

フェニルアラニンを含むジペプチドと過酸化水素共結晶の合成と結晶構造

(阪市大院工¹・阪市大人工光合成セ²) ○山口涼太¹・田中里佳¹・中菌孝志²・山田裕介^{1,2}
 Synthesis and Crystal Structures of Co-crystals of Hydrogen Peroxide and Dipeptide Containing Phenylalanine (¹Graduate School of Engineering and ²Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) ○Ryota Yamaguchi,¹ Rika Tanaka,¹ Takashi Nakazono,² Yusuke Yamada^{1,2}

Hydrogen peroxide (H₂O₂) has been regarded as a potential energy carrier of the next generation, because H₂O₂ can be photocatalytically generated by selective 2-electron reduction of molecular oxygen abundant in air. However, the concentration of H₂O₂ thus produced is usually lower than 1%. Thus, emergence of high performance H₂O₂ adsorbents is highly demanded to retrieve H₂O₂. In this context, polypeptides acting as both hydrogen bond donor and acceptor are potential candidates as H₂O₂ adsorbents insoluble to water. We report herein single crystal structures of dipeptide•H₂O₂ solvates to discuss the relationship between hydrogen bonding network and adsorption ability for H₂O₂ in dilute solution.

Keywords : Solar Fuel; Adsorbent; Solvate; Hydrogen Bond; Single-crystal X-ray Analysis

過酸化水素 (H₂O₂) は、光触媒の存在下、空気中の酸素を水中で2電子還元して得られるため、次世代のエネルギー媒体として注目されている¹。しかし、この方法で合成される H₂O₂ の濃度は 1%以下と低いことが問題である。この問題を解決するための方法として、H₂O₂ 吸着剤による分離・回収が望まれている。そこで本研究では、H₂O₂ と水素結合を形成しやすく、また、重合により水に不溶となる可能性を有するジペプチドと H₂O₂ の共結晶を合成し、単結晶 X 線構造解析によりそれらの間での相互作用について調べた。

共結晶の合成は、フェニルアラニンを含む種々のジペプチドを H₂O₂ 水 (30%) に溶解させた後、4 °C まで徐冷することで行った。その結果、いくつかのもので X 線構造解析に適した単結晶が得られた。Asp-Phe-OMe を用いた場合には、H₂O₂ とともに水分子を含む共結晶が得られ、Asp-Phe-OMe と H₂O₂ のモル比は 1:1.26 であった (図 1)。また、Gly-Phe ならびに Ala-Phe を用いた場合は、それぞれの共結晶に含まれる H₂O₂ は、ペプチド 1 分子あたり 1 または 0.5 であった。次に低濃度 H₂O₂ 水 (<1%) 中でこれらのジペプチドの結晶化を行った。その結果、Asp-Phe-OMe では、1 分子あたり平均 0.096 分子の H₂O₂ を含む結晶が得られたのに対し、Gly-Phe や Ala-Phe では 3.7×10⁻⁵ と 0.060 であったことから、Asp-Phe-OMe を用いた場合に最も効率よく H₂O₂ 共結晶が得られ、H₂O₂ と強く相互作用することが示唆された。

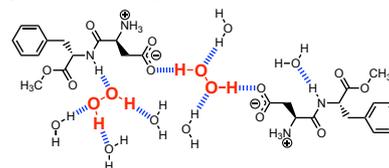


Figure 1. Hydrogen bonds (hashed lines) formed in the crystal of Asp-Phe-OMe•H₂O₂ solvate.

1) Y. Yamada, Y. Fukunishi, S. Yamazaki and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7334; K. Mase, M. Yoneda, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 11470.