

## 液化石油ガスを選択的に検知する超分子センサーの開発

### 1. 発表者：

平岡 秀一（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 教授）

小島 達央（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 講師）

Yi-Yang Zhan（東京大学大学院理学系研究科化学専攻 博士課程3年生）

### 2. 発表のポイント：

- ◆さまざまな気体の中から液化石油ガス（LPG）を選択的に取り込むことで450 nm付近の蛍光強度が3.9倍増加する超分子カプセルを開発しました。
- ◆超分子カプセルは液化石油ガスの爆発下限界以下の0.1体積%でも検出できることがわかりました。
- ◆超分子カプセルは箱状であるにも関わらず、液化石油ガスの取り込みと放出の応答速度が速く、液化石油ガスのリアルタイム検出器としての応用が期待されます。

### 3. 発表概要：

官能基を持たない分子を選択的に認識し、さらにその情報を外部へ発信する分子（分子センサー）を開発するための設計戦略は確立されていませんでした。東京大学大学院総合文化研究科の平岡秀一教授らは、学習院大学の研究グループと共同で、液化石油ガス（LPG）を選択的に取り込み、これに伴って蛍光強度が増大する分子センサーを開発しました。この分子センサーは歯車状両親媒性分子が水中で自己集合した箱状の超分子カプセル（ナノキューブ）で、集合化した状態で305 nmの紫外光を照射すると、歯車状両親媒性分子から450 nm付近に蛍光を発しますが、LPGを内包すると、蛍光強度が3.9倍増加することを見出しました。ナノキューブはLPG以外の気体を取り込まないためにLPGに対して高い選択性を示します。また、LPG濃度0.1から100体積%の範囲で、ナノキューブの蛍光強度がLPGの濃度の対数に対して直線的に変化するために、LPGの爆発下限界より低濃度である0.1体積%まで定量可能です。通常、箱状の分子ホストは内部空間が隔離されているため、標的分子の取り込み・放出に時間がかかりますが、ナノキューブでは歯車状両親媒性分子が容易に隙間を作り、標的分子の内外の輸送を容易にするため、LPGの濃度変化に対して素早く応答することができます。今後、分子を噛み合わせて作るカプセル状の集合体が、高感度・高選択性・高応答性を兼ね備えた分子センサーの設計指針となると期待されます。

### 4. 発表内容：

分子を取り込むことのできる分子（分子ホスト）による標的分子の認識は、標的分子の持つ官能基や電荷、分子の形状に基づきますが、官能基を持たない分子を認識する場合、その形状を利用する以外にありません。そのため、官能基を持たない炭化水素の中からある特定の分子のみを認識することは容易ではありません。また、分子ホストは、それだけでは単なる箱に過ぎず、例えば生命系では分子を取り込んだことを外部へ発信する仕組みが備わっており、これを利用し分子間のコミュニケーションを介して、さまざまな機能を統合しています。また、ある分子を認識し、その情報を外部へ発信する分子はセンサーの役割を果たします。分子センサーには、標的分子の認識部位とその情報を発信する発信機が必要で（図1a）、認識部位から発信機への情報伝達が正確かつ高速に行われることが大切です。さらに、標的分子をリアルタイム

ムで検出するためには、標的分子の有無に応じて、標的分子が分子センサーと速やかに結合・解離しなければなりません。官能基を持たない標的分子に対する選択性を高める戦略として、標的分子全体を包み込み、標的分子の形状を正確に認識する方法が考えられますが、このような宿主分子は、入口や出口が塞がれているために、標的分子の取り込み・放出が遅くなります。このため、選択性と応答速度を共に向上させる分子センサーを開発するための設計指針が求められています。

本共同研究グループは、歯車状両親媒性分子（Gear-Shaped Amphiphile: GSA）（注1）が集合化した箱形の構造体であるナノキューブを利用し、液化石油ガス（LPG：プロパンとブタンの混合物）を高い応答速度で選択的に認識し、その情報を蛍光として発信できることを見出しました。GSAはヘキサフェニルベンゼン（注2）の周囲に疎水性および親水性の置換基が導入された両親媒性分子で（図1b）、これを水に溶かすと、疎水効果により六分子が集合し、一辺約2 nmの箱形の集合体（ナノキューブ）を形成します（<http://www.c.u-tokyo.ac.jp/info/news/topics/files/20180409pressrelease.pdf>）。GSA単体では波長305 nmの紫外光を照射しても発光しませんが、ナノキューブを形成すると、紫外光を照射することで、450 nm付近に発光することがわかりました。ナノキューブの構造を見ると、歯車の形をしたGSAが互いに噛み合うことで、ヘキサフェニルベンゼン部位の芳香環の運動が抑制され、吸収した紫外光のエネルギーの一部が発光に使われ、この現象はAggregation-Induced Emission (AIE)とよばれています。さらに、ナノキューブを形成するとGSAの外側の芳香環は互いにスタックしており、この部分ではAggregation-Caused Quenching (ACQ)とよばれる消光現象が起こり、ナノキューブからの発光強度はAIEとACQのバランスにより変化します（図1c）。ナノキューブからの発光のメカニズムは、GSA単体とナノキューブに対する蛍光寿命測定、蛍光異方性の測定により明らかになりました。

ナノキューブにおけるAIEとACQは、GSAの噛み合いによって変化するため、ナノキューブの形が変化するとそれに応じて発光強度が変化します。先行研究において、研究グループはナノキューブに存在する内部空間に疎水分子を内包すると、ナノキューブが膨張し、陰イオン性のアニオンを取り込むと収縮することを発見しており（[https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/press/z0109\\_00048.html](https://www.u-tokyo.ac.jp/focus/ja/press/z0109_00048.html)）、標的分子を取り込むことにより引き起こされるナノキューブの大きさの変化を蛍光強度として発信できるという着想を得ました。

鎖状のアルカンを利用し、ゲスト分子の大きさと蛍光強度の関係を調べた結果、内包される分子の全体積が $300 \text{ \AA}^3$ までは蛍光強度が増加し、 $300 \text{ \AA}^3$ 以上の分子を内包すると蛍光強度が徐々に低下することがわかりました。また、アニオンを内包し、ナノキューブが収縮すると、蛍光強度が減少し、ナノキューブ内のGSAの噛み合いの変化が蛍光強度変化を引き起こしていることが明らかになりました。身近な気体分子に限ると、ナノキューブはLPGの成分であるプロパンとブタンのみを取り込むことが明らかとなり、市販のLPG（*n*-ブタンと*i*-ブタンの混合物）を用いたところ、プロパンや*n*-ブタン単体に比べ劇的に蛍光強度が増加し、取り込み前の3.9倍に達しました（図1d、1e）。<sup>1</sup>H NMR分光測定（注3）によりLPGの内包体について調べた結果、ナノキューブの内部には二分子の*n*-ブタンと一分子の*i*-ブタンが選択的に取り込まれていることがわかり、ナノキューブは内包分子の全体積のみならず、内包分子のクラスターの形状を正確に認識していることも明らかになりました。

LPGの爆発下限界は0.2体積%ですが、ナノキューブはそれ以下の0.1体積%までLPGを認識しました。さらに、LPG濃度が0.1から100体積%について、蛍光強度はLPG濃度の対数と直線関係があり（図1f）、サンプルガス中のLPGの濃度を定量できることも明らかになりました。また、LPGの取り込みに対する応答速度と、空気を導入することで始状態への回復速度を

見積もったところ、いずれも 30 秒以下と速く、箱状の分子にも関わらず応答が速いのは、ナノキューブが GSA 間に隙間を作り、そこからゲスト分子を出し入れしているためであると考えられます。このように、歯車状の分子を噛み合わせてカプセル状の分子を作ること、認識部位と発信機が一体となり、標的分子に対して高い選択性と速い応答速度を実現できることが明らかとなりました。今後、同様のデザイン指針により、多様な標的分子を選択的に検知する分子センサーの開発が期待されます。

## 5. 発表雑誌：

雑誌名：*Communications Chemistry*

論文タイトル：Supramolecular fluorescence sensor for liquefied petroleum gas

著者：Yi-Yang Zhan, Jingyuan Liao, Mizuho Kajita, Tatsuo Kojima, Satoshi Takahashi, Tomohisa Takaya, Koichi Iwata, and Shuichi Hiraoka\*

DOI番号：10.1038/s42004-019-0212-6

アブストラクトURL：<https://www.nature.com/articles/s42004-019-0212-6>

## 6. 問い合わせ先：

東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻  
教授 平岡 秀一(ひらおか しゅういち)

## 7. 用語解説：

(注1) 両親媒性分子：

一つの分子の中に親水部と疎水部をもつ分子で、水に溶かすと疎水効果により集合体を形成する。石けんや細胞膜は両親媒性分子から作られている。

(注2) ヘキサフェニルベンゼン：

ベンゼン環の周りに六つのベンゼン環が結合したプロペラ状の分子。

(注3)  $^1\text{H}$  NMR 分光：

水素核 ( $^1\text{H}$ ) に対する核磁気共鳴現象 (nuclear magnetic resonance (NMR)) を利用した測定手法で、DNA やタンパク質などの生体分子から人工分子まで有機化合物の構造決定に広く利用される分光手法。

## 8. 添付資料：

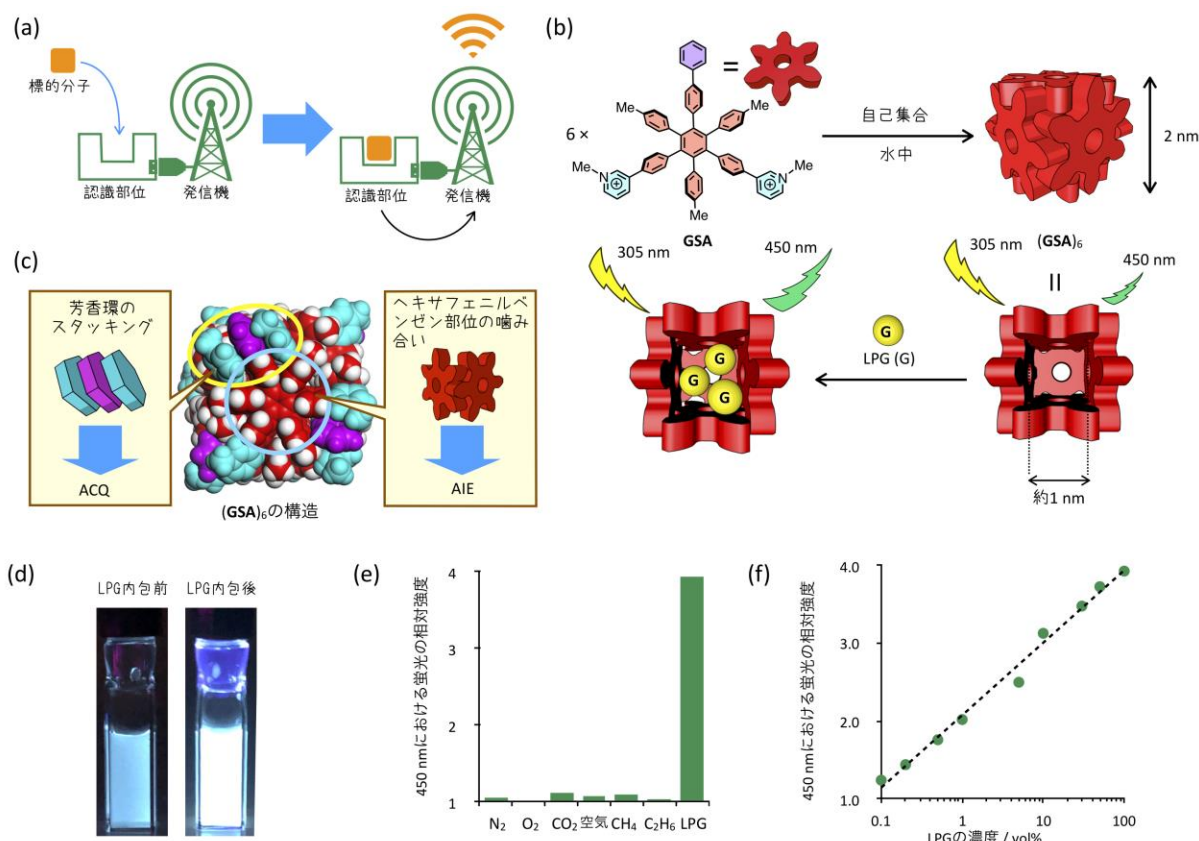


図 1. (a) 一般的な分子センサーの設計指針の模式図。結合ポケットを持つ認識部位と発信機が連結されており、結合部位に標的分子が結合したことを発信機へ伝達し、発信機から信号が発信される。(b) 本研究で用いた歯車状両親媒性分子 (GSA) の化学構造式と六分子の GSA が水中で集合化して形成するナノキューブおよびゲスト分子の内包の模式図。内部空間を示すために前面にある一つの GSA を除いている。ナノキューブは GSA の噛み合いによってのみ形成されているため、標的分子の入り口や出口が塞がれているにも関わらず、GSA の噛み合いを緩めることで、隙間を形成できるので、標的分子の輸送が容易に行われる。(c) ナノキューブからの発光を支配する AIE と ACQ の概略図。GSA のコアを形成するヘキサフェニルベンゼン (図 b の化学構造式の赤色部分) のベンゼン環はナノキューブの形成により、運動が抑制され AIE を発現する。一方、GSA の外側の芳香環 (図 b の紫および薄い青色部分) は互いに重なり合い (スタッキング)、ACQ を発現する。このため、ナノキューブからの発光強度はナノキューブ内の GSA の噛み合いに応じて AIE と ACQ のバランスに依存して変化する。このため、本研究の分子センサーは認識部位と発信機が一体化されており、両者の情報伝達が効率的に行われる。(d) LPG の内包前後における紫外光照射によるナノキューブ水溶液の発光の様子。(e) 気体分子に対するナノキューブからの発光強度の変化。LPG 以外の分子ではほとんど発光強度が変化せず、LPG に対しては 3.9 倍の発光強度の増大が確認された。(f) LPG の濃度に対するナノキューブの発光強度の直線的な変化。