

プログラム名：進化を超える極微量物質の超迅速多項目センシングシステム

PM名：宮田 令子

プロジェクト名：

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成29年度

研究開発課題名：

ナノワイヤによる生体分子解析技術の開発

研究開発機関名：

国立大学法人九州大学

研究開発責任者

柳田 剛

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

当該年度の実施計画は、ナノワイヤを用いた分子の捕捉・濃縮・脱離デバイスにより、従来技術では不可能であった分子選択性脱離の原理実証を行うことである。分子捕捉・濃縮・脱離デバイスにおける到達目標は、**I)**炭素数が1個のみ違う混合分子群を分子選択的に物質捕捉・濃縮・脱離する技術、**II)**官能基の差異を分子選択的に物質捕捉・濃縮・脱離する技術、**III)**官能基の空間位置の差異を分子選択的に物質捕捉・濃縮・脱離する技術、**VI)**分子の固体表面上におけるコンフォメーションを測定することにより更に分子選択性を向上する技術を確立することである。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

担当研究課題は「超高感度有害分子センシングシステムの開発」を最終目標としている。これを実現するため、極微量揮発性有機化合物を混合成分から効率よく捕捉・濃縮するデバイスの開発が重要である。本年度は、多成分が混在する環境下における分子捕捉・濃縮機能、及び従来技術では不可能であった分子選択性脱離機能の実現を目指して、1) 無機・有機修飾酸化ナノワイヤを用いた呼気分子の捕捉・濃縮効果の検証、2) 炭素数が1個のみ異なる分子種及び分子内官能基位置が異なる分子種の識別に関する超高分解能分子識別メカニズムの解明・検証、3) 分子形状記憶界面を利用した官能基・構造識別の検証を行った。

2-2 成果

【無機・有機修飾酸化ナノワイヤを用いた呼気分子の捕捉・濃縮】

前年度までに3成分混合系の分子識別に成功している無機酸化修飾ナノワイヤ表面に呼気分子を吸着させ、多成分混合系における選択的分子捕捉・濃縮機能に関する検証を行った。その結果、表面コーティングに用いた酸化物種に応じて捕捉される分子種が異なることを見出し、捕集量が2倍以上変化する呼気成分47化合物を同定した(図1)。しかしながら、多成分が混在する系においては、少数分子混在系と比較して分子の捕捉・濃縮機能が低下するという新たな課題が浮き彫りとなった。そこで、無機酸化修飾ナノワイヤ表面にPDMSやPEGなどで有機分子修飾を施した有機-無機修飾ナノワイヤを構築した。その結果、酸化物表面における選択性を保持したまま分子捕集量を2~30倍増加させることに成功し、更に修飾有機分子の特徴に由来する分子選択性(分子極性)を付与することに成功した。また、本ナノワイヤの分子濃縮性能を市販の濃縮材であるTenaxGRと比較した所、ターゲット分子であ

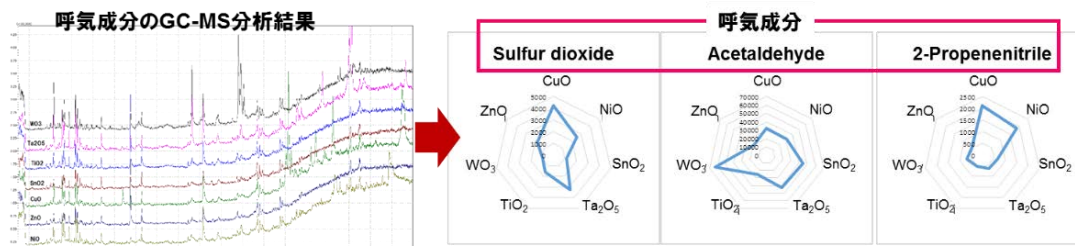


図1 各種無機酸化修飾ナノワイヤ表面による呼気成分の選択的分子捕捉結果

るノナナルでは表面積当たりの捕集量において TenaxGR の性能を 2 倍以上上回る結果が得られ、本デバイスにおける選択的分子捕捉・濃縮効果が実証された。

【超高分解能分子識別メカニズムの解明・検証】

前年度までに得られた単結晶酸化亜鉛(ZnO)ナノワイヤ表面における炭素数が 1 個のみ異なるアルデヒド分子群 (Octanal (C8)、Nonanal(C9)、Decanal(C10)) 及び分子内官能基位置が異なるケトン分子群(2-Nonanone、3-Nonanone、4-Nonanone、5-Nonanone)の脱離識別メカニズムを解明し、超高分解能分子識別機能の設計指針を構築するために、偏光多角入射赤外分光法(pMAIRS)を用いて分子の表面吸着状態・分子配向・化学反応・結合強度に関して検証を行った。その結果、従来分子識別とは無関係と考えられてきたアルキル鎖と ZnO ナノワイヤ表面間の相互作用が上記分子識別 (炭素数・官能基位置) に共通して重要な役割を果たしており、超高分解能分子識別機能実現のカギとなることを明らかにした (図 2)。特に、ケトン分子群ではアルキル-ZnO 相互作用により促進される sp² 構造から sp³ 構造への化学反応の差異により分子識別が可能となる。本メカニズムの検証として、sp³ 構造を有するアルコール分子群(2-Nonanol、3-Nonanol、4-Nonanol、5-Nonanol)の分子識別を行った結果、アルキル-ZnO 相互作用による分子識別は困難であることが明らかとなり、上記メカニズムの妥当性の立証に成功した。

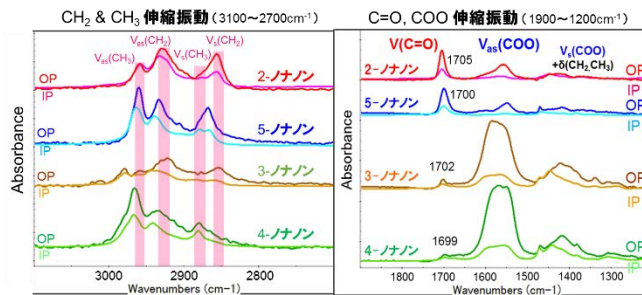


図 2 アルキル鎖-ZnO ナノワイヤ表面相互作用と化学反応の差異に関する赤外分光測定結果

【分子形状記憶界面を利用した官能基・構造識別の検証】

分子捕捉・濃縮デバイス表面における吸着・脱離現象を介した分子識別において、単一の分子吸着サイトを介した方法論では多種多様な分子構造を有する分子群の識別は極めて困難である。そこで前年度、無機酸化物材料中に分子骨格情報を記憶させた分子形状記憶界面を新たに構築し、類似構造・化学特性を有する混合分子群からターゲット分子である Benzaldehyde のみを単離することに成功している。そ

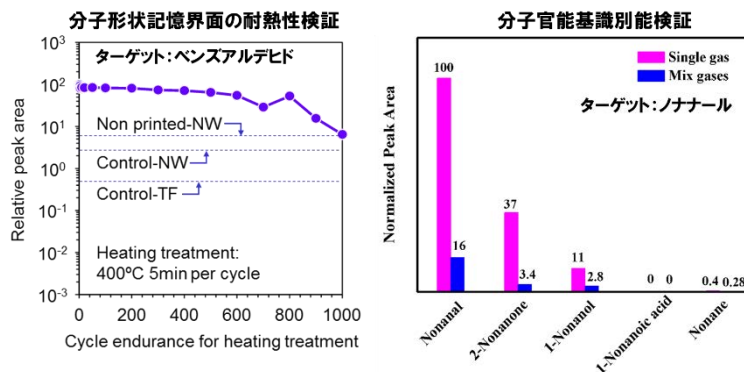


図 3 分子形状記憶界面の耐熱性検証結果及び分子官能基識別能検証結果

ここで本年度は、本機能の熱安定性を検証するために高温熱負荷サイクル試験を行った。その結果、本分子形状記憶界面が 400°C 600 回以上の熱負荷にも耐え得る大気中での安定性・耐熱性を有することが明らかとなり、分子捕捉・濃縮デバイスへの高い適合性が明らかとなった（図 3）。加えて、分子形状記憶界面を用いた官能基識別能の検証を行った結果、各種官能基を有する混合分子群（アルコール・アルデヒド・ケトン・カルボン酸など）中から選択的にターゲット分子の官能基（アルデヒド・ケトン）識別可能であることを見出した（図 3）。

【まとめ】

今回の研究結果により、呼気成分の選択的捕捉・濃縮を実現する無機-有機修飾ナノワイヤの創製に成功した。また、ナノワイヤを用いた分子の捕捉・濃縮・脱離デバイスにより、従来技術では不可能であった分子構造・官能基の種類・炭素数・官能基位置を識別する分子選択性脱離の原理実証に成功した。

2-3 新たな課題など

本年度の研究結果より、多種多様な分子が混在する系においては少数分子混在系と比較して捕捉・濃縮機能が低下するため、分子捕捉選択性の更なる改善が不可欠であることが明らかとなった。そこで来年度は、分子形状記憶界面における分子識別能の改善と共に機能設計指針の構築を目指す。また、分子捕集時のナノワイヤ表面温度の変調による選択的分子捕捉機能についても検証する。

3. アウトリーチ活動報告

行ったアウトリーチ活動は無い。