

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月10日現在

機関番号：32607

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14465

研究課題名(和文)多核錯体の粘土ナノシート上での双安定化を利用した近赤外線吸収と透過のスイッチング

研究課題名(英文)Switching of near-infrared absorption based on the bistabilized polynuclear metal complexes on clay nanosheets

研究代表者

吉田 純 (YOSHIDA, Jun)

北里大学・理学部・講師

研究者番号：60585800

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光中の近赤外線の有効利用を目指し、本研究では酸化還元に応じて近赤外線領域に吸収を示す錯体の開発を行った。種々のトロポロン誘導体を配位子とするルテニウム(III)錯体において、一電子酸化体が近赤外吸収を示すことを明らかにした。酸化体では、トロポロン配位子がノンイノセントな状態にあると考えられ、その調査も行った。さらに、酸化錯体を粘土鉱物と複合化することで、酸化状態を安定化できることを見出した。また、粘土表面での規則的な配列化を目指して、金属錯体への長鎖アルキル鎖の導入も行った。吸着への効果については明らかにできなかったが、液晶相の構造制御材料として効率よく働くことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光の有効活用は、化学分野が総力を挙げて取り組むべき最も挑戦的な課題と言える。近赤外線吸収材料としては様々な材料が開発され、吸収効率の上昇が図られてきた。一方で、近赤外線を夏は反射し、冬は積極的に吸収するなど、状況に応じた近赤外線利用が求められている。本研究では、外場応答型の近赤外線吸収材料として、可逆な酸化還元を示す金属錯体に注目した。金属錯体では酸化体の安定性がしばしば問題となるが、本研究では粘土鉱物との複合化によって、酸化体の安定性を克服した。まだ自在なスイッチングとは言えない段階であるが、近赤外線を効率利用する方法論の確立に目処をつけることができたと考えている。

研究成果の概要(英文)：The ruthenium complexes showing NIR absorption in response to redox have been developed in order to utilize NIR in the sun light efficiently. We found that ruthenium(III) tropolonato complexes show NIR absorption after mono-electron oxidation. We concluded that tropolone derivatives work as non-innocent ligands in the oxidized complexes in comparison with ruthenium acetylacetonato derivatives. The oxidized species of the ruthenium complexes were unstable in solution, whereas they were stabilized in hybridization with clay minerals. We further introduced long alkyl chains into the ruthenium complexes in expecting to improve the molecular arrangement. Although we have not yet clarified the effect of the alkyl chains on the molecular arrangement on the clay surface, we found that the complexes effectively work as chiral dopants for liquid crystals.

研究分野：無機化学、コロイド化学

キーワード：金属錯体 酸化還元 近赤外線吸収 液晶

1. 研究開始当初の背景

近赤外線 (約 0.8~2.5 $\mu\text{m}$  の電磁波) を効率よく吸収する材料は、太陽光の有効利用やセンシング材料として注目を集めている。近赤外線吸収材料としてはナノ粒子・有機色素などが用いられ、吸収効率の上昇が図られてきた。一方、近赤外線を広く利用する上で必要な性能が、状況に応じた吸収・透過・反射のスイッチングである。例えば家屋の窓材等へ利用する場合には、近赤外線を夏は反射し冬は積極的に吸収できれば、空調機器の使用量削減につながる。近赤外線反射と透過をスイッチ可能な材料として、電圧印加に伴う液晶の白濁/透明化を利用した高分子分散液晶(PDLC)が知られている (図1上)。さらに、近赤外線吸収と透過のスイッチングが実現できれば、反射材料と併用して多彩な近赤外線利用が期待できる。しかし、このような材料は発展途上である (図1下)。

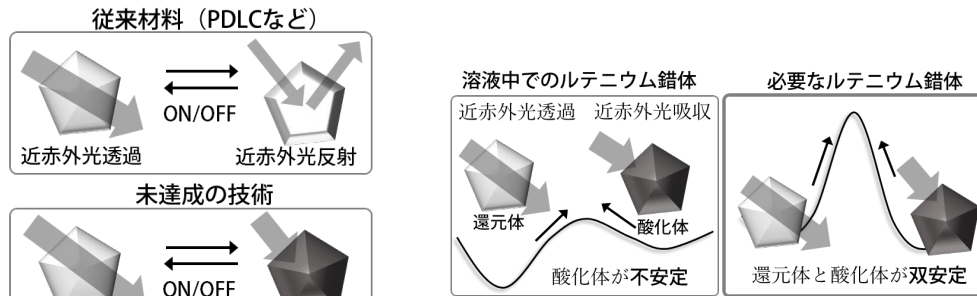


図1 近赤外線の吸収・透過・反射

図2 近赤外線吸収と透過のスイッチング材料として期待される金属錯体

近赤外線吸収と透過のスイッチング材料として期待される一つが、酸化還元に応じて近赤外線吸収を示す金属錯体である。筆者らも酸化還元活性な多核錯体を研究する中で (*Dalton Trans.* 2013, 2014 等)、酸化還元によって近赤外線吸収を示すいくつかの錯体を見出してきた。一方、課題となるのが酸化体の安定性である。一般に、生成した酸化体と還元体 (定常状態) 間の活性化障壁は小さく、生成した酸化体は電圧印加を止めると元の還元体へと戻る (図2)。

酸化体を安定化させる手段として本研究で着目するのが、結晶性の巨大なアニオンである粘土ナノシートへの固定である。粘土ナノシートは、層状構造をもつ粘土鉱物の剥離によって容易に得られる (図3)。酸化したカチオン性金属錯体を粘土シート上に固定化すれば、酸化体と還元体がともに安定化 (双安定化) すると期待される。

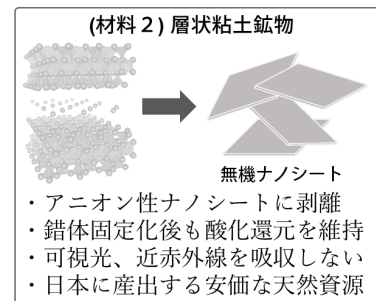


図3 粘土鉱物の特徴

2. 研究の目的

酸化還元を示す金属錯体を粘土シート上に固定することで、近赤外全領域の吸収・透過のスイッチングを実現することが最終目標である。そのために、まず酸化錯体を粘土シート上に固定化し、その定常状態 (還元体) と酸化体を双安定化することを目指した。

3. 研究の方法

本研究では、上記の目的を達成するために、(1) 電気化学的な酸化還元に応じて近赤外線吸収のオンオフを示す金属錯体の開発、(2) 粘土への吸着において規則的配列を促すために錯体へのアルキル鎖の導入、(3) 金属錯体の粘土への固定化、を行った。(2) 項目では、当初の目的とは異なるが、合成した錯体が液晶構造の制御材料として機能することが偶然見出されたので、この挙動についても合わせて調査した。

(1) 近赤外線吸収のオンオフを示す金属錯体の開発

図4に示す、一連のルテニウム錯体を合成し、その電気化学測定および分光電気化学測定を行い、酸化還元応答の可逆性と近赤外線吸収発現の有無について調査した。

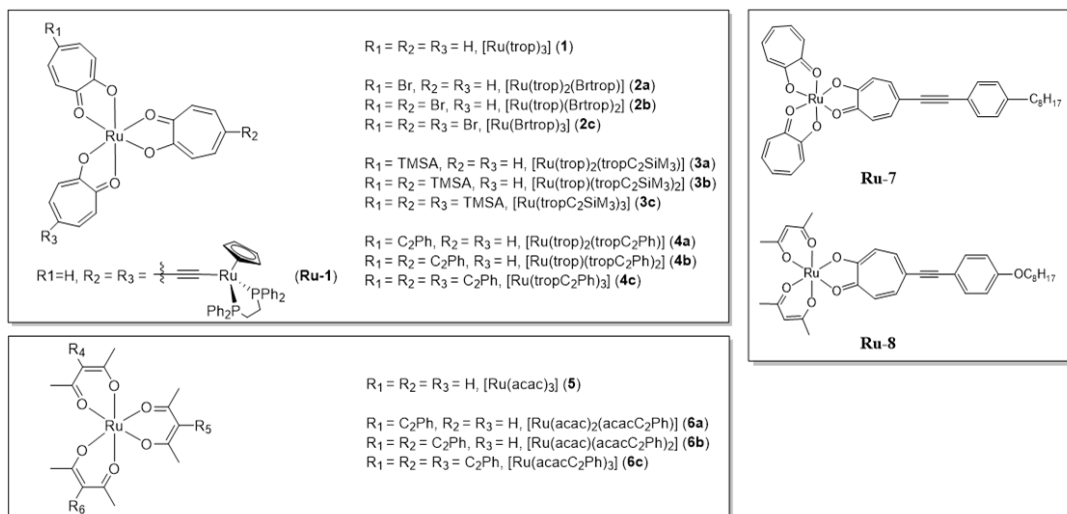


図 4 検討した錯体の一覧

## (2) 錯体へのアルキル鎖の導入

粘土への吸着において規則的配列を促すために、図 4 に示すような長鎖アルキル鎖をもつ 2 種類の金属錯体(Ru-7, Ru-8)を合成した。また、Ru-7, Ru-8 の違いを明らかにするために、 $\Delta\Delta$ 体(エナンチオ体)への光学分割を行った。さらに、当初の目的とは異なるが、Ru-8 に関しては、エナンチオ体が光学的に安定で、ネマチック液晶へ高い溶解度を示すことも分かったため、ネマチック液晶内部におけるらせん構造を制御するドーパントとしての評価も合わせて行った。

## (3) 金属錯体の粘土への固定化

の粘土への吸着を、吸収スペクトル・粉末 X 線回折測定・ATR 測定を用いて調査した。粘土鉱物としてモンモリロナイトを用い、これを水に分散させた。この分散液に、項目(1, 2)で合成した中性金属錯体および[M(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (M=Ni, Ru)などのカチオン性錯体の溶液を滴下した後、遠心分離を行った。生じた沈殿をろ取した後、得られた固体の粉末 X 線および ATR 測定を行い、吸着の有無を判断した。

## 4. 研究成果

### (1) 近赤外線吸収のオンオフを示す金属錯体の開発

まず各種誘導体の骨格となる[Ru(acac)<sub>3</sub>] (1)および[Ru(trop)<sub>3</sub>] (5)について、分光電気化学測定を行った。その結果、錯体 1<sup>+</sup>では近赤外線領域に顕著な吸収は見られなかったが、錯体 5<sup>+</sup>については図 5(a)に示すように、約 800 nm をピークとする吸収が見られた。そこで、この吸収極大をさらに近赤外領域へとシフトさせるべく、-C<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> および -C<sub>2</sub>Ph 基の 5 骨格への導入を行った。また比較のために、1 骨格への -C<sub>2</sub>Ph 基導入も合わせて行った。その結果、-C<sub>2</sub>Ph 基を導入した錯体 4a<sup>+</sup>-4c<sup>+</sup>では、-C<sub>2</sub>Ph 基の数が増えるにつれ、最大吸収波長が顕著にレッドシフトする様子が確認できた(図 5(b))。一方、錯体 6a-6c では、定常状態および電気化学的な酸化体のいずれにおいても、近赤外領域の吸収は見られなかった。

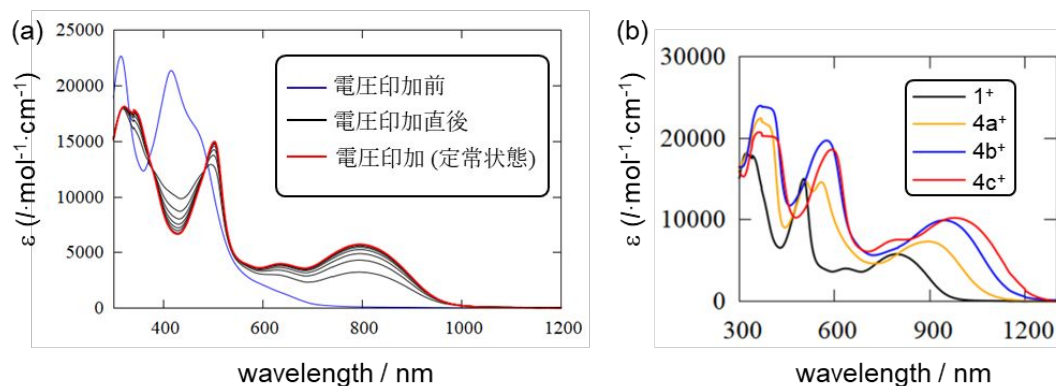


図 5 (a) [Ru(trop)<sub>3</sub>] (1)の分光電気化学測定によるスペクトルの変化。印加電圧は 0.60 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)。 (b) 錯体 1, 4a-4c における分光電気化学測定の比較。

次に、4a-4c の電気化学的な酸化されやすさを調査するため、これらのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。その結果、いずれも約 0.2 V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>)で一電子酸化されることが分かった。一方、2つの酸化還元電位 (Ru(II)/Ru(III)と Ru(III)/Ru(IV))の差である  $\Delta E$

に着目すると、 $-C_2Ph$  基の数、すなわち配位子の  $\pi$  共役系が拡張されるほど、 $\Delta E$  は小さくなった (図 6(a))。一般に、酸化還元が中心金属で起こる場合、 $\Delta E$  の値は配位子の違いに、あまり影響を受けない。すなわち、ルテニウムとトリポロン配位子の軌道のエネルギー準位が近く、HOMO-LUMO ギャップが小さくなっているためであると考えられる。このような酸化還元が中心金属で起きているのか、配位子由来の軌道で起きているのか、明確に区別できない状態はノンイノセントな挙動と呼ばれる。6員環カテコールが non-innocent 配位子であることはよく知られているのに対し (図 6(b))、7員環トリポロンやその誘導体は、一般的には non-innocent 配位子として認識されていない。本研究の結果は、トリポロン配位子の新たな可能性を示すものだと考えている。

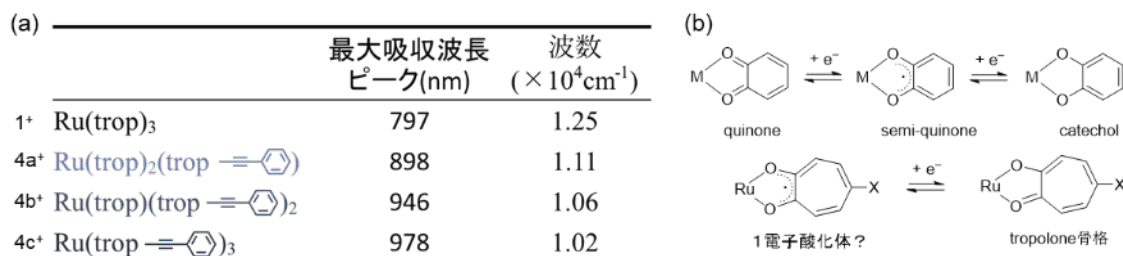


図 6 (a) [Ru(trop)<sub>3</sub>]誘導体の一部における分光電気化学測定結果のまとめ。(b) 考えられる酸化機構

### (2) 錯体へのアルキル鎖の導入と液晶内部のらせん構造制御

錯体 **Ru-7**, **Ru-8** をそれぞれ光学分割したところ、**Ru-7** のエナンチオ体は室温にて徐々にラセミ化したのに対して、**Ru-8** の場合はエナンチオ体 ( $\Delta, \Lambda$  体) が安定に保持されることが分かった。そこで、これらの錯体の 1 つの応用として、ネマチック液晶に対するキラルドーパント (らせん構造制御材料) としての評価を行うこととした。室温でネマチック相を示す市販液晶 (MBBA, 5CB, PPMB) と混合したところ、いずれの場合も 4mol% 程度 (錯体ドーパントとしては高い濃度) でも相溶性が保たれていることを、偏光顕微鏡観察より確認した。次に、この液晶・錯体混合物を種々の濃度で、10 $\mu\text{m}$  のガラスセルに封入し円二色性測定を行った。錯体 **Ru-8** を 1.4 mol% 含む液晶サンプルでは、約 550 nm を境にして正負のシグナルが観測された (図 7(a))。低波長側が液晶中で錯体がらせん配列することにより誘起された CD シグナル、高波長側がらせん構造の 1 周期が可視光波長領域にあるために、可視光を選択的に反射したこと由来するシグナルだと考えている。さらに、圧力刺激依存性も確認できた。すなわち、液体状態まで加熱したサンプルは focal conic と呼ばれる組織が観測され、CD シグナルは顕著に減少する。一方、手で押すなどの刺激を与えると直ちに Grandjean 組織に変化し (図 7(b))、CD シグナルは増大した。この変化は液晶内部で、ミクロならせん構造の集合体の配列変化が可逆的に起きたことに由来しており、正負の CD シグナルの特徴的な制御方法になると考えている。近年になって円偏光の利用が様々な分野で広がっており、左・右円偏光を自在に発生あるいは変換する技術が求められている。しかし、発生する円偏光の向き (右・左) を自在にスイッチングすることは容易ではない。誘起 CD はらせん状に配列した色素由来のシグナルであり、一般に選択反射とは逆方向に生じる。そのため、選択反射と ICD を独立に制御できれば、円偏光の回転方向を制御する方法論になりうると考えている。

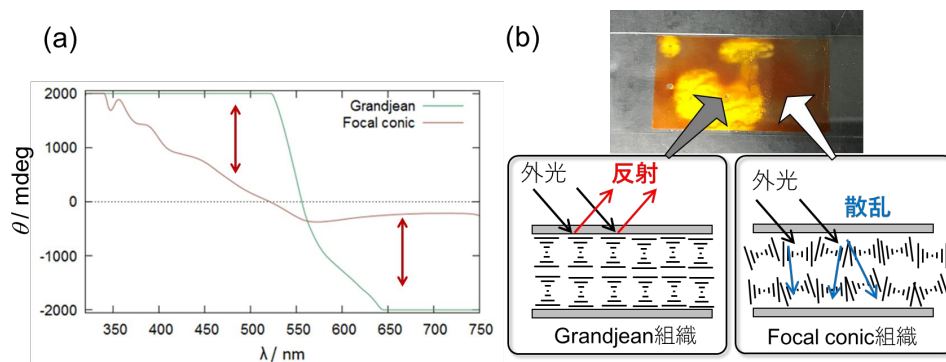


図 7 (a) 5CB/錯体 Ru-8(1.4 mol%)複合体の CD スペクトル, (b) 圧力刺激による組織変化

### (3) 金属錯体の粘土への固定化

すでに、粘土への [Ni(phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>等のカチオン性錯体の吸着が報告されている。筆者らもまず追試を行い、XRD、UV-Vis および IR 測定等により、吸着挙動が追跡できることを確認した。一方、[Ru(acac)<sub>3</sub>]や[Ru(trop)<sub>3</sub>]などの中性錯体の吸着を試みた場合、粘土鉱物の着色は確認された



が、ATR 測定からは吸着が判定出来なかった。そこで次に、中性錯体を系中で酸化させ、カチオン性錯体として吸着させることを試みた。CAN を酸化剤として用いることで、 $[\text{Ru}(\text{acac})_3]^+$  および  $[\text{Ru}(\text{trop})_3]^+$  が粘土に吸着されることを XRD 測定より確認した。なお、吸着した金属錯体は蒸留水や有機溶媒の洗浄程度では剥がれなかったことから、化学吸着であると結論づけた。さらに、配位子を修飾した錯体、特に 6b の酸化体  $6b^+$  の粘土表面への固定化も検討した。層間隔に相当する低角のピークが顕著にシフトしたことから、嵩高い  $6b^+$  であっても吸着されることが確認できた(図 8)。なお、この場合は伸長した配位子が層と平行方向に配向したと考えている。以上、錯体の酸化種を粘土に固定化し、安定化できることが分かった。以上の結果は、錯体を近赤外線の吸収材料として利用するための重要な基礎的知見と考えている。一方で、可逆なスイッチングには至っておらず、引き続き検討を続けたいと考えている。

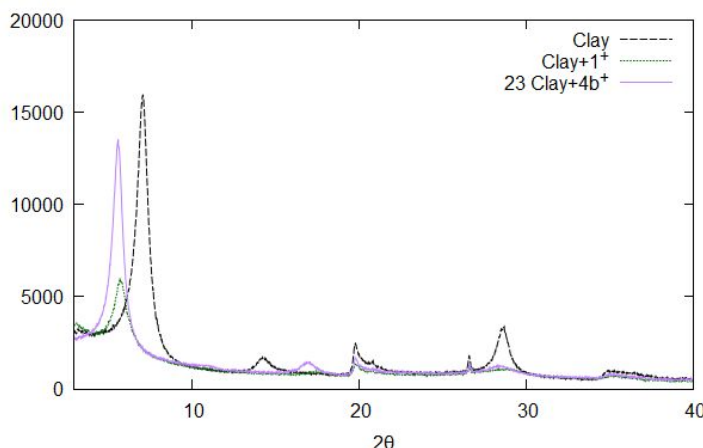


図 8 粘土に錯体 1 および 4b の酸化体を吸着させた場合の XRD パターン

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Comprehensive Understanding of Host- and Guest-Dependent Helix Inversion in Chiral Nematic Liquid Crystals: Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study,

J. Yoshida, S. Tamura, K. Hoshino, H. Yuge, H. Sato, A. Yamazaki, S. Yoneda, G. Watanabe *J. Phys. Chem. B*, **2018**, 122, 10615-10626. 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b07653

Left- and right-circularly polarized light-sensing based on colored and mechano-responsive chiral nematic liquid crystals,

J. Yoshida, S. Tamura, H. Yuge, G. Watanabe, *Soft Matter*, **2018**, 14, 27-30. 査読有, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C7SM01975K>

“Colored” inorganic dopants for inducing liquid crystal chiral nematic and blue phases: monitoring of dopant-host interaction by Raman spectroscopy,

J. Yoshida,\* S. Tamura S. G. Watanabe,\* Y. Kasahara, H. Yuge, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5103-5106. 査読有, DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C7CC01920C>

Long-Range Intramolecular Electronic Communication in a Trinuclear Ruthenium Tropolonate Complex, J. Yoshida, K. Kuwahara, K. Suzuki, H. Yuge, *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 1846–1856. 査読有,

DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02249>

Improvement of Molecular Dynamics Simulation Applied to Nematics Doped with Racemic Metal Complexes, G. Watanabe, A. Yamazaki, J. Yoshida, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2017**, 647, 235-243. 査読有, DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2017.1289602>

Enhancement of the helical twisting power of the ruthenium complex dopant for nematic liquid crystals by the introduction of an achiral bulky unit, J. Yoshida, K. Kuwahara, S. Tamura, H. Yuge, G. Watanabe,\* *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2017, 647, 179-185. 査読有,

DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15421406.2017.1289586>

〔学会発表〕(計 10 件)

トリス(トロポロナト)ルテニウム錯体を用いた錯体全体での d- 共役系の構築, 立山和憲・吉田 純・弓削秀隆, 第 8 回 CSJ フェスタ、タワーホール船堀、2018 年 10 月

The effect of core chirality in the octahedral metallomesogens on the columnar liquid crystal phases (招待講演) 吉田 純、渡辺豪, Conference on Liquid Crystals, ヤストシェンビャ・グラ(ポーランド) 2018 年 9 月

キラルネマチック液晶における逆らせん誘起現象の説明: 金属錯体ドーパントの場合, 吉

田 純、田村秀平、弓削秀隆、山崎茜、渡辺豪、日本液晶学会、岐阜大学（岐阜）、2018年9月

The effect of molecular chirality of octahedral metallomesogens on the columnar liquid crystal phases, Jun Yoshida, Hideyo Watanabe, Kota Suzuki, Hidetaka Yuge, and Go Watanabe

International Liquid Crystal Conference, 京都国際会館（京都）、2018年7月

Columnar liquid crystals formed by tris(chelate) metallomesogens with D, L chirality

吉田 純、渡辺豪、Chirality 2018, Princeton University (アメリカ)、2018年6月

二成分系カラムナー液晶の構築を目指した八面体型イリジウム錯体の合成、渡邊秀代、吉田純、鈴木康太、弓削秀隆、有機結晶シンポジウム（山形大学）、2017年10月

錯体ドーパントが誘起するコレステリック液晶：ラマン散乱測定によるドーパト・ホス間相互作用の考察、吉田 純、田村秀平、渡辺豪、弓削秀隆、日本液晶学会（弘前大学）、2017年9月

八面体型金属錯体が形成するカラムナー液晶：中心金属およびキラリティーの影響、錯体化学討論会（北海道大学）吉田 純、鈴木 康太、渡邊 秀代、弓削 秀隆、2017年9月

Helical induction in nematic liquid crystals by using chiral metal complexes, Jun Yoshida, Go Watanabe, Liquids 2017(スロベニア)、2017年7月

Cholesteric liquid crystals induced by colored chiral metal complexes, Jun Yoshida, Go Watanabe, Chirality 2017 (早稲田大学)、2017年7月

〔図書〕(計1件)

「八面体型金属錯体と液晶の組み合わせで目指す未来材料」

吉田 純, EKISHO (日本液晶学会誌), 2017, 21(4), 339-342.

## 6. 研究組織

### (1) 研究協力者

研究協力者氏名：佐藤 久子

ローマ字氏名：(SATO, Hisako)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。