crystals of 2 α capture cyclopentane and cyclohexane vapors in their voids, while returning to the original structure. Cycloheptane is less extensively adsorbed and does not regenerate the original structure upon adsorption by activated 2 α . The size and shape molecular-recognition properties of the activated crystals promises considerable usefulness for the separation of linear, branched, and cyclic alkanes.

要旨

アルカンはC-HやC-Cで構成されており、電気的な分極が低いいため、吸着剤との相互作用はとて弱く、アルカン異性体の分離は難しい。本研究では、1,3-alternateやpartial-cone立体配座を示す2種のチアカリックスアレーン分子がそれぞれ集合することによって創出されるプレオーガナイズ(事前組織化)された空間が分子篩の特性を示すか、直鎖、分岐、環状の三種のアルカンについて検討した。1,3-alternate型の有機結晶は、分岐アルカンと環状アルカンを効果的に吸着し、partial-cone型の結晶は環状アルカンのみを吸着することが明らかとなった。一方、両結晶は直鎖アルカンを全く吸着しない。二種の有機結晶を組み合わせることにより、各アルカンの効果的な分離が期待できる。

1. まえがき

大環状化合物の環状やボウル状構造を基本骨格としたガスや蒸気成分の分子認識は、貯蔵や分離、輸送といった機能性を発現できることから多くの注目を集めている。これまでに、数多くの吸着材料が開発され、金属有機構造体(MOF)^[1]あるいは多孔質配位高分子(PCP)^[2]、共有結合性有機構造体(COF)^[3]、

多孔性有機ケージ^[4]など含む研究も盛んである。一方、シクロデキストリン^[5]やカリックスアレーン^[6]、ククルビットウリル^[7]などの大環状化合物は、ゲストサイズ効果やホスト-ゲスト相互作用によって、自身の空孔にゲスト分子を選択的に認識することが可能である。また、これら大環状化合物の超分子構造を基本とするガス吸着はこれまでに報告されている。

直鎖、分岐、環状アルカンは化石燃料や石油化学製品、様々な有機化合物や高分子化合物の原料として使用される重要な原料成分である^[8]。しかしながら、アルカンの分離は、沸点が近いもの同士を蒸留によって分離すること難しく、また、吸着剤との相互作用も弱いことから吸着による分離も時間を要する。つまり、直鎖、分岐、環状アルカンを効果的に「取り込む」、「分離できる」吸着剤を見つけ出すことはとても有益である。近年、ピラーアレーンの有機結晶が選択的に分岐や直鎖アルカンを選択的に分離できることが報告された^[9]。この超分子集合体では、一方向にピラーアレーンの空孔が並ぶことでゲスト分子であるアルカン分子を効果的に取り込む空間が創出される。

以前、我々のグループでは、大環状化合物の空孔ではなく、シクロヘキサンが鑄型となり、チアカリックスアレーン分子が弱い分子間相互作用によって集合

* 助成決定時所属 秋田大学大学院理工学研究科附属理工学研究センター 講師

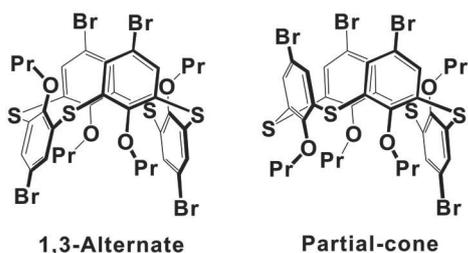


図1 1,3-Alternate と partial-cone 立体配座のプロモチアカリックスアレーンプロピルエーテル化体の構造式。Reproduced with permission. ⁶⁾ Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

することで形成されるプレオーガナイズ(事前組織化)された柔軟性のある空間(空隙)を持つ超分子有機結晶の開発に成功した^[10]。図1に示すように、1,3-Alternate 立体配座のプロモチアカリックスアレーンプロピルエーテル分子(1)とシクロヘキサン(CyC₆)から形成された1次元チャンネル配列のX線結晶構造(1·CyC₆)は、*c*軸に沿ってチャンネル状の空間が存在し、この空間に結晶化溶媒のシクロヘキサンが充填された構造を有する。減圧下、加熱により、結晶中のシクロヘキサンを取り除くことによって調製される活性化結晶は、シクロヘキサンを吸着でき、元のオリジナル結晶へと結晶性が復活することが以前までの研究で明らかになっている。さらに、*p*-プロモチアカリックス[4]アレーンのプロピル化において、図1に示すように、partial-cone 立体配座のプロモチアカリックスアレーンプロピルエーテル(2)の生成も1,3-alternate 型の1の合成時に確認されている。

本研究では、直鎖、分岐、環状アルカンの選択的な分離ができる材料として、上記の1,3-alternate と partial-cone 立体配座のプロモチアカリックスアレーンプロピルエーテル化体1と2から成る超分子有機結晶を作製し、吸着剤としての可能性を追求した。本報では、Partial-cone 型のチアカリックスアレーンは四塩化炭素(CCl₄)から結晶化させることで構築される1次元チャンネル結晶構造(2·CCl₄)の解析と、1,3-alternate 型チアカリックスアレーンから成る超分子有機結晶1·CyC₆と partial-cone 型チアカリックスアレーンから構成される超分子有機結晶2·CCl₄が持つ事前組織化された空間が直鎖(*n*-ペンタン(*n*-C₅))、*n*-ヘキサン(*n*-C₆)、*n*-ヘプタン(*n*-C₇))、分岐(2,2-ジメチルブタン(2,2-C₆)と2,3-ジメチルブタン(2,3-C₆))、環状アルカン(シクロペンタン(CyC₅))、

シクロヘキサン(CyC₆)、シクロヘプタン(CyC₇)のいずれかを選択的に認識(分子篩)できるか検討を行なったのでここに報告する。

2. 本文

2.1 Partial-cone 立体配座チアカリックスアレーン2の1次元チャンネル構造と活性化結晶1αと2αの調製

CCl₄による2の結晶化では、三方晶の空間群 *R*-3 であり、非対称単位はチアカリックスアレーン1分子

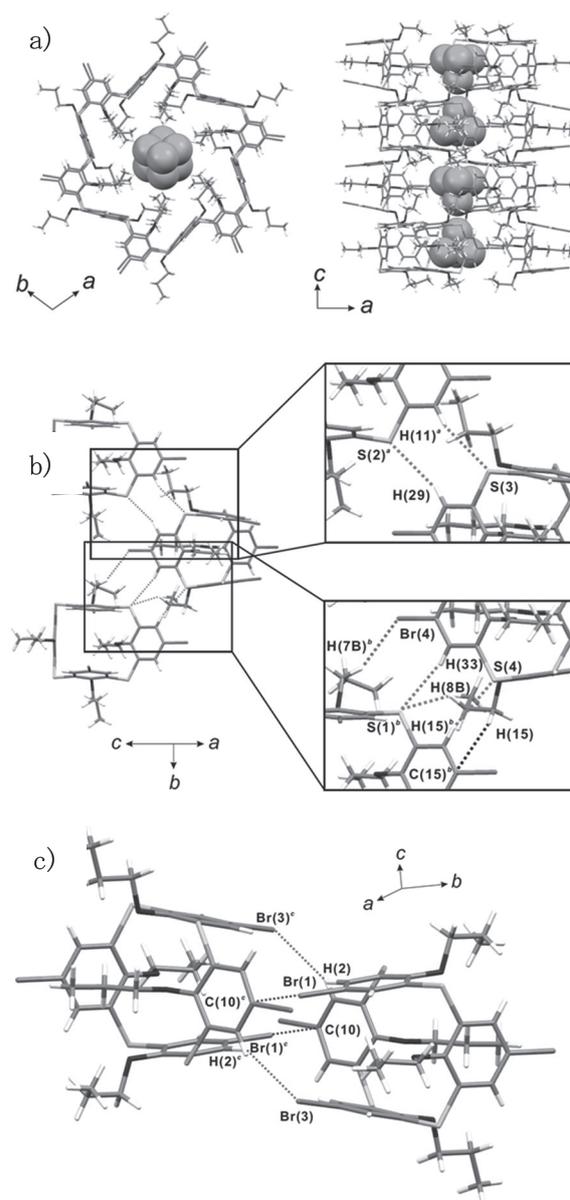


図2 a) ピラー状集合体の形成(中心のCPKモデルは結晶化溶媒のCCl₄)とb) 結晶2·CCl₄で観測された水素結合、Br-H相互作用、CH-π相互作用、c) ハロゲン-π相互作用。Reproduced with permission. ⁶⁾ Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

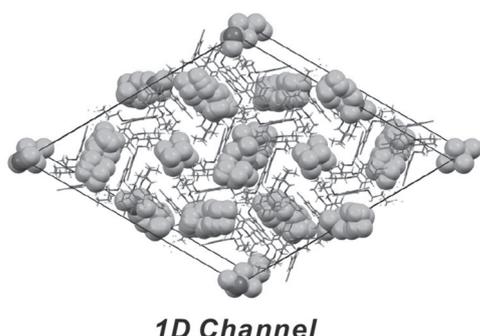


図3 1次元チャンネル構造を有する結晶 $2 \cdot \text{CCl}_4$ の結晶構造。
Reproduced with permission. ⁶⁾ Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

と2つのディスオーダーした CCl_4 から構成される。図2a)とb)に示すように、1次元のチャンネル状構造は、水素結合をはじめ、Br-H相互作用、CH- π 相互作用により、分子2同士がピラー状(柱状)の集合体を形成し、このピラー状集合体がさらに集合することで超分子有機結晶が構築されている。また、本集合体は、partial-cone 立体配座の分子2と結晶化溶媒の位置関係に強く依存することで形成される。図2c)に示すように、Partial-cone 立体配座中の4つの芳香族環内、1つが外側に反転することで、隣接する分子2との間でハロゲン- π 相互作用の形成を可能にすることが明らかとなった。この構造的特徴は、超分子有機結晶 $2 \cdot \text{CCl}_4$ の1次元チャンネル構造の形成に強く寄与する。図3に示す $2 \cdot \text{CCl}_4$ の全体構造から、 CCl_4 は2か所の空間に存在する。①プレオーガナイズされたチャンネルの空間と②ピラー状集合体の重なりにより創出される空間である。

次いで、超分子有機結晶 $1 \cdot \text{CyC}_6$ と $2 \cdot \text{CCl}_4$ の活性化結晶を調製するため、それぞれの結晶から取り込まれている結晶化溶媒が脱離する温度を熱分析により測定した。その結果、結晶 $1 \cdot \text{CyC}_6$ は 100°C から 146°C で CyC_6 が脱離し、結晶 $2 \cdot \text{CCl}_4$ は 120°C から 152°C で CCl_4 が脱離することがわかった。また、重量減少率も結晶内に存在する結晶化溶媒の割合と一致する結果であった。上記結果を参考に、結晶 $1 \cdot \text{CyC}_6$ は 100°C 、結晶 $2 \cdot \text{CCl}_4$ は 120°C で、減圧下、一晚加熱することで、各結晶中の結晶化溶媒を完全に除去した活性化結晶 1α と 2α を調製することが可能であることをそれぞれのNMRスペクトルより確認した。

2.2 活性化結晶 1α と 2β のアルカン吸着特性

活性化結晶 1α と 2α に対する蒸気吸着実験は、8種類の直鎖・分岐・環状アルカンを用いて、図4のように大小のサンプル管を利用して吸着実験を行った。本吸着実験では、大きめのサンプル管に直鎖・分岐・環状アルカンを入れ、ここに、活性化結晶 1α と 2α が入った小さめのサンプル管を挿入して密閉し、1週間、室温にて静置した。その後、各アルカンの蒸気と接触した活性化結晶 1α と 2α をサンプル管から取り出し、粉末X線回折(PXRD)や核磁気共鳴スペクトル(^1H NMR)にて測定を行い、吸着の有無について評価を行った。

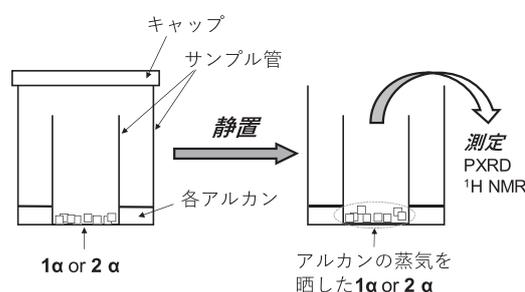


図4 サンプル管を利用した活性化結晶 1α と 2α の各種アルカンの蒸気吸着実験。

まず、 1α と 2α は、三種の直鎖アルカンの $n\text{-C}_5$ と $n\text{-C}_6$ 、 $n\text{-C}_7$ の蒸気を吸着しないことが本実験より明らかとなった。一方、 1α は二種の分岐アルカンの $2,2\text{-C}_6$ と $2,3\text{-C}_6$ の蒸気をそれぞれ吸着することが示された。図5a)に示すように、分岐アルカンの蒸気を接触させた後の 1α のPXRDパターンは、元のオリジナル結晶 $1 \cdot \text{CyC}_6$ のPXRDパターンは一致しており、 $1 \cdot \text{CyC}_6$ 結晶構造の CyC_6 が充填されている部分、つまり、事前組織化された「チャンネル状の空間」に $2,2\text{-C}_6$ あるいは $2,3\text{-C}_6$ が取り込まれていることが推測される。さらに、 1α は三種の環状アルカンの CyC_5 をはじめ、 CyC_6 や CyC_7 の蒸気に晒した後のPXRDパターンも、オリジナル結晶 $1 \cdot \text{CyC}_6$ のPXRDパターンと近似していることから、吸着サイトは分岐アルカンを吸着した際と同様であると考えられる。

一方、 2α は分岐アルカンを吸着せず、環状アルカンに対して高い吸着能力を持っていることが本実験結果から与えられた。三種の環状アルカンの中でも、特に、 CyC_5 と CyC_6 は吸着を示し、図5b)の吸着後のPXRDパターンも元のオリジナル結晶 $2 \cdot \text{CCl}_4$ と良い一

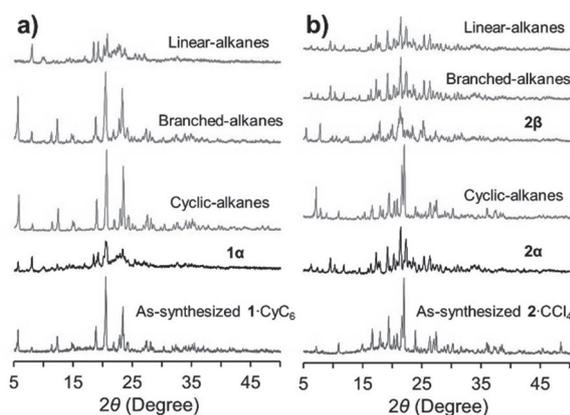


図5 超分子有機結晶1·CyC₆と2·CCl₄、活性化結晶1αと2α、活性化結晶1αと2αに各アルカンの蒸気に暴露した後の各PXRDパターン。Reproduced with permission.⁽⁶⁾ Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

致を示す。対照的に、本蒸気吸着実験で使用した環状アルカンの中で最も分子サイズが大きいCyC₇に対する吸着では、2αをCyC₇の蒸気に1週間、暴露しても吸着は起こらなかった。暴露時間を2週間にしたところ、少量のCyC₇の吸着が¹H NMRにより観測された。しかし、結晶構造の復元性についてPXRDにて解析を行ったところ、2·CCl₄のPXRDパターンとは一致せず、新たなPXRDパターンの結晶2βが観測された。おそらく、2αはCyC₇の分子サイズが、「チャンネル状空間」あるいは「ピラー状集合体の重なりにより創出される空間」より大きいため、吸着されづらい状況であったと推測される。CyC₇の少量の吸着は、二種類の空間のどちらか一方に取り込まれたことにより、新たな結晶構造2βを選定したことが示唆された。以上より、1αは分岐アルカンと環状アルカンの蒸気に吸着能力を示し、2αは環状アルカンのみを選択的に吸着できることが明らかとなった。

2.3 混合アルカンの蒸気存在下での活性化結晶1αと2βの競争的吸着実験

二種類のアルカンを混合した溶液を準備し、競争的な環境で蒸気吸着実験を行うことで、活性化結晶1αと2βのアルカンの構造的な特徴を認識した吸着特性が観測できるか検討した。表1に示すのが各混合アルカンの組み合わせと各アルカンの吸着量をチアカリックスアレーン分子1分子あたりにどれぐらいのアルカンが吸着されたかを¹H NMRの積分強度から

表1 活性化結晶1αの2成分アルカン混合物からの吸着実験

Entry	混合アルカンの組み合わせ		アルカンの吸着量 ^[a]	
1	CyC ₅	CyC ₆	0	0.58
2	CyC ₅	CyC ₇	0	0.60
3	CyC ₆	CyC ₇	0.10	0.53
4	CyC ₅	2,2-C ₆	0.10	0.50
5	CyC ₆	2,2-C ₆	0.35	0.22
6	CyC ₇	2,2-C ₆	0.42	0.15
7	CyC ₅	2,3-C ₆	0.07	0.52
8	CyC ₆	2,3-C ₆	0.36	0.20
9	CyC ₇	2,3-C ₆	0.52	0.10
10	2,2-C ₆	2,3-C ₆	0.22	0.36

^[a] 1,3-Alternate 立体配座のチアカリックスアレーン1分子当たりのアルカンの吸着量を¹H NMRの積分強度により算出した。

吸着条件: 1αを300 mg入れた15 mLのサンプル管を、1:1 (v/v)となるように対象となるアルカン2種を加えた50 mLのサンプル管へ入れ、密閉し、2日間、室温で静置した。その後、¹H NMRにて吸着量を求めた。

求めた値である。本実験では暴露時間を2日間とした。1αの環状アルカンの競争的吸着実験(Entry 1-3)では、CyC₅<CyC₆<CyC₇の順となり、環状アルカンのサイズが大きくなるほど優先的に吸着することが示された。一方、分岐アルカンと環状アルカンの競争的吸着実験(Entry 4-10)では、CyC₅<2,2-C₆<2,3-C₆<CyC₆<CyC₇の順で吸着に優位性があることが明らかとなった。これは、1αの「チャンネル状空間」に対し、吸着されるアルカンの立体的なサイズが影響しているものと考えられ、サイズが最も小さいCyC₅は1αに吸着はされるものの、2.4でも述べるようにCyC₅が容易に脱着されることに起因する。対照的に、

表2 活性化結晶2αの2成分環状アルカン混合物からの吸着実験

Entry	混合アルカンの組み合わせ		アルカンの吸着量 ^[b]	
1	CyC ₅	CyC ₆	0.67	0.55
2	CyC ₅	CyC ₇	0.75	0.26
3	CyC ₆	CyC ₇	0.04	0.04

^[b] Partial-cone 立体配座のチアカリックスアレーン1分子当たりのアルカンの吸着量を¹H NMRの積分強度により算出した。

吸着条件: 2αを300 mg入れた15 mLのサンプル管を、1:1 (v/v)となるように対象となるアルカン2種を加えた50 mLのサンプル管へ入れ、密閉し、2日間、室温で静置した。その後、¹H NMRにて吸着量を求めた。

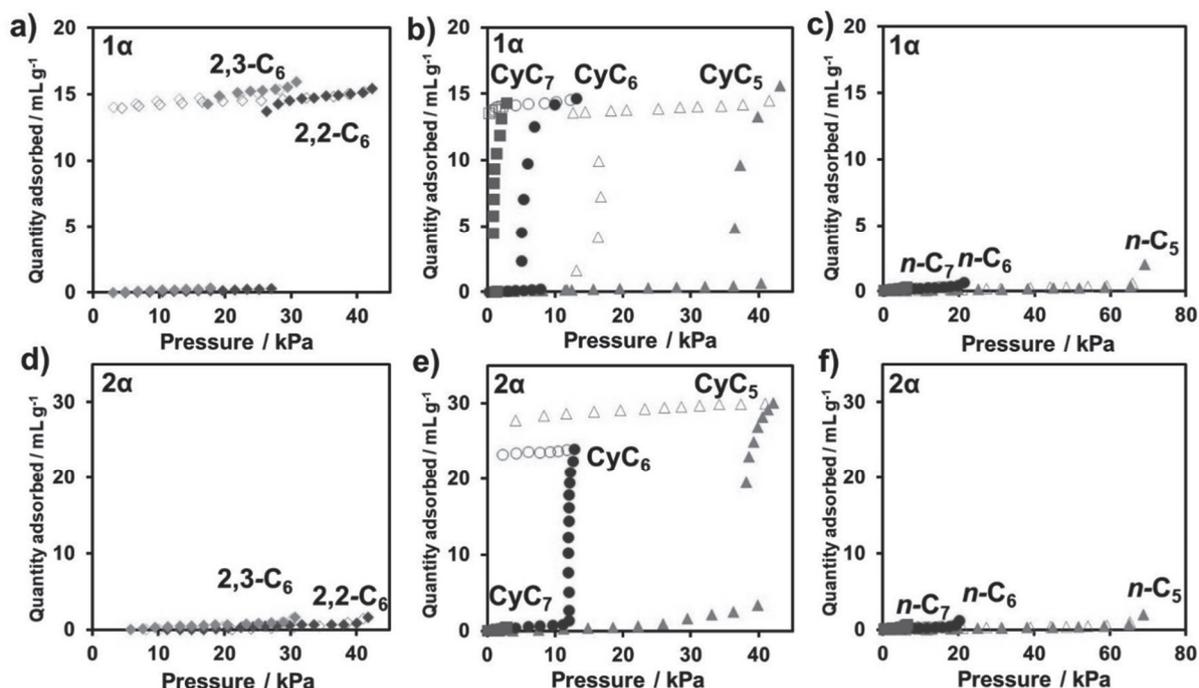


図6 2,2-ジメチルブタン (2,2-C₆), 2,3-ジメチルブタン (2,3-C₆), シクロペンタン (CyC₅), シクロヘキサン (CyC₆), シクロヘプタン (CyC₇), *n*-ペンタン (*n*-C₅), *n*-ヘキサン (*n*-C₆), *n*-ヘプタン(*n*-C₇) の各蒸気に対する活性化結晶 1α と 2α の 298 K における吸着等温線。a) 分岐, b) 環状, c) 直鎖アルカン に対する 1α の吸着等温線。d) 分岐, e) 環状, f) 直鎖アルカン に対する 2α の吸着等温線。Solid symbols: 吸着; open symbols: 脱着。Reproduced with permission. © Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

1α は最も環サイズの大きい CyC₇ を優先的に吸着する。これは、1α の柔軟性のある「チャンネル状空間」に適合するため、2.4 で後述するように CyC₇ は脱着しづらい状況となり、安定的な結晶構造を保持できることから、この優位性が発現したと推定される。次いで、2α の環状アルカンの競争的吸着実験の結果を表 2 に示す。環状アルカンの吸着優位性は CyC₅ > CyC₆ の順であり、環サイズが小さいものを優先的に吸着した。驚くべきことに、CyC₅/CyC₇ の吸着実験 (Entry 2) では、最も大きい CyC₇ が存在するにも関わらず、2 日間で吸着が平衡に達しているということである。これは、優先性の高い CyC₅ が 2α に先に取り込まれ、結晶構造が変化することで、CyC₇ が取り込まれやすい空間が構築されたことが理由であると推測している。CyC₆/CyC₇ の組み合わせ (Entry 3) では、環状アルカンの分子サイズが大きいことも起因して、この暴露時間では吸着することはできなかったようである。

2.4 蒸気吸着実験装置を用いた活性化結晶 1α と 2α の吸着特性の評価

図 6 に活性化結晶 1α と 2α の各アルカンに対する吸着等温線を示す。本吸着測定は BERSORP 18 の蒸気吸着装置を使用して実施した。サンプル管を用いて吸着実験を行った際と同様に、1α は分岐アルカンあるいは環状アルカン、2α は環状アルカンのみを吸着する。2,2-C₆ と 2,3-C₆ の蒸気を 1α に暴露した結果、約 15 mL g⁻¹ の最大吸着量を示し、ある特定の圧力で急激な吸着が観測された。これは、吸着質である 2,2-C₆ と 2,3-C₆ の蒸気圧力が特定の値に達した際に、1α の吸着サイトであるチャンネル状空間が「ゲートクローズ」から「ゲートオープン」へと結晶構造を変化させることで、急激に 2,2-C₆ と 2,3-C₆ を取り込んだことを意味している。同様に、CyC₅ や CyC₆、CyC₇ の蒸気吸着においても、急激な吸着挙動を示し、最大吸着量は約 15 mL g⁻¹ であった。この吸着挙動は「ゲートオープニング効果」と呼ばれる現象である。つまり、1α と 2α は、アルカンの形状やサイズを特異的に認識して、ゲートを ON/OFF を判断していると推測される。そして、適合するアルカンが存在した場合には、吸着サイトであるチャンネル状空間が開閉し、急速にアル

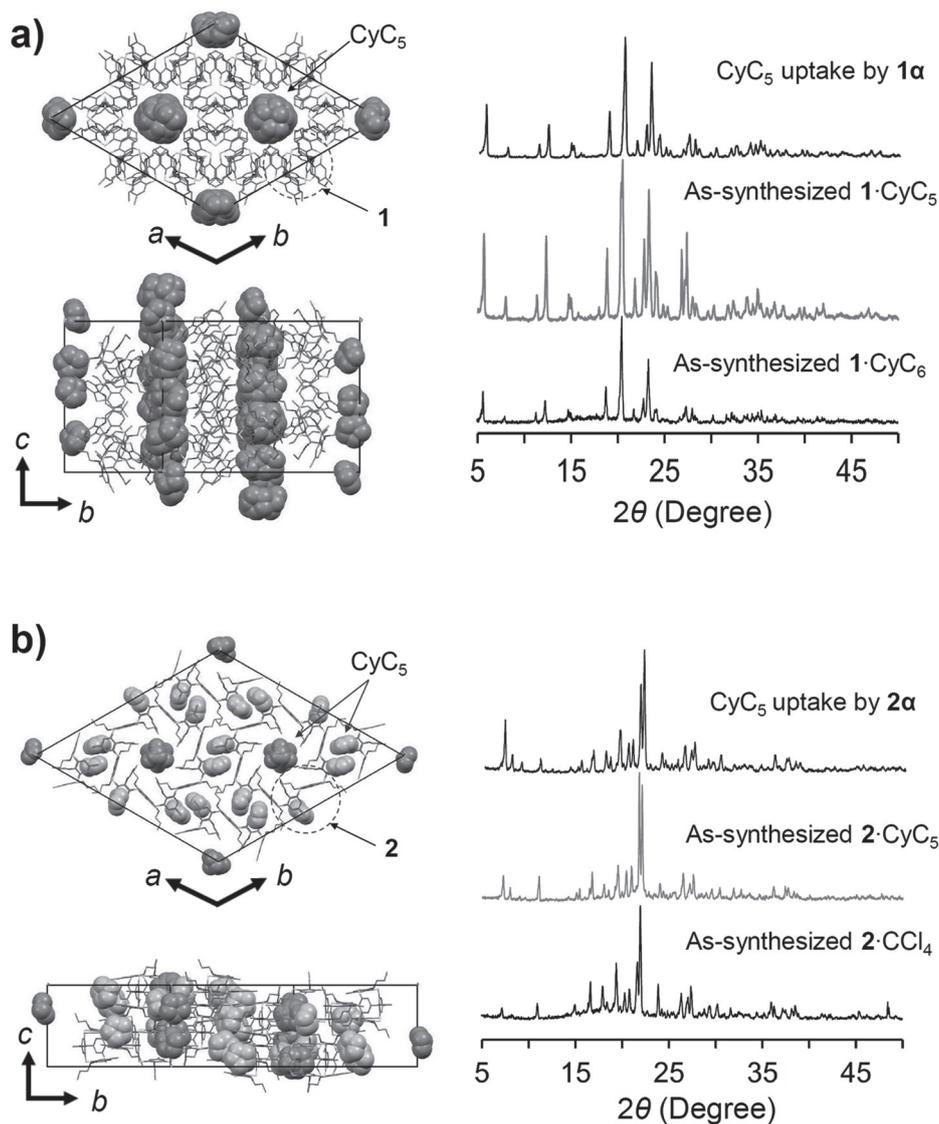


図7 活性化結晶 1α と 2α を $\text{CyC}_5/\text{CHCl}_3$ の混合溶液に溶解後に析出した a) 結晶 $1\cdot\text{CyC}_5$ と b) 結晶 $2\cdot\text{CyC}_5$ の全体の単結晶 X 線構造と各 PXRD パターン。CPK モデル: CyC_5 分子、スティックモデル: a) チアカリックスアレーン分子 1, b) チアカリックスアレーン分子 2。Reproduced with permission. ⁶⁾ Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

カン分子を結晶内部へと取り込むと考えられる。ゲートを開口する圧力は、それぞれの分岐アルカンと環状アルカンの分子サイズに大きく依存する。

一方、 2α は 2 つの分岐アルカン 2,2- C_6 と 2,3- C_6 を吸収せず (図 6d)、環状アルカンに対して特有の吸着挙動を示す (図 6e)。 2α による CyC_5 および CyC_6 の吸着は、 1α と同様の「ゲートオープニング効果」によって特定の圧力で吸着が急激に起こり、それぞれ吸着量が約 25~30 mL g^{-1} まで達する。 CyC_5 は、3 つの環状アルカンの中で最も多くの吸収量を示す。一方、 2α は CyC_7 を吸着しなかった。おそらく、 CyC_7 の分子サイズが 2α のもつ空隙よりも僅かに大きい

ため、本吸着実験の条件では、吸着は起こらなかったと推測される。 1α と 2α とともに、直鎖状アルカンの $n\text{-C}_5$ 、 $n\text{-C}_6$ 、および $n\text{-C}_7$ を吸着しないことも本実験から明らかとなった (図 6c と f)。

2. 5 アルカンの吸着メカニズムの解析

まず、 1α および 2α が吸着を示したアルカンを取り込んだ結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析により結晶構造を解析した。次に、単結晶 X 線構造解析によって解析された結晶構造をもとに計算される PXRD パターンと、アルカンの蒸気を吸着した 1α および 2α の PXRD パターンと比較することで、 1α および 2α に

よるアルカンの吸着メカニズムの解析を行った。その結果を図7に示す。各PXRDパターンを比較すると、アルカン吸着後の 1α および 2α で観察されたPXRDパターンと単結晶X線構造解析から求められるPXRDパターンは、完全に一致していることが確認された。つまり、X線構造中に存在するアルカン分子の位置が、 1α および 2α におけるアルカンの蒸気を取り込まれた際の位置であることを示す。 1α と $2,2-C_6$ ($1\cdot 2, 2-C_6$) あるいは $2, 3-C_6$ ($1\cdot 2, 3-C_6$)、 CyC_5 ($1\cdot CyC_5$)、 CyC_7 ($1\cdot CyC_7$) を混合して作製した単結晶のX線結晶構造は、元のオリジナル結晶 $1\cdot CyC_6$ の結晶構造に類似していることが、各PXRDパターンの比較により明らかとなった。図7aにはシクロアルカンの吸着メカニズムの代表例として、結晶 $1\cdot CyC_5$ の結晶構造および CyC_5 を吸着した 1α とオリジナルの結晶 $1\cdot CyC_6$ 、作製した単結晶 $1\cdot CyC_5$ のPXRDパターンを示す。 $1\cdot CyC_5$ の単結晶X線構造からは、分子1の集合によって事前組織化された「チャネル状空間」に CyC_5 分子(CPKモデル)が取り込まれていることがわかった。また、三種類のPXRDパターンともほぼ一致していることから、チャネル状空間に CyC_5 分子が捕捉されていることが示唆される。 $1\cdot CyC_7$ の単結晶X線構造からも同様に、 CyC_7 分子はチャネル状空間に充填されており、PXRDパターンも同様に一致する。分岐アルカンを含む結晶 $1\cdot 2, 2-C_6$ および $1\cdot 2, 3-C_6$ のX線構造では、結晶中に存在する $2, 2-C_6$ 分子あるいは $2, 3-C_6$ 分子が激しくディスオーダーしていることから、位置を決定することは難しい状況であった。しかし、 $2, 2-C_6$ 分子あるいは $2, 3-C_6$ 分子に起因する電子密度は、「チャネル状空間内」に存在しており、 1H NMRスペクトルからも $2, 2-C_6$ 分子あるいは $2, 3-C_6$ 分子の存在を特定することができた。

図7bには、 2α のアルカンの吸着メカニズムの代表例として、 $2\cdot CyC_5$ の単結晶X線構造および CyC_5 を吸着した 2α とオリジナルの結晶 $2\cdot CCl_4$ 、今回調製した結晶 $2\cdot CyC_5$ のPXRDパターンを示す。 2α から作製された結晶 $2\cdot CyC_5$ は、 CyC_5 分子が①チャネルの空間と②ピラー状集合体の重なりにより創出される空間の両方に取り込まれていることが単結晶X線構造より明らかとなった。各PXRDパターンの比較においても、同様のパターンが示されたことから、 CyC_5 分子は上記①と②の空隙に取り込まれていることがわか

った。 2α による CyC_6 の吸着も CyC_5 の吸着メカニズムと同様である。

以上の結果から、活性化結晶 1α および 2α は、「ゲートオープニング効果」により、アルカン分子の形状やサイズを認識することで、ゲートをON/OFFし、選択的にアルカンを取り込むことが確認された。 1α は分岐および環状アルカンを効果的に取り込む柔軟な吸着する空間を持ち、 2α もアルカンの形状やサイズを厳正に認識して、特異的に環状アルカンを吸着することが証明された。

3. 結論

本研究では、チアカリックス[4]アレーンの2つの異性体からなる超分子有機結晶が、結晶変換を伴う「ゲートオープニング効果」によって、アルカン蒸気のゲスト分子を急激に、且つ、選択的に吸着できることを明らかにすることができた。従来の大環状化合物を使用したガスおよび蒸気成分の吸着に関する研究では、大環状化合物自身の空孔サイズ以下のゲストのみの取り込むことが報告されている。本研究の事前組織化された「柔軟性のある空間」を備えたチアカリックスアレーン結晶 $1\cdot CyC_6$ 結晶と $2\cdot CCl_4$ から得られる活性化結晶 1α と 2α は、ゲートオープニング効果により、分岐および/あるいは環状アルカンのサイズと形状を効果的に認識(分子篩)して、吸着することが可能である。また、活性化結晶 1α と 2α は分岐および環状アルカンに対して優れた吸着能力を示す一方で、直鎖アルカンは全く吸着しない。本研究結果から、活性化結晶 1α と 2α を組み合わせることで、直鎖、分岐、環状アルカンの3種の混合物からの効率的に単離できる分離剤として実用性も期待される。今後は、アルケンや芳香族化合物等の蒸気に対する吸着特性を解析し、分離剤としての様々な可能性を追求する。

4. 謝辞

本研究は、公益財団法人マツダ財団からの援助により行われました。また、単結晶X線構造解析並びに吸着メカニズムの解析では、山形大学大学院理工学研究科 物質化学工学専攻の片桐洋史教授と秋田大学地方創生センターの丹野剛紀准教授と共に考察を行いました。ここに感謝の意を表します。

5. 発表論文

- (1) M. Yamada, F. Hamada, "Selective recognition of metal ions or vaporous organic compounds using acyclic and macrocyclic molecules", International Workshop on Materials Technology and Applications (IWMTA-2018) (2018年10月11日~12日), India (Vellore), 招待講演
- (2) M. Yamada, F. Uemura, U. M. R. Kunda, M. R. Gandhi, M. Jikei, Y. Kondo, F. Hamada, "Selective Recognition of Vaporous Organic Compounds Using Thiacalixarene Supramolecular Organic Crystals", 18th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-18) (2019年7月21日~26日), Japan (Sapporo), ポスター発表
- (3) 山田 学, 上村郁弥, 松本和也, 寺境光俊, 「チアカリックスアレーン超分子有機結晶によるシクロアルカンの吸着メカニズム解析」, 第53回秋田化学技術協会研究技術発表会 (2019年2月23日), 秋田化学技術協会会誌, 2019, No.71, pp. 6-7, 口頭発表
- (4) M. Yamada, F. Uemura, K. Matsumoto, M. Jikei, "Vapor adsorption property for alkanes by supramolecular organic crystals base on Thiacalixarene", 2019年度 化学系学協会東北大会 (2019年9月21日~22日), 講演要旨集 pp. 165, ポスター発表
- (5) M. Yamada, M. Rajiv Gandhi, K. Akimoto, F. Hamada, "Crystal structure of a supramolecular lithium complex of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene", Acta Crystallographica Section E, 2018, E74, 575-579.
- (6) M. Yamada, F. Uemura, U.M.R. Kunda, T. Tanno, H. Katagiri, F. Hamada, "Alkane Shape- and Size-Recognized Selective Vapor Sorption in "Channel-Like" Crystals Based on Thiacalixarene Assemblies", Chemistry-A European Journal, 2020, 26, 8393-8399. * Front Cover に採用。

6. 参考文献

- [1] a) R. W. Flaig, T. M. Osborn Popp, A. M. Fracaroli, E. A. Kapustin, M. J. Kalmutzki, R. M. Altamimi, F. Fathieh, J. A. Reimer, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 12125-12128; b) S. Suginome, H. Sato, A. Hori, A. Mishima, Y. Harada, S. Kusaka, R. Matsuda, J. Pirillo, Y. Hijikata, T. Aida, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 15649-15655.
- [2] a) M. Morita, H. Wakita, T. Nomura, M. Higuchi, S. Kitagawa, Microporous Mesoporous Mater. 2017, 243, 351-354; b) C. Gu, N. Hosono, J.-J. Zheng, Y. Sato, S. Kusaka,

S. Sakaki, S. Kitagawa, Science, 2019, 363, 387-391.

- [3] a) C. S. Diercks, O. M. Yaghi, Science 2017, 355, 923; b) C. Zhao, C. S. Diercks, C. Zhu, N. Hanikel, X. Pei, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 16438-16441; c) B. Zhang, H. Mao, R. Matheu, J. A. Reimer, S. A. Alshimri, S. Alshihri, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 11420-11424.
- [4] a) T. Mitra, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, A. Ahmed, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. I. Cooper, Nat. Chem. 2013, 5, 276-281; b) L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally, A. I. Cooper, Nat. Mater. 2014, 13, 954-960. c) R. L. Greenaway, V. Santolini, A. Pulido, M. A. Little, B. M. Alston, M. E. Briggs, G. M. Day, A. I. Cooper, K. E. Jelfs, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 16275-16281.
- [5] a) R. A. Smaldone, R. S. Forgan, H. Furukawa, J. J. Gassensmith, A. M. Z. Slawin, O. M. Yaghi, J. F. Stoddart, Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 8630-8634; b) J. J. Gassensmith, J. Y. Kim, J. M. Holcroft, O. K. Farha, J. F. Stoddart, J. T. Hupp, N. C. Jeong, J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 8277-8282; c) D. Prochowicz, A. Kornowicz, J. Lewiński, Chem. Rev. 2017, 117, 13461-13501.
- [6] a) J. L. Atwood, L. J. Barbour, A. Jerga, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 116, 3008-3010; b) G. S. Ananchenko, I. L. Moudrakovski, A. W. Coleman, J. A. Ripmeester, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 5616-5618; c) S. Alavi, T. K. Woo, A. Sirjoosingh, S. Lang, I. Moudrakovski, J. A. Ripmeester, Chem. Eur. J. 2010, 16, 11689-11696.
- [7] a) H. Kim, Y. Kim, M. Yoon, S. Lim, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 12200-12202; b) S. Pan, R. Saha, S. Mandal, S. Mondal, A. Gupta, M. A. Fernández-Herrera, G. Merino, P. K. Chattaraj, J. Phys. Chem. C 2016, 120, 13911-13921.
- [8] I. Akhrem, A. Orlinkov, Chem. Rev. 2007, 107, 2037-2079.
- [9] T. Ogoshi, K. Saito, R. Sueto, R. Kojima, Y. Hamada, S. Akine, A. M. P. Moeljadi, H. Hirao, T. Kakuta, T. Yamagishi, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 1592-1595.
- [10] F. Hamada, M. Yamada, Y. Kondo, S. Ito, U. Akiba, CrystEngComm 2011, 13, 6920-6922.