

News Release

2011年1月26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)

「ちえのわ」型ナノ細孔を用いたセンサー開発に成功 —動き、捕まえ、光って知らせるナノ多孔体—

JST 課題解決型基礎研究の一環として、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、古川修平 iCeMS 准教授・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」グループリーダー、高嶋洋平 元京都大学 大学院工学研究科 博士課程・現英国グラスゴー大学 博士研究員らの研究グループは、分子の微妙な違いを発光色で区別できる多孔性物質^{*1}を開発することに成功しました。これは、全く新しい分子センサーとしての応用が期待されます。

今回開発に成功した多孔性物質は二つのナノメートルサイズのジャングルジム骨格が「ちえのわ」のように絡み合った構造を有しており、この多孔性物質が捕捉する分子の大きさ・形に応じて絡み合う構造が変化することを結晶構造解析によって明らかにしました。ナフタレンジイミドと呼ばれる有機物質をこの多孔性物質の壁に用いることで、揮発性有害有機化合物 (VOC) ^{*2} や有害大気汚染物質として知られるベンゼン類 (ベンゼン、トルエン、キシレンは特に三大有害大気汚染物質として知られている) を取り込むことに成功し、これら非常に似通った分子構造を持つベンゼン類を発光色 (紫から赤までのすべての色) によって区別可能であることを発見しました。これは「ちえのわ」型構造が動きながら分子を捕捉するため、ナフタレンジイミドとベンゼン類が非常に強く相互作用していることによるものでした。従来のセンサーは特定の分子をターゲットにしていたが、本研究で開発した多孔性物質を用いることにより、化合物群を色で識別するという全く新しい発光センサーの作成が可能になります。

この画期的な成果を応用することによって、大気汚染物質を簡単に調べることが可能になり、人類の健康と関係の深い大気環境のモニタリングと改善に貢献する材料開発につながるものと期待されます。本研究はバスク大学 (スペイン) のビルジニア・マルティネス博士と共同で行われ、本論文はロンドン時間 2011 年 1 月 25 日 (日本時間 26 日) に英オンライン科学誌「ネイチャー・コミュニケーションズ^{*3}」で公開されました。

高嶋 洋平 博士

ビルジニア・マルティネス博士

古川 修平 准教授

北川 進 教授



1. 背景

大気汚染は地球環境、人の健康や生活環境へ悪影響を及ぼす公害の一種です。大気汚染の主な発生源は、自動車からの排ガス、工場からの排煙であり、これらの主成分として、揮発性有害有機化合物 (VOC) が含まれています。特にベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンは BTEX と呼ばれ、大気、土壌、地下水汚染において専ら分析対象とされており、これら分子を効率よく検出することは非常に重要な課題であると言えます。しかしながら、一般にセンサー開発は特定の分子を高感度で検出することを目的としているため、ターゲットとする分子ごとに開発する必要があります。

一方で、ナノメートルサイズの細孔 (以下、ナノ細孔) を有した化合物は、環境汚染物質である VOC や二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物を分離し除去する目的で活発な研究が行われています。ナノ細孔中に非常に効率的にターゲットとする分子を取り込むことが可能であるにも関わらず、これまでのナノ細孔化合物は、どのような分子を捕捉したのか「知らせる」という機能に欠けていたため、センサーとしての応用研究は行われていませんでした。

2. 研究内容と成果

今回私たちは、ナノ細孔材料へ効率的に分子を取り込む機能を加え、どのような分子を捕捉したのかを「光って知らせる」という新しいセンサー開発に成功しました。ターゲットとした分子群は BTEX の中でも 3 大有害物として知られている、ベンゼン、トルエン、キシレンという化合物です。これらは非常に似通った分子構造を持っているため、識別することが非常に難しい化合物です。また、アニソールの主成分であるアニソール、パラジウム触媒クロスカップリング反応の主な基質として知られているヨードベンゼンも、これら BTEX に非常に似た構造を有しています (図 1)。これら化合物を見分けることは至難の技であると言えます。

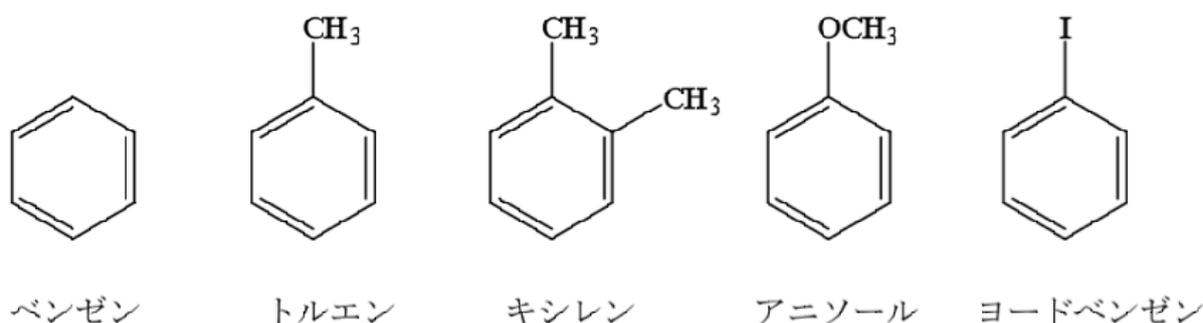


図 1. 今回ターゲットとした分子群。非常に似通った構造をしている。

私たちはナノ細孔物質の中でも、金属イオンと有機分子との複合化によって作られる「多孔性金属錯体 (PCP)」と呼ばれる多孔性材料を用いました。PCP は分子レベルで、構造体の形、細孔の大きさや形状、化学的性質を精密に設計することができるため、非常に大きな注目を集めています。その設計性の高さを利用して、VOC との相互作用によって発光するという特徴を持つナフタレンジイミドという有機分子を PCP の骨格中に壁として埋め込みました。ナフタレンジイミドは元々全く発光しない

化合物ですが、ベンゼンなどの VOC と相互作用することで発光することが知られています。しかしながら、これらの光の強度は非常に弱いものでした。

当初、ナフタレンジイミドを用いたジャングルジム型 PCP を合成し、ナノ細孔の強い取り込み効果によるセンサー応答性を期待しましたが、実際には非常に弱い発光を確認するにとどまりました。これはナフタレンジイミドが比較的大きな分子であるため、細孔のサイズが VOC に比べて大きすぎ、VOC の取り込み効果が期待するほどにはなかったためであると考えられます。

そこで、私たちは「ちえのわ」型構造体に注目しました。「ちえのわ」型は一つのジャングルジム型 PCP の細孔中にもう一つのジャングルジムがあるような構造で、「ちえのわ」のように完全に絡みあって二つを分けることができない構造をしています。この「ちえのわ」型構造体の特徴は、実際の「ちえのわ」のように、お互いの位置を変えながら柔軟に動くことが可能であるということです。「ちえのわ」型構造体でナノ細孔を持つ多孔体を合成した場合、その細孔内に取り込んだ分子のサイズ・形に反応して「ちえのわ」型構造体の絡み合いにより構造体が動き、細孔のサイズを変化させることができます (図2)。

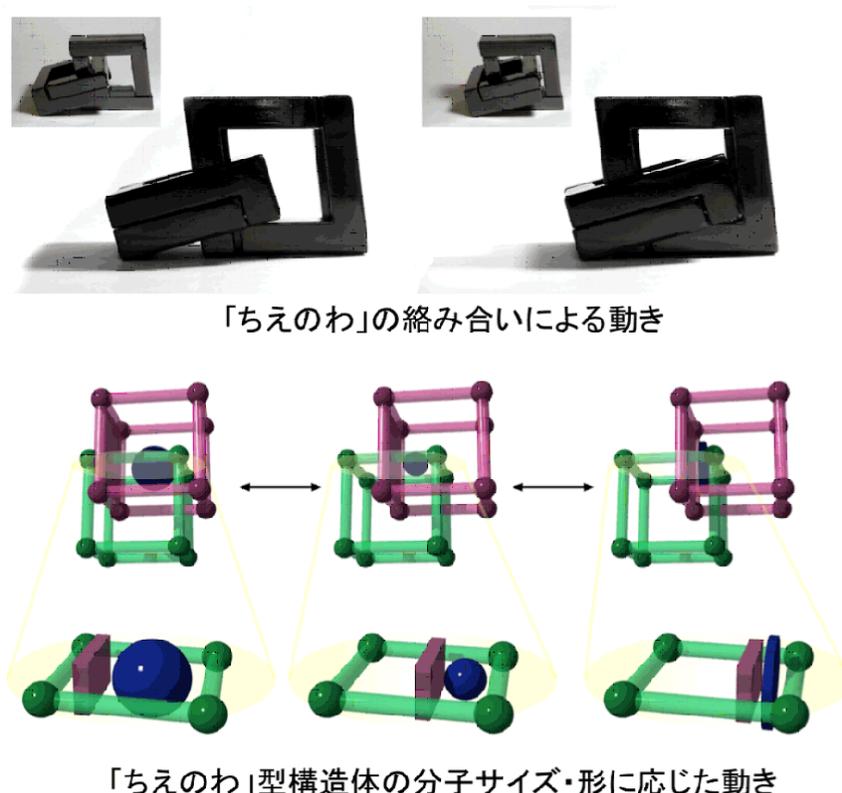


図2. 「ちえのわ」の動きと、「ちえのわ」型構造体の分子サイズ・形に応じた動き

硝酸亜鉛、テレフタル酸とナフタレンジイミドをジメチルホルムアミドに溶解させ、95℃で3日間反応させることにより、この「ちえのわ」型構造体を得ることに成功しました。単結晶X線回折*4を

用いた構造解析により、（１）合成直後（ジメチルホルムアミドが取り込まれている）、（２）ジメチルホルムアミドを抜いた（分子を捕捉していない）状態、（３）BTEXの一つであるトルエンを取り込んだ状態のPCPの構造を決定することに成功いたしました。その結果、この「ちえのわ」型構造体はターゲット分子の大きさ、形に応じて動くことで効率的に細孔サイズを変化させていることがわかりました（図３）。

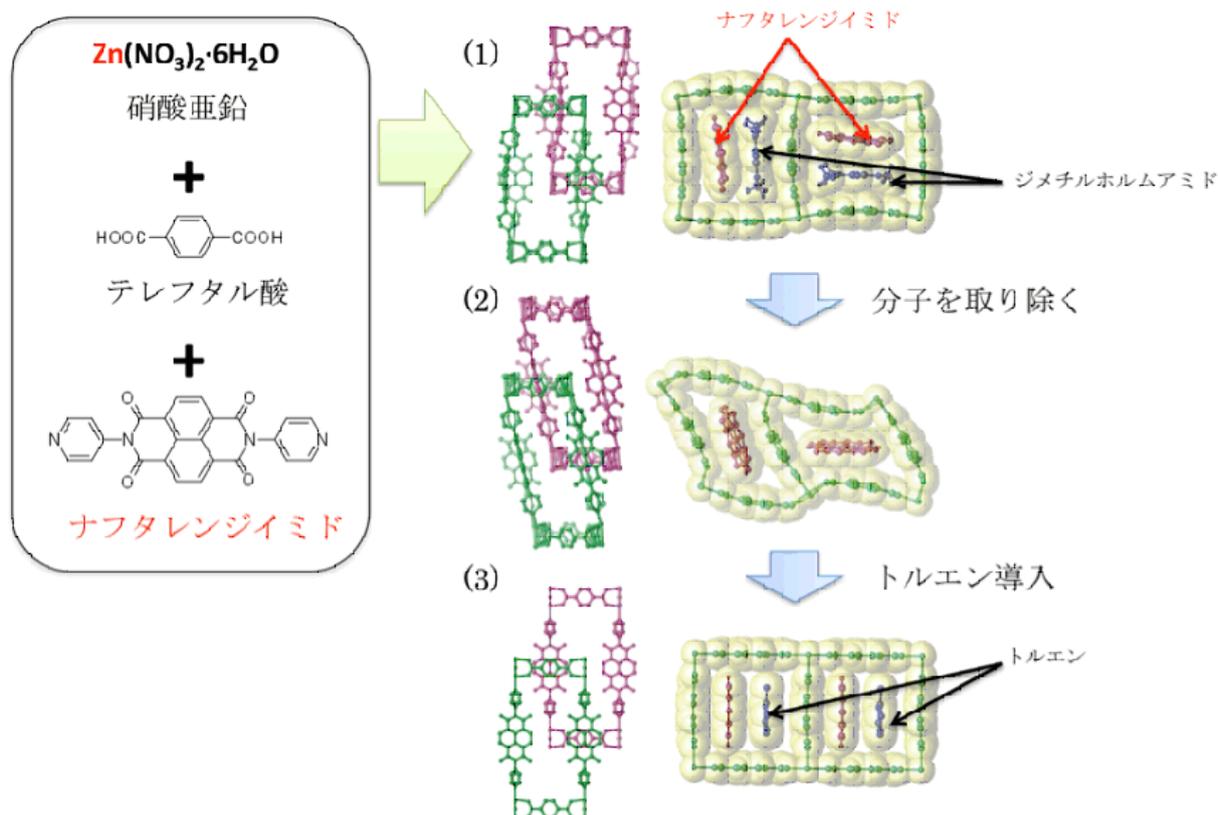
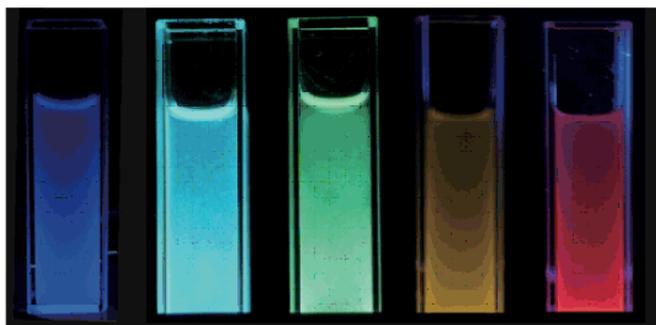


図3. 「ちえのわ」型構造体の合成と分子応答性構造変化

次に、この「ちえのわ」型構造体の中に様々なVOCを取り込ませて紫外光を当てると、分子の形に応じて紫から赤までのすべての可視光領域で発光することがわかりました。このVOCの微妙な構造の違いを認識して、ベンゼンは青、トルエンは青緑、キシレンは緑、アニソールは黄、ヨードベンゼンは赤に発光しました（図4）。非常に驚いたことに、トルエンの発光はこれまで報告されている値の10倍以上の強い発光を示すことが明らかになりました。これは「ちえのわ」型構造体が柔軟に動くことでトルエンに対して強い取り込み効果を発揮し、ナフタレンジイミド-トルエン間の相互作用が非常に強くなったためであると言えます。



ベンゼン トルエン キシレン アニソール ヨードベンゼン

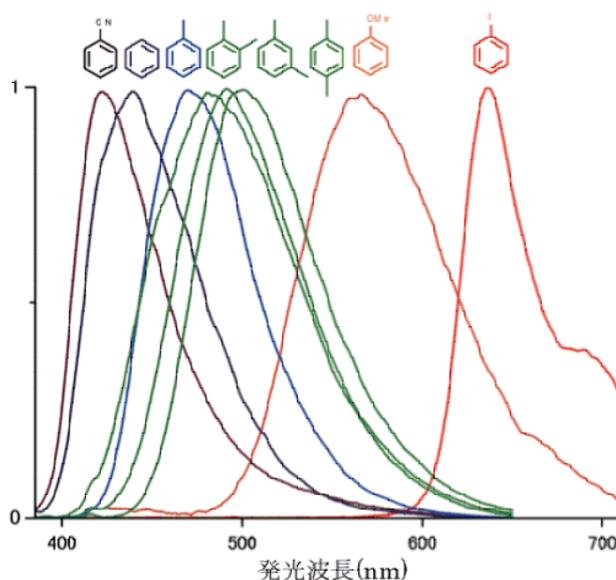


図4. 「ちえのわ」型構造体の結晶をそれぞれのVOCに分散し紫外光照射下での発光色（上）。その発光スペクトル。

また、これらの発光の主な原因は、ナフタレンジイミドとVOCの間の電子のやりとりによるものであると考えられます。ナフタレンジイミドは電子が欠乏した状態（電子受容体）であり、VOCは電子が豊富な状態（電子供与体）にあると考えられ、VOCの電子供与性と発光色(エネルギー)の間に相関が見られました。これはエキシプレックス発光^{*5}と呼ばれるものです。

一方、ヨードベンゼンの発光メカニズムはリン光と呼ばれる別の発光メカニズムであることがわかりました。これはヨウ素の様な重い原子がナフタレンジイミドに対して非常に近接したところにあると起こる現象です。「ちえのわ」型構造体が柔軟に動くことによって、その細孔サイズがヨードベンゼン分子を取り込むのに適した大きさとなり、「ちえのわ」型構造体の細孔がヨードベンゼンをナフタレンジイミドの近傍に取り込んだために起こった現象であると考えられます。

最後にセンサー応答機能について調べました(図5)。「ちえのわ」型構造体は結晶であり、それによってできる細孔はそれぞれが連結されています。すなわち、一つの細孔の構造が変化すると同時に多くの細孔の構造が変化します。実際にトルエンの濃度を徐々に増加させながら発光強度の変化を検出したところ、非線形的に発光強度が変化することが確認されました。低濃度での発光強度が一気に増大するという増幅効果が得られました。これはメソスコピック領域*⁶に存在する結晶ドメインにおいて、「ちえのわ」型構造体が協同的に動くことで、多くのトルエン分子を同時に取り込んだためであると考えられます。

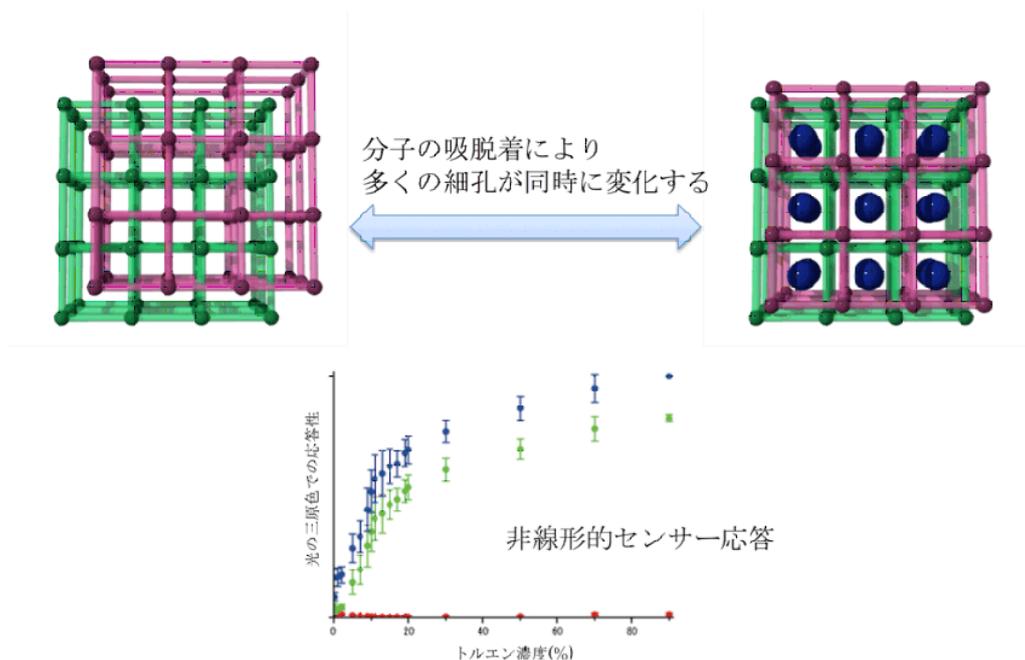


図5. 「ちえのわ」型構造体は結晶なので多くの細孔の構造が同時に変化する(上)。光の三原色に分解したセンサー応答性(下)。トルエンは青緑発光なので赤色は含まれない。一方、青・緑ともに低濃度で鋭く立ち上がるセンサー応答性を示す。

このように、非常にわずかな分子構造の違いを認識し、しかも発光色で知らせるといった多孔性材料はこれまでになく、今回の研究で開発した物質は大気汚染物質の主成分であるVOCを低濃度で効率的に検出可能な点において産業的に重要であるばかりでなく、「ちえのわ」の動きにより非常に強く分子を捕らえることが可能になった点において学問的にも大きな成果であると言えます。

3. 今後の期待

通常、多孔性物質は分子を貯蔵・分離するという目的で使われてきました。しかし、今回私たちが合成した多孔性物質はどのような分子を取り込んだのか光って知らせるといったセンサー機能を発現することができます。

光、特に可視光における発光は目で見えるため非常に簡単で、精密な分析装置を必要としないため、安価な検出方法です。またこれら分子を見分ける際には紫外光を当てるといった簡単な操作で、様々な

VOCを検出することが可能です。また結晶性を利用したセンサー応答の低濃度での増幅効果は微量なVOCを高感度で検出することが可能になります。このような非常に簡単なシステムは、VOCセンサーの小型化を可能にします。

地球環境問題に取り組む上で、環境モニタリング、特に微量な汚染物質の検出を簡便に精度よく行なう技術の開発は非常に重要な課題です。今回の研究成果は、新しい環境モニタリング技術に貢献できると期待されます。

今回、新たに合成した（「ちえのわ」型構造の）多孔性物質は、その細孔が取り込んだ分子に応じて異なる発光をするという特徴があることを見出しました。この特徴を活用し、新しい発光材料への応用展開が考えられます。例えば、ナフタレンジイミドと相互作用し、青・緑・赤色に発光する分子を適宜混合して細孔内に取り込ませると、この多孔性物質は白色に発光します。細孔内に取り込む分子を調整することにより、可視光領域にある全ての色を発光させることができるので、新しい発光デバイスの創出が期待されます。

用語解説・注釈

- ※ 1 **多孔性物質**：多数の微細な孔を持つ物質。吸着材や触媒などに利用される。
- ※ 2 **揮発性有害有機化合物 (VOC)**：常温常圧で大気中に容易に揮発し気体として存在可能な有機化学物質の総称。一般に、溶剤、燃料として重要な物質であることから幅広く使用されている一方で、環境へ放出されると公害や健康被害を引き起こす。シックハウス症候群や化学物質過敏症の原因になっている。
- ※ 3 **ネイチャー・コミュニケーションズ**：生物科学、化学、物理科学の全領域をカバーする、学際的ジャーナル。特に複数分野からのアプローチをとった論文を募集している。電子（オンライン）版のみの発行で、ネイチャー姉妹誌としては初の試み。2010年4月創刊。
- ※ 4 **単結晶X線回折**：結晶にX線を照射すると、原子や分子の規則正しい並び方を反映した回折現象が観測されます。その回折パターンを解析することから、結晶中で原子や分子がどのように配列しているかを調べることができる。
- ※ 5 **エキシプレックス発光**：二つの異なる分子が励起状態で二量体を形成し、基底状態に戻る際に発光する現象。エキシプレックスは励起状態でのみ存在可能である。
- ※ 6 **メゾスコピック領域**：「中間」を意味し、微視と巨視の間（主に数ナノメートルから数百ナノメートル）の領域を指す。分子は大きくても数ナノメートルであり、一方細胞などの機能はマイクロメートルで発現する。その中間に存在するメゾスコピック領域は、生命現象の理解や結晶中における分子の「協同的な」動きといった、様々な課題に重要。メゾスコピック科学は、幹細胞（ES/iPS細胞など）研究と並び、iCeMSのキーワードとなる。

論文タイトルと著者

“Molecular decoding using luminescence from an entangled porous framework”

Yohei TAKASHIMA, Virginia MARTINEZ MARTINEZ, Shuhei FURUKAWA, Mio KONDO, Satoru SHIMOMURA, Hiromitsu UEHARA, Masashi NAKAHAMA, Kunihisa SUGIMOTO, Susumu KITAGAWA

Nature Communications | DOI: 10.1038/ncomms1170

問い合わせ先

古川 修平（フルカワ シュウヘイ）

京都大学物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）准教授

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」グループリーダー

TEL: 075-322-4711 | shuhei.furukawa@icems.kyoto-u.ac.jp

北川 進（キタガワ ススム）

京都大学 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）副拠点長・教授

京都大学 大学院工学研究科 教授

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

TEL: 075-383-2733 | kitagawa@icems.kyoto-u.ac.jp

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）事務局 国際広報セクションリーダー

TEL: 075-753-9755 | yutaka-iijima@icems.kyoto-u.ac.jp

< J S T の事業に関すること >

小林 正（コバヤシ タダシ）

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 | kobayash@jst.go.jp