

News Release

2011 年 9 月 5 日

国立大学法人 京都大学

独立行政法人 科学技術振興機構 (JST)

財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI)

独立行政法人 理化学研究所

公立大学法人 大阪府立大学

国立大学法人 金沢大学



ひねりの効いたガスセンサーの開発： 大気ガス中から二酸化炭素のみを検出

京都大学（松本紘 総長）の研究グループは、高輝度光科学研究センター（白川哲久 理事長）、理化学研究所（野依良治 理事長）、大阪府立大学（奥野武俊 理事長・学長）、金沢大学（中村信一 学長）と協力し、多孔性物質*¹の柔軟な細孔に導入された蛍光分子を細孔の構造変化と同調させることによってひねり構造や平面構造を形成し、ガスの種類や濃度を蛍光変化で検知するセンサーとすることに成功しました。

北川進 京都大学物質－細胞統合システム拠点（iCeMS＝アイセムス）副拠点長・教授、**植村卓史** 京都大学大学院工学研究科・准教授らの研究グループは、ゲートオープニング機能*²を有する多孔性金属錯体（PCP）の細孔内に蛍光性ゲスト分子を導入する事で、ガス吸着途中に起きる細孔の構造変化がゲスト分子の構造変化を誘起し、ひねり状態や平面状態を取る事で、ガスの種類や濃度を蛍光変化で検知できる新しいガスセンサー材料を開発しました。その結果、大気中のガスからは二酸化炭素（CO₂）のみを識別し、その濃度を蛍光変化で示すことに成功しました。また、沸点や分子サイズなどが似通って、通常は識別が難しいガス（CO₂とアセチレンガス）の検知も可能にしました。本成果を応用する事で、有害ガスや爆発性ガスなどの存在を人の目で迅速に検知する事が可能になり、地球環境や産業生産に貢献する新たなガスセンサー材料開発につながるものと期待されます。

今回の研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 ERATO 型研究「北川統合細孔プロジェクト」（研究総括：北川 進）の一環として行われ、ロンドン時間 9 月 4 日（日本時間 5 日）に英科学誌「ネイチャー・マテリアルズ（Nature Materials）」のオンライン速報版で公開されました。



記者らに説明をする北川進教授（左）と植村卓史准教授（右）

1. 背景

ガスセンサーは幅広い利用がなされ、大気環境用（温室効果ガス監視、汚染ガス監視、気象観測等）、保安用（ガス漏れ、爆発性ガス検知、毒ガス検知等）、産業生産用（燃焼制御、反応監視、発酵工程監視等）、医療用（呼気チェック、運動生理評価、疾病発見等）などの用途があります。従来のガスセンサーは電気化学的手法、IR法、ガスクロマトグラフィーなどをベースにしたものが使われていますが、エネルギー消費量が大きいことや、装置が大きくなること、応答が遅いこと、湿気が邪魔をすること、また極限環境（極低温、爆発性環境など）で使用できないことなど、多くの問題があります。蛍光変化でガス分子の検知を行うことができれば、人の眼によるガスの識別が一瞬でできるので、従来法が抱える問題を解決することができます。ただ、蛍光法によるガス検知の例は非常に少なく、また、そのほとんどがガスとセンサー物質との化学反応による蛍光変化をベースとしているので、一種類のガスしか検知できないことや、溶液中での使用が多いこと、再利用が困難であること、応答が遅いこと、といった難点がありました。

2. 研究内容と成果

今回京都大学研究グループは、従来のような化学反応を用いるのではなく、ガスが有する非常に弱い物理的な相互作用に応答する、再利用可能なガスセンサーの開発を行いました。これにより、温室効果ガスや産業ガスとして非常に重要な二酸化炭素（CO₂）を大気中から識別し、蛍光変化でその存在と濃度を示すことを可能にしました。また、沸点や分子サイズなどが似通って、通常は識別が難しいガス（CO₂とアセチレンガス）の検知にも成功しました。

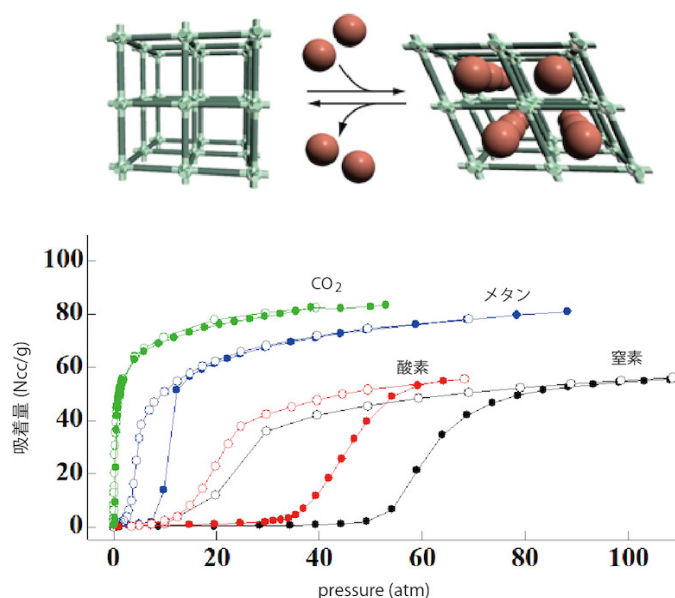


図1. 柔軟性 PCP による選択的ガス吸着挙動の例

京都大学研究グループは、金属イオンとそれをつなぐ有機物からなり、ガス分子を吸着することが可能なナノサイズの柔軟性細孔を有する多孔性金属錯体（PCP）に着目しました。PCP には他の細孔物

質に比べて、細孔構造が柔軟に変化するという特徴があります。このような PCP はガス分子の物理的な性質のわずかな違いを見極め、細孔のサイズや形状の変化を伴いながら、ガス分子を吸着します（図 1）。多くの PCP が、このようなゲートオープニング機能を発現することから、高いガス吸着選択性を示し、高効率分離・濃縮機能を持つ多孔性物質として多方面から注目を集めています。今回、京都大学研究グループは PCP の柔軟性ナノ細孔に、その構造変化を読み取ることができる“レポーター分子”を導入した複合体を合成しました（図 2）。この複合体は二番目のゲスト分子としてガス分子を更に吸着することができます。その際、PCP 細孔の構造変化が起こると、PCP とレポーター分子との相互作用が変化し、レポーター分子の構造も PCP 細孔と同じタイミングで変化することが分かりました。このような複合体では細孔の構造変化を引き起こすことが可能なガスのみ選択的に吸着されます。また、構造変化が起こる濃度はガスによって異なるので、ガスの種類や濃度をレポーター分子からのアウトプットによりモニターすることが可能になります。

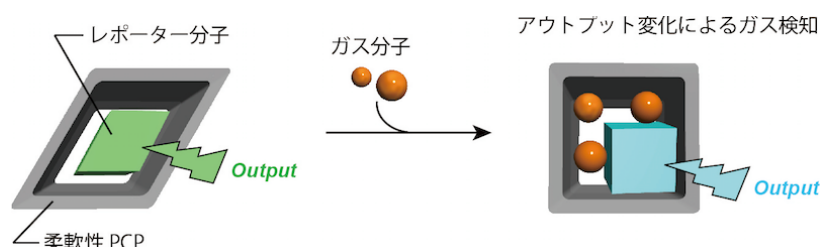


図 2. 柔軟性 PCP とレポーター分子とが連動することによるガス検知

ここで京都大学研究グループはレポーター分子として、蛍光性オリゴマー^{*3}であるジスチリルベンゼン (DSB) を用いました。DSB は昇華することで、PCP の細孔に導入することが可能です。得られた複合体の中に存在する DSB は PCP との相互作用により、“ひねり”構造を取り、弱い緑色の蛍光を発します（図 3）。ここに種々の大気ガス分子（窒素、酸素、アルゴン、CO₂）を吸着させると、CO₂のみゲートオープニング機能を示しながら、吸着されました。この吸着メカニズムを明らかにするために、大阪府立大学の **久保田 佳基** 准教授および理化学研究所放射光科学総合研究センター量子秩序研究グループの **高田 昌樹** グループディレクターらのチームと協力し、大型放射光施設 SPring-8 の高輝度・高分解能放射光 X 線（粉末結晶構造解析ビームライン BL02B2）を用いて粉末 X 線回折測定^{*4}を行いました。その結果、PCP—DSB 複合体が CO₂ を吸着していく過程で、細孔の構造が膨張し、菱形構造から正方形型へと変化していくことが分かりました（図 3）。また、金沢大学の **水野 元博** 教授の研究グループと協力することで、細孔内の DSB の構造と運動性の相関について検討しました。これにより、CO₂ の吸着途中において、DSB の立体構造が PCP の構造変化と同調して“ひねり状”から“平面状”へと変化し、強い青色発光を示すようになることを明らかにしました（図 3、図 4）。すなわち、CO₂ の吸着によって DSB のひねり度合いが変化することで、CO₂ に対して明確に応答する蛍光センサーになることが分かりました（図 4）。また、CO₂ と物理的性質が似通っているアセチレン（爆発性ガス）では異なったゲートオープニング機能を示すことから、DSB のひねり度合い・発光の違いが生じ、この二つのガスを厳密に識別することが可能になりました。

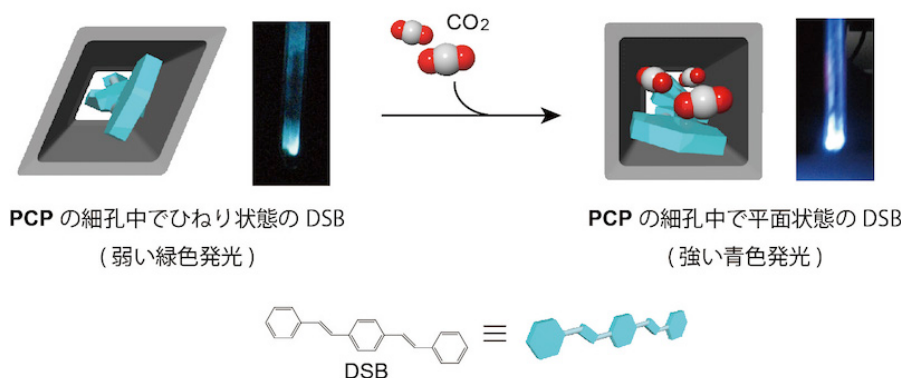


図 3. CO₂ 吸着によるホスト (PCP) – ゲスト (レポーター分子) 複合体の構造変化と蛍光変化

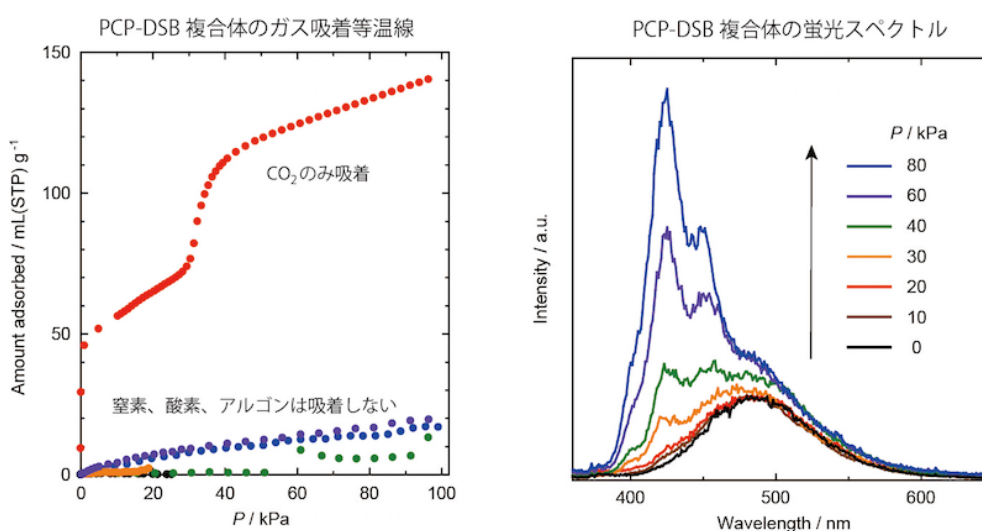


図 4. PCP-DSB 複合体の (左) ガス吸着挙動と (右) CO₂ 吸着による蛍光変化

本ガスセンサーでは多孔性物質へのガスの物理吸着現象を利用しているので、蛍光色の変化はガス吸着後、数秒以内に起こり、数分以内で完了します。また、使用後はガスを除くことで、容易に再利用が可能なシステムになります。今回の研究で用いた材料は空気中から容易に CO₂ を検出できるという点において環境や産業的に重要であるばかりでなく、ホスト (PCP) とゲスト (DSB) との構造・機能の同期変化という全く新しいガス検出メカニズムを示したことで、学問的にも非常に大きな成果であるといえます。

3. 今後の期待

柔軟性 PCP とレポーター分子の組み合わせはほぼ無限にあり、目的に応じた組み合わせを選ぶことで、さまざまなガスや揮発性有機化合物 (VOC) の高感度・高速検知が可能になります。既存のガスセンサーに比べ、再利用性が高く多彩なガス種に対して有効なことから、産業、保安、環境分野での利用に有効であると期待されます。

用語解説・注釈

- ※1 **多孔性物質**：多数の微細な孔をもつ物質。吸着剤や触媒などに利用される。ガスや水などの選択性分離と反応などに広く用いられている。
- ※2 **ゲートオープニング機能**：多孔性金属錯体特有の性質で、分子の吸着に由来して、細孔が閉じた構造から開いた構造へ変化する機能。閉じた構造をこじ開けるにはある圧力以上の分子圧（ゲート圧）が必要になるが、このゲート圧は分子の種類によって異なる。ガスの圧力を調整することで、ターゲットとなるガス分子のみを選択的に吸着させることが可能であり、吸着・分離材としての応用に期待が集まっている。
- ※3 **オリゴマー**：一般に、分子量が1万以下の低重合体をいうが、その範囲は明確なものではない。オリゴマーは低分子と高分子の中間の性質をもち、現在までに種々の液状または固体のオリゴマーが合成されている。オリゴマーは塗料、接着剤、潤滑剤、可塑剤、化粧品などの各種用途のほか、合成原料としても使われている。（『ブリタニカ国際大百科事典』より引用）
- ※4 **粉末 X 線回折測定**：試料を破壊せず内部構造を調べられる方法の1つ。粉末の試料に X 線を照射するとさまざまな方向に回折 X 線が現れる。この回折角度の強度を解析することから、試料内部の原子配列を調べることができる。

論文タイトルと著者

“Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer”

Nobuhiro YANAI, Koji KITAYAMA, Yuh Hijikata, Hiroshi SATO, Ryotaro MATSUDA, Yoshiki KUBOTA, Masaki TAKATA, Motohiro MIZUNO, Takashi UEMURA, Susumu KITAGAWA

問い合わせ先

<研究内容について>

植村 卓史（ウエムラ タカシ）

京都大学 大学院工学研究科 准教授

TEL: 075-383-2734 E-mail: uemura<at>sbchem.kyoto-u.ac.jp

<京都大学 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）について>

David KORNHAUSER（デイヴィッド・コンハウザ）、飯島 由多加（イイジマ ユタカ）

京都大学 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）国際広報セクション

TEL: 075-753-9755 E-mail: pr<at>icems.kyoto-u.ac.jp

<JST の事業について>

金子 博之（カネコ ヒロユキ）

独立行政法人 科学技術振興機構 イノベーション推進本部 研究プロジェクト推進部

TEL: 03-3512-3528 E-mail: hkaneko<at>jst.go.jp

<報道担当>

独立行政法人 科学技術振興機構 広報ポータル部

TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432 E-mail: jstkoho<at>jst.go.jp

財団法人 高輝度光科学研究センター 広報室

TEL: 0791-58-2785 FAX: 0791-58-2786 E-mail: kouhou<at>spring8.or.jp

独立行政法人 理化学研究所 広報室 報道担当

TEL: 048-467-9272 FAX: 048-462-4715