

補助事業番号 2024M-357
補助事業名 2024年度 光刺激応答型ゲスト放出材料の開発 補助事業
補助事業者名 北海道大学大学院地球環境科学研究院・教授 野呂真一郎

1 研究の概要

本研究では、新たな方法論『光-機械エネルギー変換によるゲスト分子の機械的放出』に基づく光誘起放出材料を開発し、これまで課題となっていた光誘起放出材料の広範な展開を目指して研究を行った。その結果、光誘起ゲスト放出材料4種類を新規に合成し、それらが光照射によってゲストを放出することを明らかにした。

2 研究の目的と背景

ゲスト分子を系外に放出することができるゲスト放出材料は、医療、農業、食品等の多分野で薬剤放出や防虫などの応用が期待されている。刺激に応答してゲスト分子が放出できれば、制御性の高い放出が期待できる。光は遠隔操作が可能であり、微視的な空間操作性に優れ、ON/OFF切り替え速度が速い、物質の追加が不要、であることから外部刺激として有望である。しかしながら、従来材料では、合成が煩雑、多様性に欠ける、といった理由から、光刺激応答型ゲスト放出材料の幅広い探索には限界があった。

本研究では、光刺激によって機能性ゲスト分子の放出が制御できる材料を開発する。既存の放出材料は連続的にゲスト分子を放出するものであったが、本研究で開発する材料は光を照射したときにのみゲスト分子が放出される。そのため、必要なときにだけ放出できるより高効率な材料となることが期待でき、限られた資源を無駄なく有効活用する循環型社会の実現に貢献できる。

3 研究内容

(1) ゲスト放出材料の合成と構造解析の開発

<https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/noro/images/2024JKA.pdf>

新規 Cd 錯体 $[\text{Cd}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4\text{-spy})_4] \cdot 0.5\text{hexane} \cdot 0.5\text{EtOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1)、Zn 錯体 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4\text{-spy})_4] \cdot 1.1\text{EtOH} \cdot 0.6(\text{diethyl ether})$ (2)、 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4\text{-spy})_4] \cdot 1.4(1\text{-propanol}) \cdot 0.5(\text{diethyl ether})$ (3)、 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4\text{-spy})_4] \cdot 1.1(\text{acetonitrile}) \cdot 0.4(\text{diethyl ether})$ (4)、の単結晶を得ることに成功した。単結晶X線構造解析の結果から、得られた錯体1-4はすべて目的のウェルナー型構造を有しており(図1左)、ゲスト分子が取り込まれていた。細孔構造を詳しく解析したところ、これらゲスト分子は外界から閉じたキャビティ内に取り込まれていることが明らかとなり(図1右)、ゲスト分子がキャビティ内に強く束縛されていることが分かった。

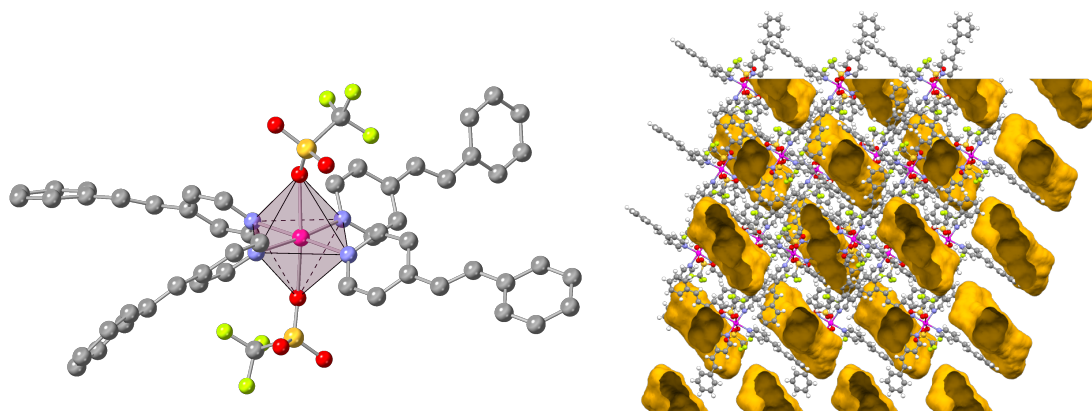


図1. Cd錯体1の(左)結晶構造と(右)細孔構造。

(2) ゲスト放出能の評価 <https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/noro/study.html>

すでに得られていたZn錯体 $[\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(4\text{-spy})_4] \cdot x(\text{decane})$ (5) と新規に得られたCd錯体1、Zn錯体2-4の光照射によるゲスト放出能評価を実施した。Zn錯体5については、光照射によるゲスト分子デカンdecaneの放出は観測されなかった。原因として、decaneが比較的大きなゲスト分子(分子量142、沸点174°C)であるため気相中に放出されなかったためであると考えられる。一方、Cd錯体1については、光照射によりhexaneとEtOHが放出されることが分かった。水については、 $^1\text{H-NMR}$ 測定に用いたDMSO中に水が含まれていたため、放出されているかどうか確認することができなかった。さらに、Zn錯体2-4についても、光照射により両ゲスト分子が放出されることが分かった。以上、Cd錯体、Zn錯体を用いて多様なゲスト分子を光刺激によって放出できることを明らかにした(図2)。

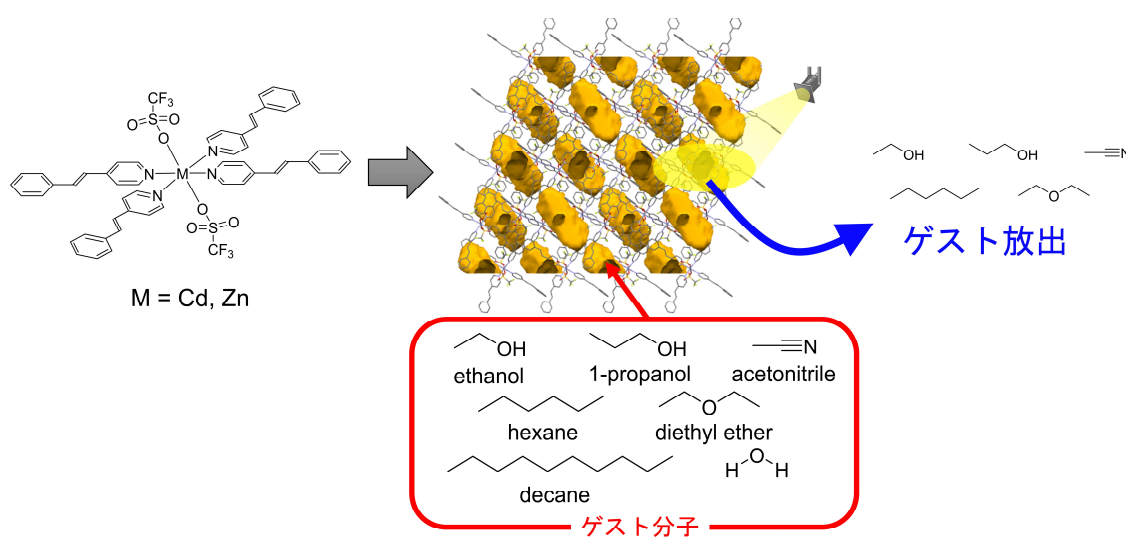


図2. Cd錯体1、Zn錯体2-4による光誘起ゲスト放出。

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究では、多様なゲスト分子を光刺激によって放出できる新規ゲスト放出材料を合成することに成功した。現在は特に機能性をもたないゲスト分子を放出しているが、今後は抗菌作用や植物生長作用、芳香性を有する機能性ゲスト分子を内包、光刺激によって放出させることにより、食品や医学分野への応用が期待できる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまである特定の錯体の光誘起ゲスト放出特性について詳細に調べてきたが、本研究では錯体と放出ゲストの多様化を目指した錯体の開発を行った。その結果、1年間の研究期間内に、目標を上回る新規錯体4種を合成することに成功し、すべての錯体で光照射時にゲスト分子が放出されることを確認できた。材料の多様化が証明できたことは大きな進捗であり、得られた結果をもとに他予算獲得に至った。今後も継続して本ゲスト徐放材料の基礎及び実用化に向けた研究を実施していきたい。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

(1) “Fluorinated anion containing metal complexes/coordination polymers toward advanced materials” Shin-ichiro Noro, ISAJ Hokkaido 2024 Symposium on Collaborative Solutions for a Sustainable World、2024年12月13日、北海道大学（札幌）、招待講演

(2) “Werner-type Zn complex showing photoinduced guest release” Nuo Chen, Yuki Saito, Xin Zheng, Shin-ichiro Noro、日本化学会第105春季年会(2025)、2025年3月26日、関西大学（大阪）、口頭発表

(3) “Guest-regulated [2+2] photodimerization reactivity in Cd-including Werner clathrate” Shishi Du, Yuki Saito, Xin Zheng, Shin-ichiro Noro、日本化学会第105春季年会(2025)、2025年3月29日、関西大学（大阪）、口頭発表

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの
該当なし

(2) (1) 以外で当事業において作成したもの
該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 北海道大学 大学院地球環境科学研究院

(ホッカイドウダイガク ダイガクインチキュウカンキョウカガクケンキュウイン)

住 所： 〒060-0810

札幌市北区北10条西5丁目

担 当 者： 教授 野呂真一郎 (ノロシンイチロウ)

担 当 部 署： 統合環境科学部門 (トウゴウカンキョウカガクブモン)

E - m a i l： noro@ees.hokudai.ac.jp

U R L： <https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/noro/index.html>

<https://www.ees.hokudai.ac.jp/ems/stuff/noro/study.html>