

実験課題番号：2007B1930

実験課題名：シックハウスガス可視化検知のためのベイポクロミック有機結晶の開発

実験責任者：高谷 光^{1,2,3}

共同実験者：高橋 永次¹、中谷 昭彦¹、芳賀 祐輔¹、尾形 和樹¹、上杉 隆¹、
齊藤 隆之¹、和久田 幸嗣¹、孫 軍⁴

所属機関：¹大阪大学・大学院基礎工学研究科、²JST PRESTO、³京都大学化学研究所
附属元素科学国際研究センター、⁴(株) KRI

使用ビームライン：BL19B2

揮発性有機化合物 (VOC) 等のガス状分子に曝すことによって結晶色が変わるベイポクロミック分子は、目に見えない有毒化学物質を可視化検知できる分子センサーとして有用である。ベイポクロミック分子の研究は、主に遷移金属錯体を用いて行われており、結晶格子中に存在するチャンネル (空隙) へのゲスト分子取り込みによって生じる金属 - 金属間相互作用の変化、もしくはゲスト分子の金属への配位に起因する結晶構造変化を色の変化として出力する機構が良く知られている。金属元素は有機元素に比べて圧倒的多数の電子を有し、大きくかつ柔軟性に富んだ d, f 軌道を利用した電子的相互作用が可能であるためベイポクロミック特製の発現に有利である。しかし、ベイポクロミック分子として従来までによく用いられてきた Cu, Cr, Pb, Pt 等の重金属化合物は環境毒性が高く、また元素資源の有効利用という観点からも実用上のデメリットが大きい。そこで、我々は毒性が低く安価なガス可視化センサーの開発を目的として、C, H, N, O のみから構成された有機分子を用いた新しいベイポクロミックセンサーの開発に取り組んできた。

我々は金属と比べて電子的性質に乏しい有機分子を利用して効率の高い色変化を誘起するために π -electron donor (D) と acceptor (A) 間の電荷移動による

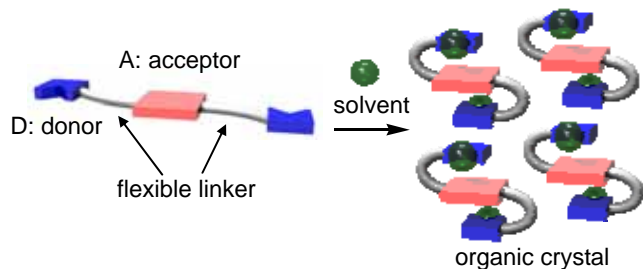


図 1 . ベイポクロミック結晶の分子設計

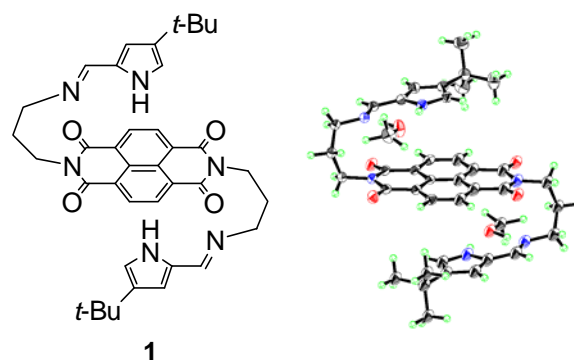


図 2 . PI-NDI の分子構造および単結晶 X 線構造

る発色現象に着目し、ゲスト包接によって生じる D-A 相互作用の変化を色変化として出力できるような分子設計を行った。図 1 に示す様に、 π -electron donor と acceptor を柔軟なリンカーで連結した分子では、リンカーの束縛効果によって donor 分子と acceptor 分子がスタックした状態で結晶化すると考えられる。ここで、donor 分子にあらかじめ導入されたゲスト結合サイトにゲスト分子が取り込まれると、D-A 相対配置変化やホスト - ゲスト間の相互作用によって D-A 相互作用に摂動が生じることとなり、結晶色が変わると考えた。図 2 に示す様に、acceptor および donor ユニットとしてそれぞれ、ナフタレンジイミド (NDI) およびピロールイミン (PI) を柔軟なメチレンリンカーで結合した分子 PI-NDI (1) を合成し、メタノール (MeOH) 中からの再結晶によって得られた単結晶の X 線構造解析を行った。その結果、予想通り電子供与性の PI が電子受容性の NDI にスタックして上下から NDI を挟み込んだ S 字型構造が形成され、また結晶溶媒である MeOH がゲストとして PI 部分に 2 分子取り込まれた多孔質有機結晶であることが明らかとなった。尚、結

晶中ではピロールのアミン窒素 (NH) およびイミンの窒素原子 (N) がゲスト MeOH の OH 基と水素結合を形成することによって包接をアシストしていることが確認された。

MeOH から再結晶された PI-NDI·MeOH (1·2MeOH) は橙色の粉末状結晶であるが、この粉末を大気中また

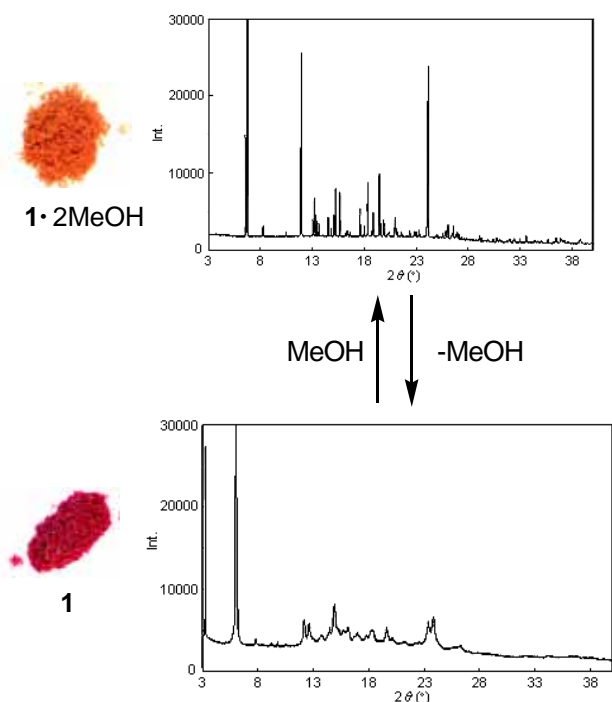


図 3 . MeOH の吸脱着における 1·2MeOH および 1 の結晶色変化とその XRD スペクトル

は減圧条件下に放置すると MeOH の脱着が進行して結晶色が赤紫色へと変化する。その後、再度 MeOH 蒸気に曝すことによって結晶色は赤紫色から再び元の橙色へと変化するバイポクロミック特性を示すことが確認された。また、バイポクロミック過程における結晶構造の変化を XRD 測定によって追跡したところ、MeOH の吸着 - 脱着に伴ってピーク位置が可逆的にシフトする様子が観察され (図 3)、結晶色の変化が結晶構造変化に由来する現象であることが明らかとなった。

MeOH を含まない粉末状態の PI-NDI を用いて種々の揮発性有機化合物 (VOC) の可視化検知について詳しい検討を行った。その結果、PI-NDI が様々な VOC の可視化検知に有効な結晶色変化を示すことを見出した。例えば図 4 に示す様に DMSO, toluene, THF, Et₃N, CH₂O (ホルムアルデヒド) 等に反応して、結晶色が赤紫色から橙色 ~ 黄色へと変化する事を見出した。

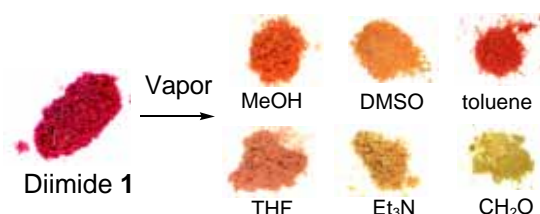


図 4 . 種々の VOC に対する 1 の結晶色変化

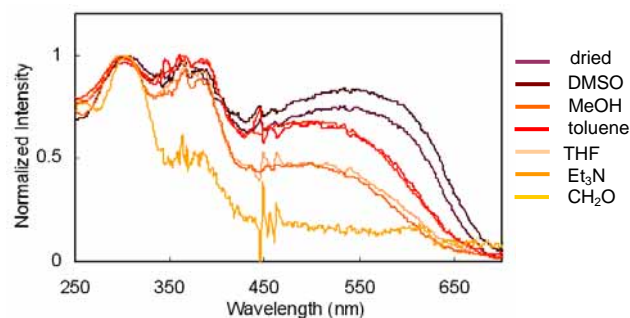


図 5 . 種々の VOC を吸着した 1 の固体 UV-vis スペクトル

toluene や CH₂O はシックハウス症候群の原因物質として問題視されている VOC であり、このことから 1 がシックハウスガス可視化検知のための分子センサーとして機能することが確かめられた。PI-NDI の色変化の作用機序について詳しく調べる目的で粉末結晶の吸収スペクトル測定を行ったところ、極性の高い VOC では 550 nm 吸収帯の強度が増大し、結晶色が赤 ~ 紫色へと変化する傾向が見られた。逆に、THF, Et₃N 等の極性の低い VOC では全体的に吸光度が低下すると共に 550 nm 付近に見られた吸収帯が短波長シフトして結晶色が橙 ~ 黄色を示すことが明らかとなった (図 5)。尚、450-650 nm における吸収帯は溶液状態では観測されず、粉末結晶状態の 1 に特徴的な吸収であることから、PI-NDI スタッキングによって生じる D-A 相互作用に由来する吸収であると考えられる。このことを確認するために計算化学によるシミュレーションを行った。MeOH を包接した 1·2MeOH の単結晶 X 線結晶構造を初期構造として、周期境界条件下で密度汎関数法 (GGA/PBE) による電子状態解析を行うことによって吸収スペクトルを算出した。次いで結晶中から MeOH 分子を除去したゲストフリーの PI-NDI の構造最適化とスペクトルシミュレーションを行い、これらの構造とスペクトルの比較を行った (図 6)。尚、ゲスト計算にあたっては格子定数を固定したまま構造最適化を行った。計算結果から、MeOH の包接によって

PI-NDI 面間距離が 3.296 Å から 3.322 Å へと変化すること、この構造変化に伴って 500 nm 付近の吸収帯が 540 nm 付近にレッドシフトすることが確認された。脱着に伴う構造変化とスペクトル変化の関係は図 5 に示した UV-vis スペクトル変化の傾向をうまく説明しており、VOC 包接によって PI-NDI 間に生じる D-A

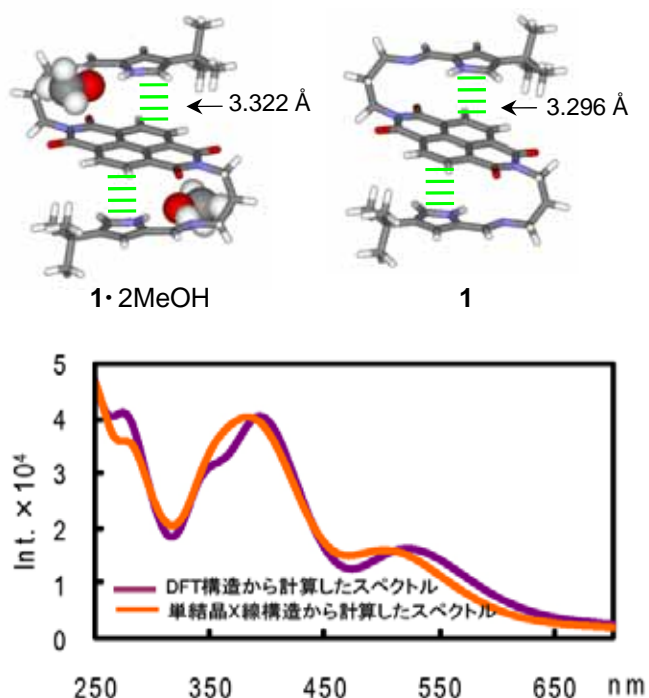


図 6 .1·MeOH および 1 の DFT 最適化構造と UV-vis スペクトルシミュレーション

相互作用を変化させれば、ベイポクロミズム現象を誘起できるとの作業仮説を肯定するものである。

以上の結果より、1 を用いた VOC センシングの機序は次の様に推定される (図 7)。包接される VOC の分子サイズが大きくなると、PI-NDI 面間距離が増大して D-A 相互作用が弱められる。その結果、550 nm 吸収帯の寄与が小さくなりスペクトルが見かけ上ブルーシフト

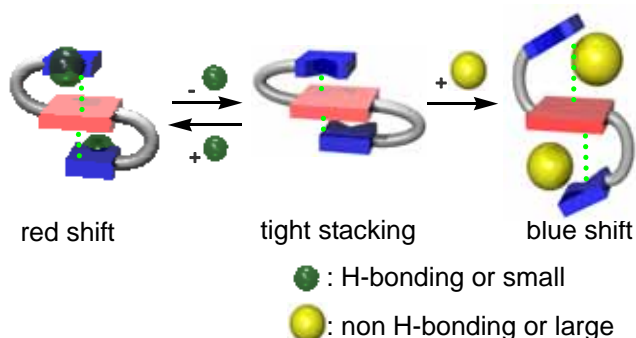


図 7 . ベイポクロミズム発現の推定機構

トして結晶色が赤紫色から黄色へと変化する (淡色化) こととなる。また極性が高く PI-NDI と水素結合を形成するような VOC は、双極子 - 双極子相互作用によって PI-NDI 間の D-A 電荷移動状態を安定化し、その結果電子遷移エネルギーが減少して吸収帯がレッドシフトすると説明することができる。これらの推論を確かめるために、さらに様々な溶媒を用いて結晶色の変化について実験を行った。ゲストフリーの 1 を極性溶媒として MeOH と同程度の分子サイズの EtOH や *n*-PrOH に曝したところ、結晶色は予想通り橙色に変化した。一方、水素結合が可能で MeOH と比べて分子サイズが大きく立体的に嵩高い *i*-PrOH, *i*-BuOH, *t*-BuOH 等の蒸気に曝すと結晶色は黄色に変色し、図 7 の推定機構が正しいことが示された。

以上までの構造・機構論的研究はすべて単結晶 X 線解析をもとになされたが、1 を用いたベイポクロミズム研究はすべて粉末状態の 1 を用いて行われている。そのため、より厳密で正確な考察のためには粉末状態の 1 を用いた構造解析が必要である。そこで、我々は橋爪 (理研) 大橋 (JASRI) 三浦 (JASRI) らの協力を得て SPring-8 (BL19B2) においてゲストフリーおよび各種溶媒に曝した 1 の粉末結晶解析を行った。その結果、ゲストフリーおよび各種 VOC がゲストとして包接された 1 の粉末結晶構造解析に成功し、単結晶構造および DFT 計算から導かれた結晶色変化メカニズムの議論が正しいことを改めて確認することができた (図 8)。

赤紫色粉末 1 およびメタノール蒸気にさらした橙色粉末 1·2MeOH を直径 0.3 mm のガラスキャピラリーに封管したサンプルを調整し、BL19B2 に付設の冷却窒素吹き付け装置と大型デバイセラーカメラを用いて回折スペクトルを取得した (入射 X 線波長 1.3 Å、回転速度 4 Hz、露光時間 300-600 秒)。得られたスペクトルからプログラム DASH による simulated annealing によって構造決定を行い、さらに得られた構造を Rietan-FP プログラムを用いて精密化した (図 8)。ジイミド 1 の構造解析の結果からは、電子供与性のピロール (PI) が電子受容性のナフタレンジイミド (NDI) を上下から π スタッキング (distance: 3.292 Å, angle: 8.36°) によって挟み込んだ S 字型構造であることが明らかとなった。このスタッキングがジイミド 1 の強い着色の由来と示

峻される。また、メタノール蒸気にさらして橙色となった 1·2MeOH の構造解析の結果からは、PI-NDI スタッキング距離の増加 (distance: 3.319 Å angle: 8.42°) と共にメタノール分子の取り込みが確認できた。この結晶構造の変化が PI と NDI の相互作用に摂動を与え色の変化となったと考えられる。得られた 1·2MeOH の結晶構造からジイミド 1 とメタノールの比は 1:2 であった。分子構造を詳しく確認すると、ピロールの NH、イミンの N がメタノールの OH 基と水素結合を起こしているのが確認できる。この水素結合部位が溶媒包接サイトとなり、溶媒分子の定量的な包接を可能としている。

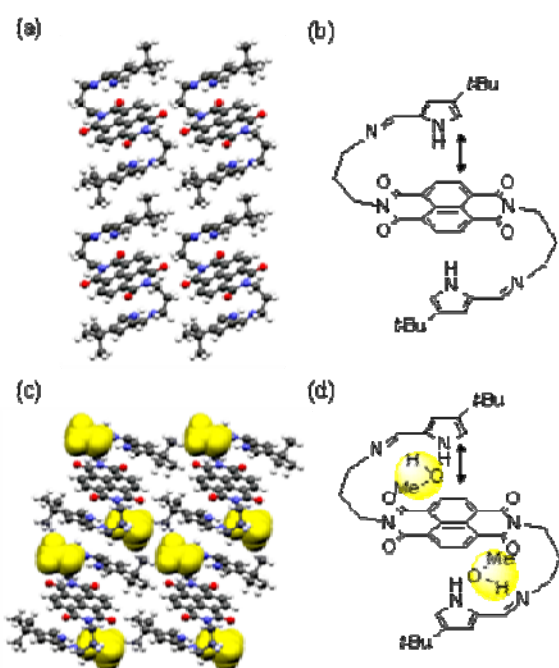


図 8. 粉末構造解析によって得られた (a) 1 の結晶構造、(b) 1 の分子構造モデル、(c) 1·2MeOH の結晶構造、(d) 1·2MeOH の分子構造モデル

以上、我々は電子供与性のピロール (PI) を柔軟なメチレンリンカーを用いて電子受容性のナフタレンジイミド (NDI) に結合した誘導体 PI-NDI (1) を開発し、PI-NDI 間の D-A 電荷移動を利用することで有機分子結晶におけるペイボクロミック特性の発現に成功した。また、PI-NDI の結晶色変化を利用することでシックハウス症候群の原因となる toluene や CH₂O (ホルムアルデヒド) 等の VOC の可視化検知に成功した。