

有機結晶分子センサーによるシックハウスガス可視化検知  
システムの構造解析およびガス検知機構の解明  
Molecular Dependent Color Change in Vapochromism of Organic Crystals  
by Donor-Acceptor Control of an S-Shaped Folding Molecule

高谷 光<sup>a,b</sup>, 高橋 英次<sup>c</sup>, 孫 軍<sup>d</sup>, 尾形 和樹<sup>c</sup>, 上杉 隆<sup>c</sup>, 藤原 優一<sup>a</sup>, 福井 貞之<sup>a</sup>,  
磯崎 勝弘<sup>c</sup>, 中村 正治<sup>a</sup>

Hikaru Takaya<sup>a,b</sup>, Eiji Takahashi<sup>c</sup>, Jun Sun<sup>d</sup>, Kazuki Ogata<sup>c</sup>, Takashi Uesugi<sup>c</sup>, Yuichi Fujiwara<sup>a</sup>,  
Sadayuki Fukui<sup>a</sup>, Katsuhiko Isozaki<sup>c</sup>, Masaharu Nakamura<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター, <sup>b</sup>JST さきがけ,  
<sup>c</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>d</sup>日産化学工業(株), <sup>e</sup>物質材料研究機構  
<sup>a</sup>Kyoto University, <sup>b</sup>JST PRESTO, <sup>c</sup>Osaka University, <sup>d</sup>Nissan Chemical Industry, <sup>e</sup>NIMS

シックハウス症候群の原因となる揮発性有機分子(Volatile Organic Compounds, VOCs)を可視化検知する有機結晶センサーの開発を目的として、ピロールイミン(PI)とナフタレンジイミド(NDI)を連結した電子移動活性な有機芳香族分子 PI-NDI **1** を合成した。メタノールからの再結晶によって調製した PI-NDI・2MeOH **2** から真空中で結晶溶媒を除去すると各種 VOCs を吸脱着することによってベイポクロミズムを示す多孔質有機結晶が得られた。分子サイズの異なる揮発性アルコールを吸着した PI-NDI・2ROH を合成し、結晶色の変化と結晶構造について詳しい研究を行った結果、アルコールの分子サイズが大きくなるに従って PI-NDI 間距離が大きくなり結晶色が薄くなることを見出した。

キーワード：シックハウスガス、有機結晶センサー、VOCs、粉末 X 線結晶解析

**背景と研究目的：**人体に有害な有機溶媒蒸気(VOC)やシックハウスガスの可視化検知のための新しいセンサー材料の開発を目的とした研究を行った。その結果、図1に示すようにピロールイミン(PI)とナフタレンジイミド(NDI)を柔軟なメチレンリンカーで結合した PI-NDI 分子の多孔質粉末結晶が種々のガス状分子を取込むと分子種に応じた結晶色変化を示すベイポクロミック有機結晶センサーとなることを見出した。

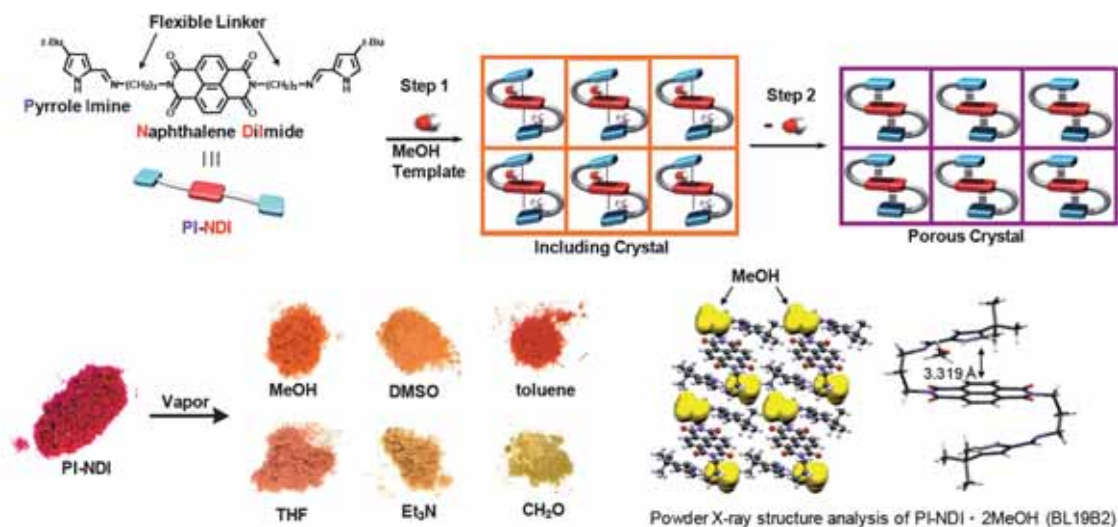


図1. PI-NDI 有機結晶分子センサーの構築

これまでの研究から PI-NDI では PI と NDI の面間距離の変化に依存して結晶色に変化する事を示唆する結果を得ている。本申請課題ではベイポクロミズム発現の作用機序を明らかにすることを目的として、分子サイズの異なるアルコール分子を吸着した PI-NDI $\cdot$ 2ROH を調製し、これらの紫外-可視吸光分析および粉末 X 解析を行い、ゲストアルコールの分子サイズと結晶色および結晶構造の相関について詳しい検討を行った。

**実験：**PI-NDI の DMSO 飽和溶液を調整し、各種アルコール MeOH, EtOH, *n*-PrOH, *i*-PrOH, *i*-BuOH, *t*-BuOH を加え結晶化沈澱させることで、PI-NDI $\cdot$ 2ROH を作成した。この様にして調製した粉末結晶を BaSO<sub>4</sub> 粉末と混合し、ペレット状にしたサンプルを用いて紫外-可視吸光分析を行った。また、同じ粉末結晶を直径 0.3 mm のガラスキャピラリー(リンデマンガラス TOHO)に 1.5 cm の幅に詰めてガラスを切断・封管したものを測定用サンプルとした。回折スペクトルの測定は、入射 X 線波長 1.3 Å、回転速度 2 Hz、露光時間 300-600 秒 の条件で大型デバイシェラーカメラを用いて行った。

**結果および考察：**図 2 に示す様にアルコールの分子サイズが大きくなればなるほど結晶色が薄くなる事が明らかとなった。これはサイズの大きなゲスト分子が PI-NDI 面間距離を押し広げ、結果として電荷移動(CT: Charge Transfer)に由来する 450-650 nm の吸収帯が減衰したためと考えている。

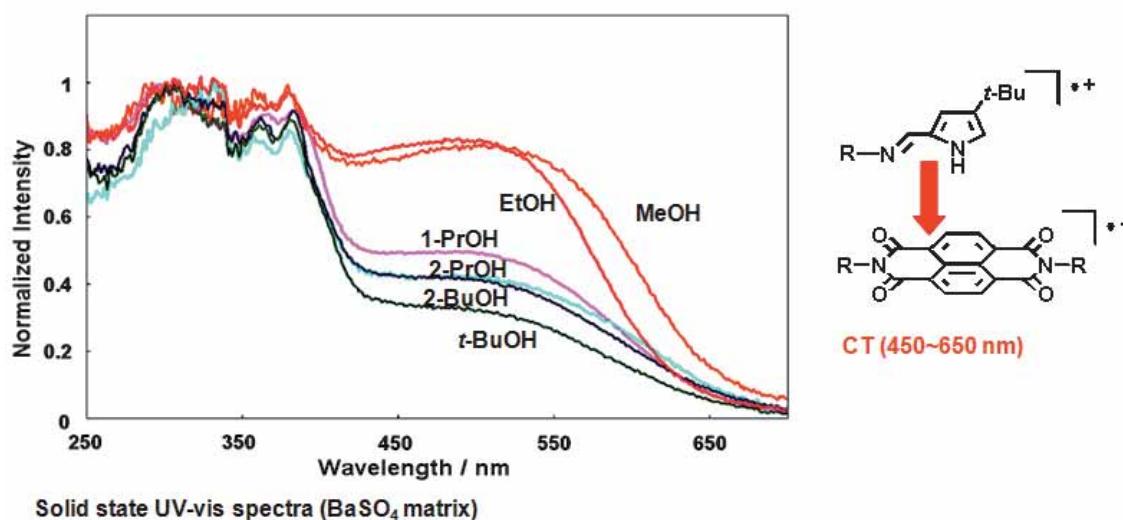


図 2. 分子サイズの異なるアルコールを吸着した **1** の紫外-可視吸収スペクトル

また上記の条件で粉末 X 線解析を行ったところ、図 3 に示す様にゲストアルコールによって大きく異なるスペクトルが得られた。分子サイズの小さい MeOH, EtOH, *n*-PrOH では比較的短い格子定数を示唆する 5-7°付近に強度の最大強度のピークを示した。一方、分子サイズの大きな *i*-PrOH, *i*-BuOH, *t*-BuOH では 3-4°付近に最大ピークを示した。この結果は分子サイズの大きなゲストの包接によって PI と NDI の面間距離が押し広げられ、その結果、結晶格子サイズが増大した事を示していると考えている。

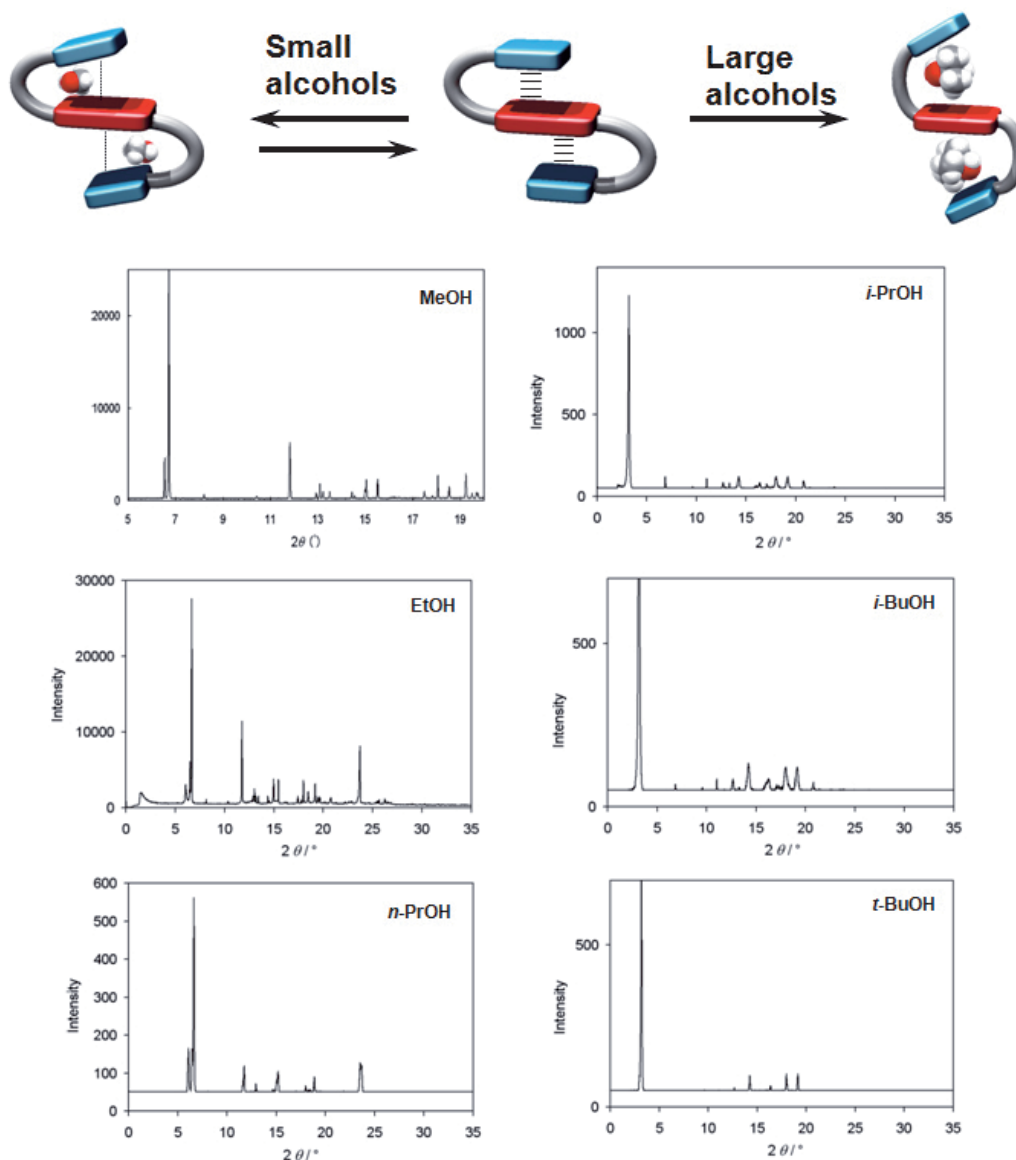


図3. 各種アルコール分子を包接した PI-NDI · 2ROH 分子の XRD スペクトル

以上の結果より、柔軟性の高いメチレン鎖を組み込んだ分子デザインによって包接分子のサイズに合わせて結晶中における分子構造変化が誘起され、それが CT 遷移に由来する吸収強度に摂動を与えることで結晶色変化することが PI-NDI のベイポクロミズムの起源となっていることが示された。

**今後の課題：** 現在、ゲストアルコールの包接様式について分子レベルでの精密な幾何・構造情報を得るべく図3で得られたスペクトルを用いて粉末 X 線構造解析を行っている。今後は得られた構造を用いて周期境界条件下での密度汎関数計算を行い、PI-NDI 距離と結晶色変化について理論面からの研究も行う。