

## 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

実験責任者所属機関及び氏名：高谷 光 大阪大学大学院基礎工学研究科、JST さきがけ  
共同実験者：(株) KRI 孫 軍、大阪大学大学院基礎工学研究科 高橋永次、小川克浩、  
中谷昭彦、芳賀裕輔、磯崎勝弘

### 【研究目的と背景】

シックハウスガス可視化検知システムへの応用を目指して、ガス状物質を検知して変色するベイポクロミック有機結晶開発とその実用化試験の一環として有機粉末結晶 X 線解析を行い、得られた構造情報をもとに分子構造を改良し検知感度向上を目的とした研究を行った。

トルエンやホルムアルデヒドなどの揮発性有機ガスはシックハウス症候群の原因物質であり、高効率で簡便な可視化検知システムの開発は社会の急務である。従来までのガス可視化物質のほとんどは Pb や Cu などの有毒な重金属イオンを主成分とする多孔質結晶であり、安全性と使用環境の狭さにおいてその用途が限定されるという欠点があった。従って、環境負荷やコストの面から毒性が低く安価なガス可視化センサーの開発が望まれているのが現状である。このような背景の下、我々はガス状物質の可逆的な吸・脱着に合わせて色の変化を示す“ベイポクロミック”結晶をガス可視化物質として使用すれば、「環境にやさしい有機結晶センサー」を実現できると考え、環境調和型有機結晶センサーの開発を目的として(株) KRI と共同で有機粉末結晶を用いたシックハウスガス検知分子 PI-NDI の研究開発を行った。実施課題では放射光 (BL19B2) を利用した有機粉末結晶解析を行い、分子構造と検知メカニズムを解明することによって、ガス検知分子の設計指針を確立を目的とした研究を行った。

### 【学術的特色】

$\pi$  共役系分子の自己組織化によって構築された有機結晶では、集積様式とゲスト分子包接による電子状態変化に基づく結晶色的人為的制御が可能であるが、そのためには分子配列をいかにデザイン・制御するかが課題となる。特にベイポクロミック結晶では、ゲストとなるガス分子を認識するための内部環境の創出が最も重要なポイントとなる。また、結晶色が変化するのに十分な電子状態変化を生じさせるためには、取り込んだゲスト分子が結晶内の発色ユニットと強い相互作用を持つように内部の分子環境をデザインする必要がある。我々は、組成・配列・空間配置を制御して有機結晶を構築する研究を行っており、その過程において、fig 1 に示す様に発色ユニットとゲストと結合能を有する分子を、メチレンリンカーで結合した分子をテンプレート分子の存在下に集積化させることによって、空孔サイズとその分布、さらに機能ユニットの集積様式制御が可能であり、その結果、ガス分子を認識して結晶色に変化するベイポクロミック有機結晶を構築できることを見出し

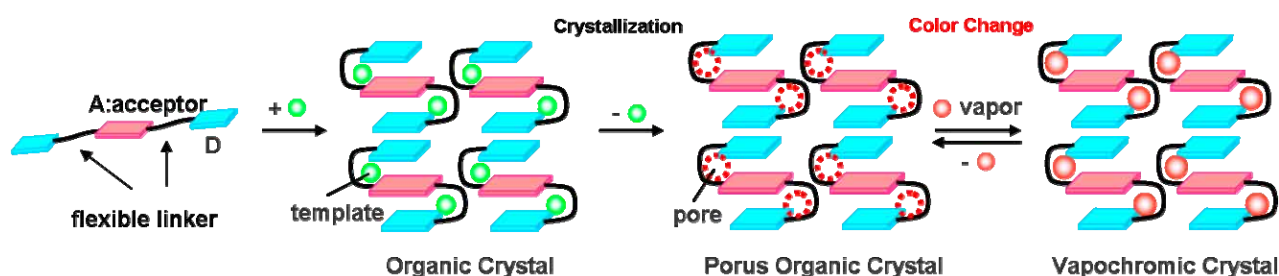


fig 1. ベイポクロミック有機結晶の構築方法

た。例えば、効率の良い電子アクセプターとして知られるナフタレンジイミドと電子ドナーであるピロール-2-イミンをメチレン鎖で結合した芳香族ジイミド誘導体 (PI-NDI) を、MeOH 中から結晶化した後に減圧状態で MeOH を除去すると紫赤色を呈する多孔質粉末結晶を与える。この粉末を種々の揮発性有機物質 (VOC) に晒すと結晶色が橙～黄へと変化するベイポクロミズム特性を示す (fig 2)。この PI-NDI の様に刺激物質に反応して光特性が変化する分子は、視認できない揮発性有害物質を検知するセンサー分子として重要である。PI-NDI は様々な VOC に反応して変色するが、特にシックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒドやトルエン蒸気に対して鋭敏に反応することから、シックハウスガス検知分子として有用である。

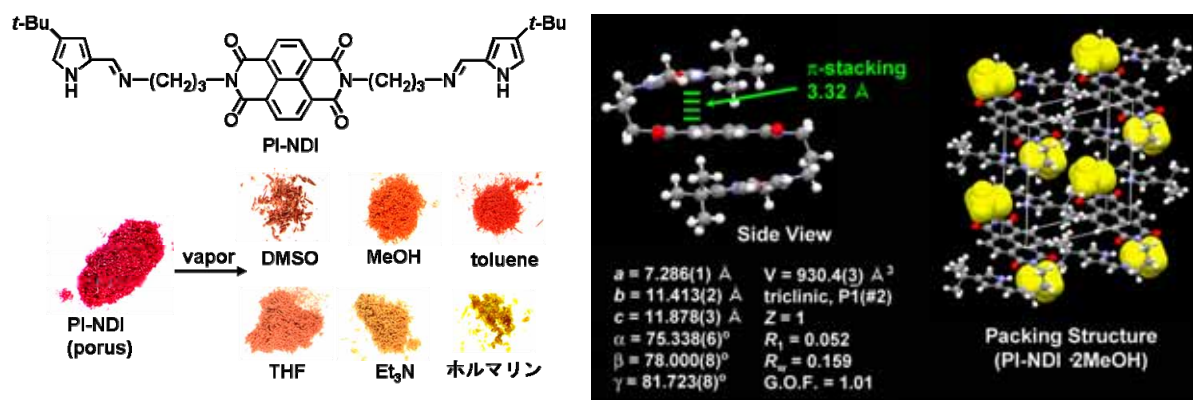


fig 2. 揮発性有機ガスによる PI-NDI の変色とメタノールを含む PI-NDI·2MeOH の単結晶 X 線構造

ベイポクロミズムの発現機構を調べるために溶媒を含む PI-NDI の構造解析を行った。その結果、MeOH を含有する PI-NDI·2MeOH の単結晶 X 線構造解析に成功した (fig 2)。この結果、PI-NDI 結晶では fig 1 のコンセプトに示した様に、ドナーおよびアクセプター部位が  $\pi$ -スタッキングによって重なりあい、ゲストとなる MeOH がドナーとアクセプターの間挟み込まれる様に包接されていることを見出した。このことから、発色・変色のメカニズムは 1) ゲスト包接によるスタッキング距離の変化、および 2) ゲストとの電子的相互作用によるドナー、アクセプターの電子密度変化に由来すると考えられる。ここで、我々は、実際にベイポクロミズム実験に用いたのは粉末結晶であること、探索開発や製造などの実用上の観点からベイポクロミック結晶は粉末状態で用いることが望ましいと考え、PI-NDI の発色メカニズムをさらに詳しく研究する目的で BL19B2 ビームライン

にて放射光を用いる X 線回折測定を行い、それらの結果を用いて粉末結晶構造解析を行った。以下にその詳細と結果についてまとめた。

### 【実験と結果】

バイポクロミック結晶 PI-NDI を各種シックハウスガスに曝した粉末試料 1 を、0.3 mm のリンデマンガラスキャピラリーに詰め X 線解析用測定サンプルとした。入射 X 線波長 1.3 Å、露光時間 20 分、低温 (105 K)、回転速度 2 Hz の条件下、イメージングプレートを用いて透過法により測定を行い、得られた粉末 X 線回折スペクトル (fig 3) を用いて DASH による粉末構造解析を行った。その結果、MeOH を含有する NDI-PI・2MeOH 結晶が最も精度の高い解析結果を与え、Powely Refinement において  $R_{wp} = 16.02$ ,  $R_{exp} = 6.54$ ,  $Chi^2 = 5.997$  良好な値を示し、つづく構造解析 (Simulated Annealing および Rietveld Refinement) を行った結果、最終的に Profile  $Chi^2 = 10.17$ , Intensity  $Chi^2 = 11.43$  の精度で構造を決定する事に成功した (fig 4)。また、EtOH, toluene, benzene, Et3N, formaldehyde 等のシックハウス分子を含む粉末結晶および溶媒分子を含まない空の PI-NDI 粉末結晶については、それぞれ Profile  $Chi^2$  の値が 50 前後、Intensity  $Chi^2$  が 70-100 前後の値を与え、最終的な構造決定には至らなかった。ただし、これらのものは精度は低いものの化学的、物理的に合理的な分子構造を与えており、サンプル調整法および測定方法の改良によって高精度解析に基づく構造決定が可能であると考えている。

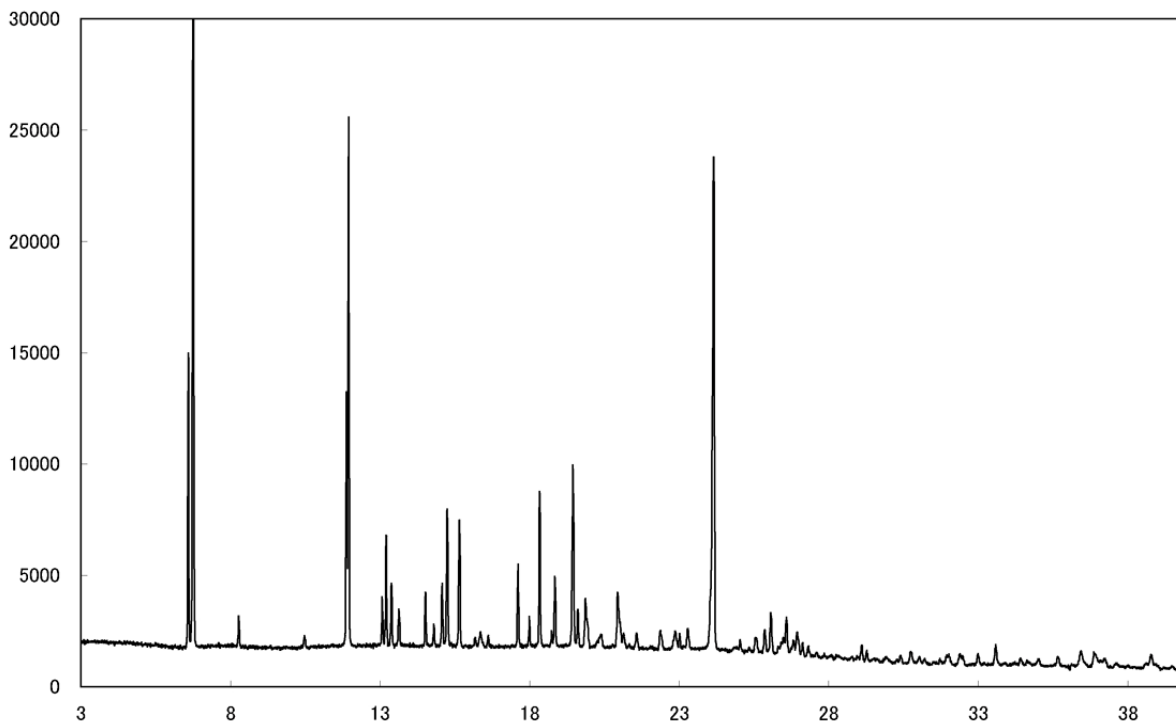


fig 3. メタノールを含む PI-NDI・2MeOH の粉末 X 線散乱スペクトル

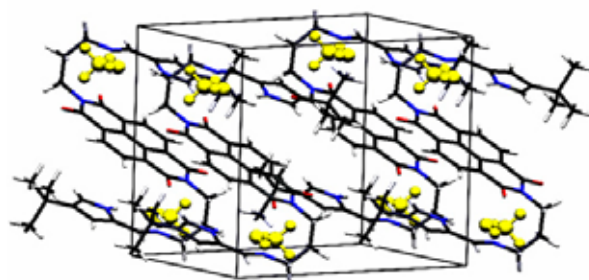
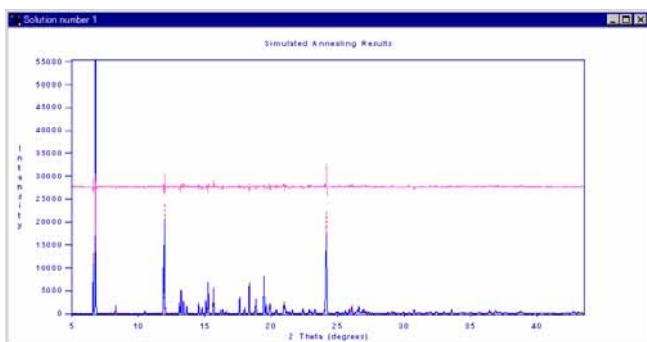


fig 4. DASH を用いた PI-NDI · 2MeOH の粉末 X 線構造解析

### 【考察と今後の展開】

今回の BL19B2 における粉末 X 線回折測定および DASH を用いた粉末結晶構造解析を行った。その結果、PI-NDI に取り込まれたシックハウスガス分子 (MeOH) が PI 部位との水素結合によって結晶空孔内に吸着されることによる電子状態変化がベイポクロミズム発現の鍵となっていることを実証した。また、種々の溶媒蒸気を吸着した PI-NDI 結晶の解析から、溶媒の種類に合わせて結晶構造が柔軟に変化する induced-fit 型の分子認識が行われていることが明らかとなった。今後は十分な解析精度の得られていない EtOH, Toluene, benzene, formaldehyde, NEt<sub>3</sub> について試料調整や測定方法の改良を行うことによって精度の高い構造解析を目指す。また、解析によって得られた結晶構造を用いて周期境界条件下での DFT 計算を行い、より高感度なセンサー構築のための新しい分子設計指針の立案とそれに基づく新規ベイポクロミック結晶の開発を行う。これによって、有機結晶センサーの実用化研究に先鞭をつけ、誰でもどこでも安心して使用できる新しいシックハウスガス可視化検知システムの開発を目指す。