



令和3年7月1日
秋田大学

秋田大学の研究成果が学術雑誌「Chemical Communications」に掲載され
Back Coverにも選出

分岐アルカンを効果的に取り込む有機結晶の開発に成功

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の山田 学講師らの研究グループ（秋田大学、山形大学、Vellore Institute of Technology (VIT: インド)による共同研究）は、チアカリックスアレーンと呼ばれる大環状化合物の集合により構築された超分子有機結晶が、ガソリンの品質に関与する分岐アルカンのイソオクタン成分を効果的に取り込むことを見出しました。

アルカンは炭素-炭素結合と炭素-水素結合から成る有機化合物で、電子の偏りが小さいことから、アルカン分子は他の分子との親和性が低い性質を有します。分子認識技術や分離技術が発展した現在においても、高精度で分離する手法はほとんど知られていません。

本研究では、チアカリックスアレーン分子同士が比較的弱い分子間相互作用により集合することで形成される空間を利用することで、イソオクタンを効果的に分離できることを明らかにできました。本性質を利用することで、アルカンの効果的な分離剤のほか、ガソリンの品質を向上できる材料としての展開が期待されます。

本研究成果は、イギリスの王立化学会の国際学術誌「Chemical Communications」に、現地時間の6月25日に掲載されました。また、本研究成果はBack Coverにも選出されました。

【発表論文】

雑誌名：Chemical Communications (出版社：Royal Society of Chemistry, 公開日（現地）：2021年6月25日)

論文題目：Selective separation of branched alkane vapor by thiacalixarene supramolecular crystals having shape-recognition properties

著者：Manabu Yamada*; Fumiya Uemura; Hiroshi Katagiri; Kazuhiko Akimoto; Fumio Hamada (*: 責任著者)

DOI：https://doi.org/10.1039/D1CC01931G (研究論文)

DOI：https://doi.org/10.1039/D1CC90247D (Back Cover)

別紙「研究成果の詳細」も併せてご確認ください。

【問い合わせ先】

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
電話：018-889-3068/FAX：018-889-3068
Email：myamada@gipc.akita-u.ac.jp

研究成果の詳細

1. 研究背景

炭素-炭素と炭素-水素の結合から構成される脂肪族炭化水素のアルカンは、直鎖や分岐、環状構造の3種が存在します。これらアルカンは、燃料や石油化学製品など、数多くの有機化合物や高分子化合物など、様々な物質の原料として使用される重要な化合物です。一方、アルカンの分離は蒸留によって行われているものの、沸点が近いもの同士を分離することは難しい現状にあります。各種の分子認識技術や分離技術が発展した現在においても、アルカン異性体（直鎖・分岐・環状アルカン）の分離は、未だ難しい課題です。アルカンは他の分子との相互作用が弱いため、効果的に分離できる材料はほとんど知られていません。しかし、アルカンの分離には大きなニーズがあります。

例えばイソオクタンのような枝分かれの多いアルカン含有の高いガソリンは、エンジンのノッキングの少ない、いわゆるハイオクガソリンとなることが知られています。リサーチオクタン価（RON）とは、ノッキングの起こりにくさを示す数値であり、RONが高ければ高いほど耐ノック性が高い、つまり、品質の高いガソリンであることを意味します。

RONは2種類のアルカン成分が基準となっています。それが、図1で示す、分岐アルカンのイソオクタンと直鎖アルカンの n -ヘプタンです。イソオクタンの割合が多くなるとRONの値は高くなります。しかしながら、イソオクタンと n -ヘプタンの沸点（99℃と98℃）は近いいため、蒸留による簡易的な手法では高RONガソリンを得ることは難しい現状にあります。そのため、上記のアルカンを精度よく分離する方法の開発が求められています。

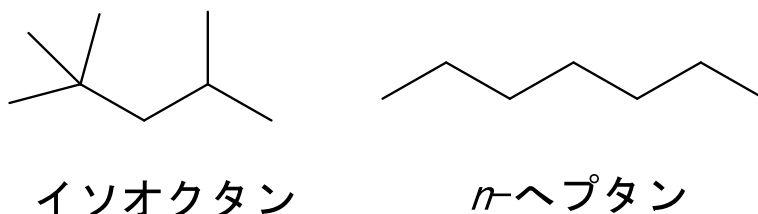


図1 ガソリンの品質を決める2種類のアルカン
分岐アルカンのイソオクタンと直鎖アルカンの n -ヘプタン

2. 研究手法・成果

大環状化合物を用いた従来のアルカンの分離に関する研究では、大環状化合物自身の空孔を利用したものが一般的であり、取り込まれるアルカンの分子サイズや形状に制限もありました。

このような中で、山田講師らは、大環状化合物であるチアカリックスアレーン分子1（図2）が集合することで構築される有機結晶が「アルカンの形状とサイズを見分けて取り込むことができる空間」を有することを2020年（*Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 8393-8399）に発見しました。この空間は、チアカリックスアレーン分子が比較的弱い分子間相互作用で集合することにより形成されることから、柔軟性も兼ね備えており、取り込むことが可能なアルカンの幅が広いことが特徴です。

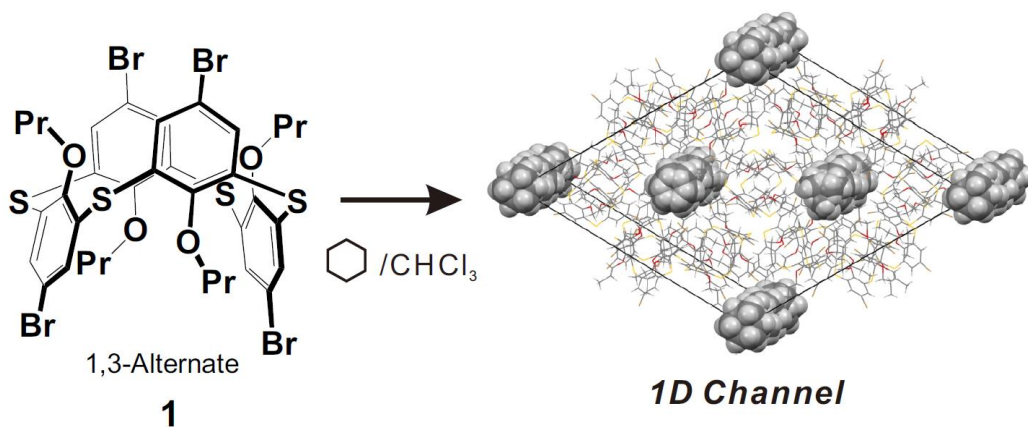


図2 チアカリックスアレーンの集合体により形成される超分子有機結晶

本研究では、この柔軟性をもつ空間を利用することで、1) イソオクタンのガスを効果的に吸着できるのか、2) イソオクタン分子が取り込まれる位置、3) イソオクタンと n -ヘプタンの混合させたガスからイソオクタンを分離できるか試みました。

その結果、本結晶は、イソオクタンを効果的に結晶内に取り込むことが確認され(図 3a)、チアカリックスアレーン分子 1 が集合することにより形成される柔軟な空間がイソオクタンを取り込む(図 3b) ことを明らかにすることができました。さらに、イソオクタンと n -ヘプタンの混合させたガスからイソオクタンを高効率で吸着できることを見出し、RON の値を向上できることも分かりました。

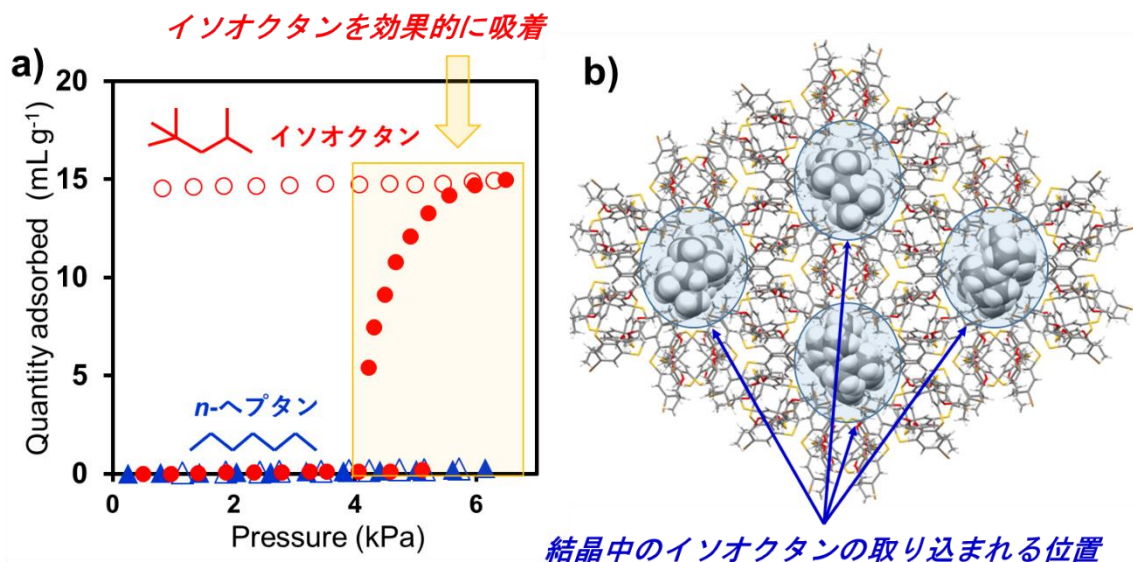


図3 a) イソオクタンと n -ヘプタンの吸着能力の評価。本有機結晶はイソオクタンを吸着し、 n -ヘプタンは吸着されない。b) イソオクタン分子が取り込まれる位置を明らかにした結晶構造。イソオクタン分子はチアカリックスアレーン分子 1 が集合して構築された空間に取り込まれている。

本研究で明らかにしたイソオクタンや *n*-ヘプタンの形やサイズを認識して、イソオクタンを効果的に有機結晶内へ取り込む性質を利用することで、容易にガソリンを高品質化（ハイオクガソリン）することが可能であると考えられ、エネルギー・環境問題解決への貢献が期待されます。

3. 波及効果、今後の予定

本超分子結晶の特徴の「アルカンのサイズや形状を見分けて取り込む性質」は、様々な有機化合物の分離材料としての展開が期待できます。本研究のようにガソリンの品質向上をはじめ、我々の生活で重要な日用品や医薬品等を製造する上でとても重要な原料である芳香族化合物の精製など、さまざまな有機化合物の効果的な分離材料としての展開を秘めています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は 公益財団法人 日揮実吉奨学金 研究助成 (No.研助 2011) の支援を受けて実施しました。

・用語説明

チアカリックスアレーン：ターシャルブチルフェノールと硫黄から合成される架橋部に硫黄元素を持つ大環状芳香族化合物。環状構造を有するため、自身の空孔に有機化合物や金属イオンを取り込むことが知られている。

分子間相互作用：分子と分子の間に働く相互作用。静電相互作用（プラスとマイナスが引きつけ合う（引力）。一方、プラスとプラスや、マイナスとマイナスは互いに反発し合う（斥力））や双極子-双極子相互作用（極性（分極）を持った分子同士の相互作用）などが知られている。

リサーチオクタン価（Research Octane Number: RON）：ガソリンのエンジン内での自己着火のしにくさ、ノッキングの起こりにくさを示す数値。耐ノック性が高いイソオクタンのオクタン価を 100 とし、耐ノック性が低い *n*-ヘプタンを 0 とし、ガソリン中に含まれるイソオクタンと *n*-ヘプタン混合物中のイソオクタンの割合を示したので数値で、オクタン価が高いほどノッキングが起こりづらい。ガソリン中のイソオクタンと *n*-ヘプタン混合物中のイソオクタンの体積比で評価される。