

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870063

研究課題名(和文)MOFを用いたテラヘルツ化学アナライザの開発

研究課題名(英文)Development of terahertz chemical analyzer using MOF materials

研究代表者

丹野 剛紀 (Tanno, Takenori)

秋田大学・ベンチャーインキュベーションセンター・准教授

研究者番号：70390721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属有機構造体(metal-organic framework, MOF)を基材とし、テラヘルツ波をプローブとする新規の化学センサを数種類試作した。MOFの一種であるZIF-8を用いたセンサはガス種に応じて異なる応答を示し、ガス分析装置として使えることが実証された。また、シクロデキストリンを骨格に含むMOFはシクロデキストリン由来するキラリティ(右手と左手のような関係；対掌性)をもち、リモネンなどのキラルなゲスト分子を包接したときには、ゲスト分子のキラリティに応じたスペクトル変化を呈し、キラルセンサとしての動作が確認できた。

研究成果の概要(英文)：Novel sensors which consists of MOFs (metal-organic frameworks) and uses terahertz wave as the probe were fabricated. A sensor using ZIF-8 indicated differences in terahertz spectra according to the gaseous species. In the case of cyclodextrin-based MOF exposed to limonene vapor, difference were recognized in the terahertz spectra depending on the chirality of the limonene. These results mean that the combination of MOF and terahertz wave can open new category of chemical analysis technique.

研究分野：テラヘルツ分光

キーワード：テラヘルツ分光 MOF キラル識別 センサ

1. 研究開始当初の背景

金属有機構造体 (metal-organic framework, MOF) あるいは多孔性配位高分子 (porous coordination polymer, PCP) と呼ばれる一群の材料は、金属イオンと有機物の配位結合により多孔性構造を有し、ガスの貯蔵や分離などの機能を持つことが知られている。シリカゲルや活性炭のような不定形の細孔への吸着とは違い、MOF への吸着は特定固有の形状の孔隙に決まった方向と位置関係でガス分子 (ゲスト) が収まるのが特徴である。

MOF とゲストとの間に働く結合力は共有結合やイオン結合よりも弱い結合様式であり、したがってその共鳴振動数はテラヘルツ帯にあると考えられる。MOF を構成する有機分子と金属原子との間の配位結合も同様に弱い結合力であり、その結合に帰属する振動はテラヘルツ帯で観測されると類推される。したがって、MOF にゲスト分子が吸着した際には、テラヘルツ帯のスペクトル変化から吸着したゲストを定量的・定性的に評価できると予想される。

2. 研究の目的

金属有機構造体 (MOF) へのゲスト分子の吸着現象をテラヘルツ分光を用いて解明するとともに、分子種および吸着量とスペクトルの相関を基礎にし、ゲスト分子の定量・定性分析の行える化学アナライザを構築することを目指した。さらに、キラルな MOF を用いることによって、不斉分子のキラル識別や光学純度測定がテラヘルツ分光によって可能であると考え、この実証を試みた。

3. 研究の方法

本研究では研究代表者らの開発による GaP 差周波発生方式のテラヘルツ分光装置を用いる。本装置は 0.5 ~ 6 THz ($17 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) の広い範囲で線幅 30 GHz 程度の単色光を発生することができ、固体の吸収ピークの半値幅 (一般的には数百 GHz) に対して十分な分解能を有する。また、必要に応じて、周波数を固定し、MOF の吸収係数の時間プロファイルを計測することも可能である。検出には重水素化硫酸三グリシン (DTGS) を検出部とする焦電型センサを用いた。

MOF はポリエチレン粉末で希釈し、打錠機でペレット状に成形して分光測定を行ったほか、テラヘルツ波に対してほぼ透明な担持材料上に堆積させた測定試料も調製した。これはガスに曝露した際に吸着反応の速度を高めるための工夫である。この試料をテラヘルツ波に対してほぼ透明な窓材を備えたガスフローセル内に置き、分光装置の資料室に固定した。メタンからブタンまでのアルカン、二酸化炭素および窒素を所定の流速で順に流し曝露し、テラヘルツ吸収スペクトルを測定・記録した。

キラル識別の実験では、シクロデキストリ

ンを骨格に含む MOF を合成し、複数種のキラル分子の蒸気に曝露し、そのテラヘルツ吸光スペクトルのエナンチオマ間の差異を調べた。

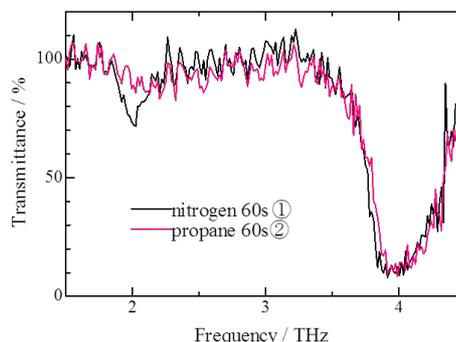
4. 研究成果

(1) MOF を用いたガス分析

ZIF-8 と呼ばれる MOF に対して各種ガスを窒素と交互に曝露し、テラヘルツ吸光スペクトルの変化を観測した。この ZIF-8 は常温常圧でも高いガス吸蔵性能を呈することが知られており、空間的に限られたテラヘルツ分光装置内で実験を行うのに好ましいことから実験材料として選ばれた。

下図は ZIF-8 に対して行った一連のガス曝露実験の結果の中の一例で、プロパンと窒素を交互に導入したときのテラヘルツ吸光スペクトルである。ここにみられるとおり、2 THz の吸収スペクトルがプロパンの吸着によって消失することが分かった。4 THz の吸収ピークにも若干の変化が認められる (この 2 つのバンド以外の細かなピークは担持材料あるいは窓材に起因する干渉フリンジであり、MOF やガスの物性とは無関係である。) このような現象はブタンでも認められ、ガスの交互導入実験によって反復することも確認した。一方、メタンや二酸化炭素では変化がないか極めて小さいことが分かった。これらの傾向は、モンテカルロ法に基づくシミュレーション結果と一致している (D. F. Jimenez, R. Galvelis, A. Torrisi, A. D. Gellan, M. T. Wharmby, P. A. Wright, C. M. Draznieks, T. Düren, *Dalton Trans.*, 41, 10752-10762 (2012)). したがって、本研究の目的の一つであった、MOF とテラヘルツ分光の組み合わせによるガスセンシングは可能であることが実証された。

ガスを切り替えた直後の 2 THz のピーク強度に注目すると、多くの場合、時間に対して指数関数的に変化している。また、ZIF-8 の場合は、ガスの切り替えを繰り返しても変化の速さ (時定数) は変化しない。ゆえに、この時定数をデータベース化すれば、経時変化を記録することでガスの化学種を判別することも可能である。



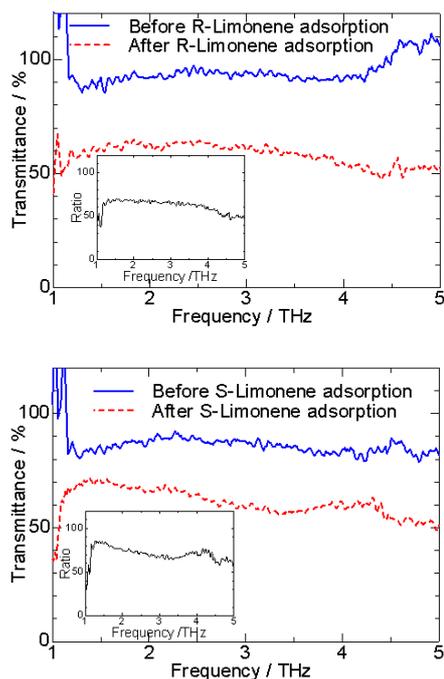
(2) MOF を用いたキラル識別

キラルな MOF を用いたキラル識別の実験では、 γ -シクロデキストリンをカリウムイオンで 3 次元的に接続した構造を有する CD-MOF を用いた。一例としてリモネンの吸着実験の結果を示す。

初めに真空乾燥した CD-MOF のテラヘルツ吸収スペクトルを測定し、そのあと、2 種のエナンチオマ (R 体と S 体) の一方と CD-MOF を同じ容器内で保存し、CD-MOF がリモネンを吸着したと思われる状態でテラヘルツ分光測定を行った。その結果が次ページの図で、リモネン吸着の前 (青プロット) と後 (赤プロット) とでテラヘルツ吸収スペクトルに変化があり、その変化の仕方 (前後比: 黒プロット) はエナンチオマ間で異なっていた。

このような反応は γ -シクロデキストリン単体ではみられないことも確認した。これは、単体での γ -シクロデキストリンはリモネンに対する包接能がないためであると考えられる。逆に言えば、 γ -シクロデキストリンは MOF を形成することではじめてリモネン包接能が備わるといえることである。

リモネンを包接した CD-MOF はジアステレオマとなる。そしてそのジアステレオマはゲストのキラルリティに応じて異なるテラヘルツ吸収特性を呈した。すなわち、キラルな MOF とテラヘルツ分光を組み合わせることによってゲストのキラル識別が可能であることが本実験で実証され、本研究の第 2 の目的が実現したことになる。



(3) MOF を用いた液体の分析

MOF を用いた液体の分析を試みたが、液体

中での MOF の状態をコンスタントに保つことが困難であり、十分な精度を保ってテラヘルツ分光スペクトルを計測することができなかった。粉末状の MOF を液体に触れさせつつ崩壊や浮動が起らないように固定する方法を見つけ出す必要がある。

(4) まとめ

MOF を基材としてテラヘルツ波をプローブとする新規の化学センサを数種類試作した。ZIF-8 を用いたセンサはガス種に応じて異なる応答特性を示した。シクロデキストリンを骨格に含む MOF からなるセンサはシクロデキストリンに由来するキラルリティをもち、リモネンなどのキラルなゲスト分子の包接によってジアステレオマを形成し、ゲストのキラルリティに応じたスペクトル変化を示した。このことはすなわちキラルセンサとしての機能を具備していることを示している。

以上の成果は、MOF を構成要素とする単純な構造の化学センサの実用性を示しており、本課題の目標はおおむね達成された。テラヘルツ波を用いたこのようなセンサは、他グループからの報告は皆無で、本代表者の独創技術である。今後はさらに多様な MOF について、種々の化学物質に対する感度を体系的に調べ実用性の高いセンサを開発すること、液体試料の測定が可能なセンサを開発することが重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 4 件)

1. Takenori Tanno, Junya Asari, Shinichi Yodokawa, Toru Kurabayashi “Terahertz spectroscopic study on order-disorder phase transition of nonadecane” *Chemical Physics* **461** 2015, pp.25-28, (査読あり)
DOI: 10.1016/j.chemphys.2015.08.022
2. Takenori Tanno, Takahiro Oohashi “Formation of a green-form TTF-CA charge transfer complex confirmed with terahertz transmission spectrum” *Results in Physics* **5** 2015, pp.74-75 (査読あり)
DOI: 10.1016/j.rinp.2015.03.003
3. Takenori Tanno, Toru Kurabayashi, Koichi Seo “Terahertz spectra databases require crystallographic information” *arXiv.org*, 2015, arXiv:1502.05151 [cond-mat.mtrl-sci] (査読なし)
URL: <http://arxiv.org/abs/1502.05151>
4. Takenori Tanno, Stevanus Arnold, Junya Asari, Shinichi Yodokawa, Toru Kurabayashi “Analytical method for studying terahertz vibrations in a stearic acid single crystal” *Infrared Physics & Technology* **67** 2014, pp.427-431, (査読あり)
DOI: 10.1016/j.infrared.2014.09.002

〔学会発表〕(計 9 件)

1. Takenori Tanno “Terahertz vibrational spectroscopy of organic crystals” *International Conference on Material Processing and Applications* (2016 年 12 月 14 - 16 日, Vellore, インド) (招待講演)
2. Yutaro Watanabe, Daiki Ishikawa, Kazuhiko Fujiwara, Nobuaki Ogawa, Takenori Tanno, “Terahertz spectroscopic study on gas adsorption on ZIF-8 metal-organic framework” *22nd International Conference on the Chemistry of the Organic Solid State (ICCOSS2015)* (2015 年 7 月 12-17 日, 朱鷺メッセ, 新潟県新潟市)
3. Kyoko Umeno, Kazuhiko Fujiwara, Nobuaki Ogawa, Takenori Tanno, “Chiral discrimination using terahertz spectroscopy and chiral MOF” *Joint Conference of 8th Asian Cyclodextrin Conference and 32nd Cyclodextrin Symposium* (2015 年 5 月 14-16 日, 県民交流館パレア, 熊本県熊本市)
4. 渡邊祐太郎, 梅野杏子, 藤原一彦, 小川信明, 丹野剛紀「ZIF-8 のガス吸着過程のテラヘルツ分光」第 23 回有機結晶シンポジウム(2014 年 9 月 15-17 日, 東邦大学, 千葉県船橋市)
5. Kyoko Umeno, Erino Ide, Takenori Tanno, Kazuhiko Fujiwara, Nobuaki Ogawa, “Terahertz spectroscopic analysis of ZIF-8” *Joint Congress of Asian Crystallization Technology Symposium-2014 and 11th International Workshop on Crystal Growth of Organic Materials (ACTS-2014 & CGOM11)* (2014 年 6 月 17-20 日, 奈良県新公会堂, 奈良県奈良市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

アウトリーチ活動として、本研究にまつわる内容(テラヘルツ波を含む電磁波の性質や発生方法, 利用)を盛り込んだ中高校生向けの科学講座を実施した。

1. 『もっと知りたい LED! どうして光るの? なぜ省エネなの?』, あきたサイエンスクラブ科学講座(2015 年 7 月 28 日, 横手市交流センター Y² ぷらざ, 秋田県横手市)
URL: http://common3.pref.akita.lg.jp/asc/show.php?c_no=1433826469jj1tsntri6g27cknbf76ns0v2
2. 『電波も光も X 線もすべて攻略! 電磁波の世界を探検しよう!!』, あきたサイエンスクラブ科学講座(2014 年 7 月 28 日,

秋田大学, 秋田県秋田市)

URL: http://common3.pref.akita.lg.jp/asc/show.php?c_no=1402280624746f90c5fe8a740ac616a548b49c3e4f

また、企業に向けたアウトリーチ活動として、下記の講演を行った。

3. 『秋田産の世界最高性能 テラヘルツ分光装置の開発と用途開拓』平成 26 年度第 2 回産学官交流プラザ(2014 年 6 月 24 日, 大曲交流センター, 秋田県大仙市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

丹野 剛紀 (TANNO, Takenori)

秋田大学・ベンチャーインキュベーションセンター・准教授

研究者番号: 70390721

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: