

## 研究成果報告書

所属機関  
日本大学 文理学部 化学科

職名  
准教授

氏名  
吉田 純

## 研究テーマ

錯体-粘土鉱物の複合化による近赤外吸収材料の開発

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

近赤外線（約0.8～2.5μmの電磁波）を効率よく吸収する材料が、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。近赤外線を効率よく吸収する材料としては、これまで主にナノ粒子・有機色素などが開発されてきた。一方で、「冬は暖かく（近赤外線を吸収しない）、夏は涼しく（近赤外線を吸収）」といった相反する要求も存在する。そのため近赤外線の効率利用には、状況に応じた吸収のオン・オフが欠かせない。本研究では、近赤外線吸収のオン・オフが可能な材料として、酸化還元活性な金属錯体に注目した。これまでに、酸化還元に応じて近赤外線吸収を示す金属錯体が多数報告されている。一方で、課題となるのが、金属錯体の酸化体（あるいは還元体）の安定性である。多くの場合において、生成した酸化体は徐々に元の還元体へと戻る、あるいは徐々に分解する。本研究では、7員環骨格をもつトロポロンを配位子にもつルテニウム錯体の新規開発を行うとともに、酸化還元活性な金属錯体を負の電荷をもつ粘土シートに固定し、金属錯体酸化体の安定性を延ばすこと、さらに錯体の酸化還元に応じた近赤外線吸収のオン・オフを実現することを目指した。

## 2. 研究成果および考察

まずは、錯体単体について、安定に酸化体を生成する構造を調査した。調査した錯体は、 $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 誘導体、 $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{trop})]$ 誘導体、 $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{trop})_2]$ 誘導体、 $[\text{Ru}(\text{trop})_3]$ 誘導体の4種類である（図1）。いずれのルテニウム錯体も酸化剤として硝酸二アンモニウムセリウム(IV) (CAN)を用いた場合に、酸化体がほぼ定量的に生成することを分光学的に確認した。また、 $\text{trop}$ 配位子を多く持つ錯体ほど酸化体の寿命は長くなり、 $[\text{Ru}(\text{trop})_3]$ 誘導体で半減期（酸化体濃度が1/2になるまでの時間。UV-vis測定より算出）は約6時間となった。一方で、有機溶媒への溶解度は減少した。そのため、 $\text{trop}$ に代えて、ヒノキチオール(4-isopropyltropolone, 以下Hhino)を配位子として用いることを試みた。その結果、比較的高い溶解度を示す $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{hino})]$ が、30分程度の酸化体寿命を示すことを確認した。さらに、 $[\text{Ru}(\text{hino})_3]$ の合成を試みた。塩化ルテニウムとHhinoの反応によって、 $[\text{Ru}(\text{hino})_3]$ を得たが、*mer*体と*fac*体の異性体が混在した。そこで、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行ったところ、 $[\text{Ru}(\text{hino})_3]$ の*mer*体、*fac*体をそれぞれ収率50%、5%で得た。*fac*体については、クロロホルム/ヘキサン混合溶媒より結晶が得られたため、単結晶X線構造解析によって*fac*体であることを確認した（図2）。*mer*-、*fac*- $[\text{Ru}(\text{hino})_3]$ における酸化体寿命の違いに興味を持たれるが、本研究では合成までに留まっている。今後、引き続き調査する予定である。

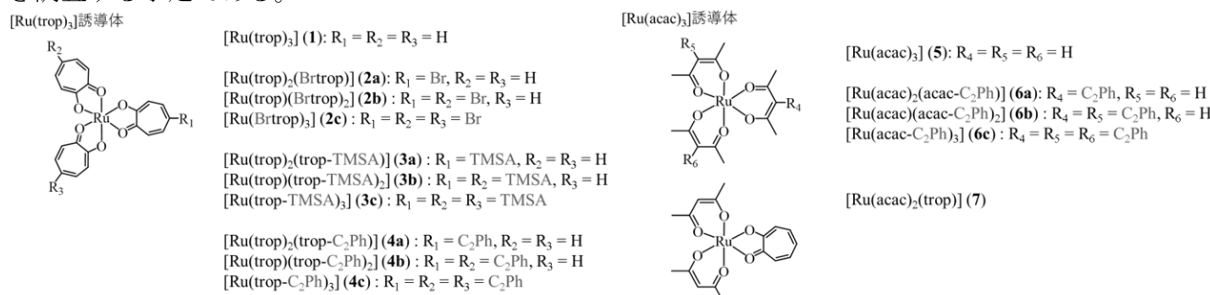


図1 酸化体の寿命を評価した錯体一覧

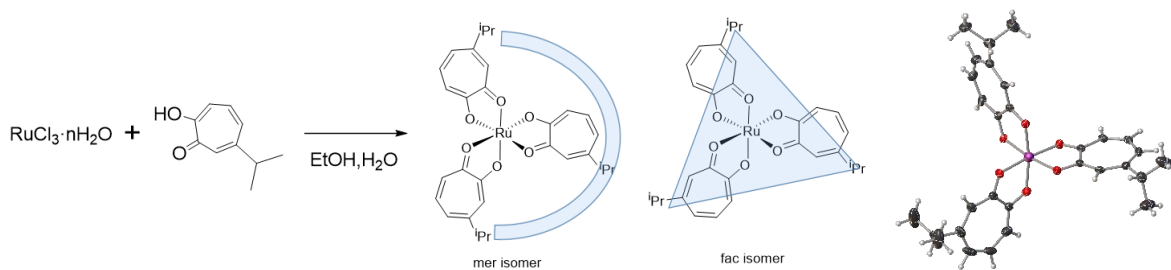


図2 [Ru(hino)<sub>3</sub>]におけるmer, fac異性体

次に、金属錯体の酸化体を粘土鉱物(モンモリロナイト, Na-Mt)に吸着させることで、その安定性の向上を目指した。粘土鉱物は、アニオン性の無機シート間に、ナトリウムイオンやカルシウムイオンなどが挟まれた構造を持つ。また、Na-Mtの陽イオンは容易に他の陽イオンへと交換可能である。そのため、粘土層間に酸化体を取り込まれた場合には、カチオン性の酸化錯体が安定化すると期待した。まずは、一般的な溶液中での吸着条件による、酸化錯体の粘土への吸着を試みた。具体的には、Na-Mtを分散させた水溶液に、あらかじめ酸化剤(CAN)によって酸化された錯体を含むアセトニトリル溶液を滴下する方法を試みた。生じた沈殿をメンブレンフィルターを用いてろ過・分離・風乾した後、吸収スペクトル、粉末X線回折測定、IR-ATR測定、TG測定によって調査した。結果、酸化錯体の吸着量は最大でもNa-Mtのカチオン交換容量の20%程度と見積もられた。この原因として、酸化錯体のアセトニトリル溶液をNa-Mtの水分散液に滴下した際に酸化錯体が分解あるいは中性状態へと戻ったことが考えられた。そこで次に、酸化錯体を含むアセトニトリル溶液を固体のNa-Mtに直接添加する手法を検討した。錯体として[Ru(acac)<sub>2</sub>(hino)]を用いた場合、錯体のみを酸化してラマン測定を行った場合は、錯体由来のピークは1日後には完全に消失し、中性体由来のピークのみが観測された。一方、酸化酸化体と粘土の複合体では、酸化体由来のピークが少なくとも6日間観測された(図3)。以上の結果は、酸化錯体が粘土鉱物への吸着によって安定化できることを示している。

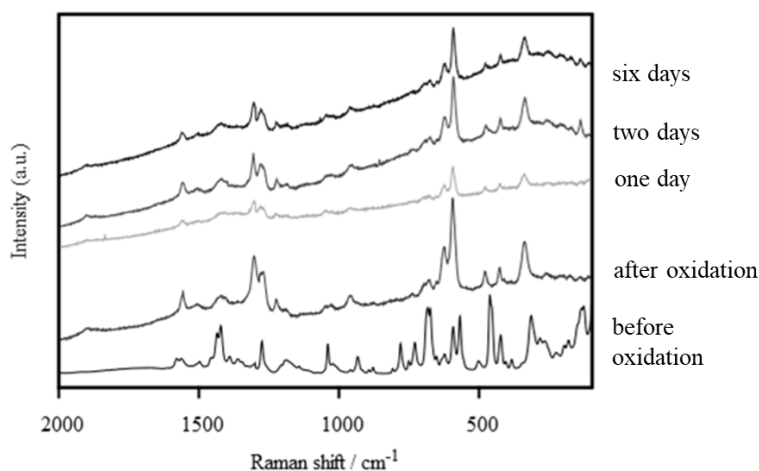


図3 錯体[Ru(acac)<sub>2</sub>(hino)]の単体およびNa-Mt複合体についてのラマンスペクトル。

次に、[Ru(acac)<sub>2</sub>(hino)]の酸化体がNa-Mtとの複合体において、どのように安定化されているかを確認するため、XRD測定を行った(図4)。その結果、複合体ではNa-Mt単体と比べて粘土の層間隔が広がっており、酸化錯体の吸着が支持された。錯体のサイズは約6Åであることも、およそ一致する。また、酸化していない[Ru(acac)<sub>2</sub>(hino)]では吸着が見られなかったことから、酸化されること(カチオン種を生じること)が吸着進行に必要であることも確認できた。一方で、シグナルはブロードであり、均一な吸着でないことも示唆される。また、単純に酸化錯体の量を増やした場合には、回折パターンはほぼ変化しなかった。以上のことから、粘土層間だけでなく、粘土粒子やその表面にも酸化錯体が存在していると考えられる。これらが安定化される機構を現時点で断定することは難しいが、粘土層間の場合と同様に、静電的な相互作用が働いていると考えられる。

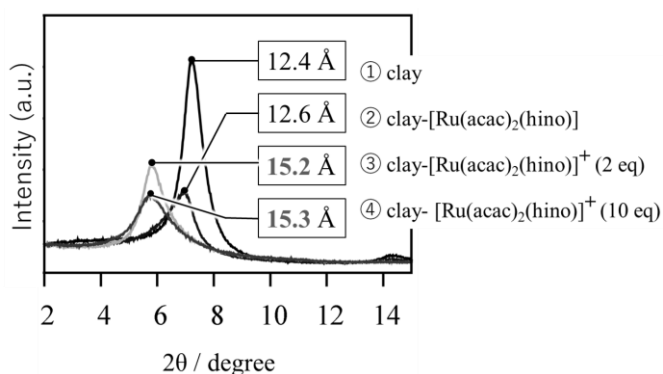


図4 錯体 $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{hino})]^+$ とNa-Mt複合体のXRD測定結果。

### 3. 将来展望

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、酸化錯体と粘土鉱物の複合体を構築した。さらに、Na-Mtとの複合化によって酸化体を安定化できることが確認できた。一方で、当初目指した近赤外線吸収のオン・オフの実現には至っていない。今後行うべき最大の課題は、このオフの実現である。具体的には、より安定性に優れた錯体合成を行いつつ、錯体と粘土鉱物の複合体をITO電極等に塗布し、この修飾電極について電気化学的な酸化還元応答が可能かを今後検討していく予定である。近赤外線吸収のオン・オフが実現できれば、近赤外線の有効利用に繋がると考えられる。

### 4. 研究発表

論文発表

(1) Chiroptical switching behavior of heteroleptic ruthenium complexes bearing acetylacetonato and tropolonato ligands,

J. Yoshida\*, K. Yamazaki, K. Tateyama, H. Yuge, H. Sato,  
*Dalton. Trans.* 2021, 50, 14611-14617.

(2) Stereoselective Enhancement of VCD Signals for Intercalation Compounds of Sodium Montmorillonite and Chiral Metal Complexes,

H. Sato, K. Takimoto, J. Yoshida, A. Yamagishi,  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2021, 94, 1731-1736.

(3) Solid-State Vibrational Circular Dichroism as Applied for Heterogeneous Asymmetric Catalysis: Copper(II) Complexes Immobilized in Montmorillonite,

H. Sato, K. Takimoto, J. Yoshida, Y. Watanabe, A. Yamagishi,  
*Chemistry Letters*, 2021, 50, 896-898.