

# 柔軟かつ階層的な多孔性構造を有するイミン架橋型金属-有機複合ゲルの系統的開発

東北大学金属材料研究所

芳野 遼

## 1. はじめに

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の濃度上昇に起因する環境問題や持続可能なカーボンニュートラル社会の実現という観点から、CO<sub>2</sub> を効率的に捕捉し、産業面で重要な化学物質に変換可能な触媒材料の開発は最も重要な研究対象の1つである。しかし、安定な炭素化合物である CO<sub>2</sub> をより高いエネルギーを有する化学種へ効率的に還元することは困難であるため、より高性能な CO<sub>2</sub> 還元触媒材料開発に関する研究が世界中で行われている。

これまでに申請者は、電子ドナー性を有する水車型ルテニウム二核 (II,II) 錯体 ([Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>]) を基軸とした機能性材料を系統的に開発している<sup>1,2)</sup>。近年 [Ru<sub>2</sub>] の軸位サイト (配位不飽和部位; OMS) は触媒活性な反応場として機能することが明らかになり注目されているが<sup>3,4)</sup>、OMS を反応場として保持した状態で規則的に [Ru<sub>2</sub>] を配列させた多次元格子の開発は合成条件上極めて難しく、報告例は皆無であった。そこで申請者は、有機化学的手法を用いることで酸化還元活性な [Ru<sub>2</sub>] 錯体を共有結合によって架橋し、触媒活性点である OMS が保持された機能性材料の合成手法 (後置的な分子修飾法) を開発した。

具体的に、アルデヒド基 (-CH=O) を有した新規 [Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>] 錯体 ([Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>]-p-CHO) にアミン分子を反応させると、戦略通りイミン架橋型機能性 [Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>] (図 1(a))<sup>5)</sup> や高結晶性の共有結合型錯体格子 ([Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>]-MCOF) の系統的合成に成功し、さらに [Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>]-MCOF の CO<sub>2</sub> 光還元触媒実験を行うと、選択的な CO 生成、かつ極めて高い触媒活性が確認されたため (図 1(b))<sup>6)</sup>、現在までに特異な反応場である [Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>] の OMS を活かした新たな不均一系触媒の開発を達成している。

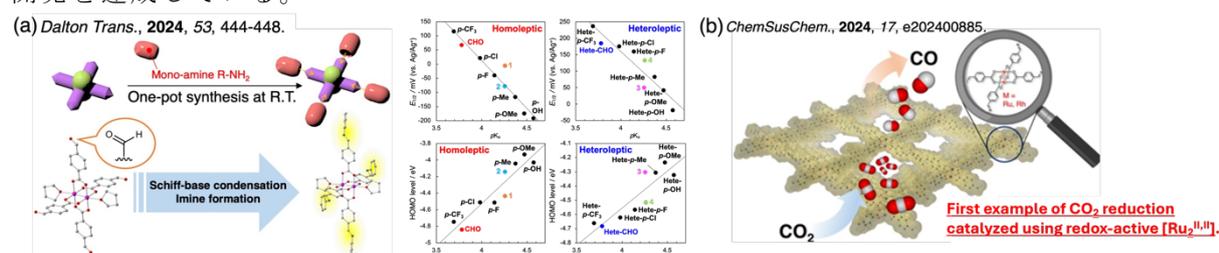


図 1. 後置的な分子修飾法を用いた材料・触媒能開拓 (先行研究)<sup>5,6)</sup>

本研究では、先行研究で確立した後置的な分子修飾法の適応範囲をソフトマテリアルまで拡張し、空間機能と触媒活性サイトが共存した共有結合型アモルファスゲル/エアロゲルの系統的な合成を目的とした (図 2)。従来の結晶性材料では困難であった柔軟かつ階層的な多孔性ネットワークの構築と触媒活性サイトの高密度化を通し、より触媒活な触媒性能を有する不均一系材料の開発に取り組んだ。

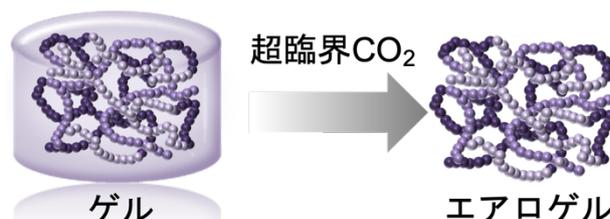


図 2. 本研究で扱う錯体ソフトマテリアルの概要図

## 2. 後置的な分子修飾法を用いた錯体ソフト材料の系統的合成

本研究では、様々な金属イオンや配位子、電子状態を有する  $[M_2]-CHO$  錯体を合成し、トリアミン分子との後置的な分子修飾を行うことで無機-有機ハイブリッド型ゲル ( $[M_2]-gel$ ) を系統的に合成した。

### (a) $[Ru_2^{II,III}]-gel$

$[Ru_2^{II,III}]-p-CHO$  にトリアミン分子 (TABTA) を室温で反応させると、ゲル状の化合物 ( $[Ru_2^{II,III}]-p-gel$ ) の系統的合成に成功した (図 3(a))。  $[Ru_2^{II,III}]-p-gel$  の IR スペクトルではイミン形成を示唆するピーク ( $\nu_{C=N}$ ) が観測されたことから、目的とした共有結合性ゲルの構築が示唆された (図 3(b))。 また、  $[Ru_2^{II,III}]-p-gel$  に対して超臨界  $CO_2$  (SC- $CO_2$ ) 処理を行うと粉末状態のエアロゲル ( $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$ ) が得られた (図 3(c))。 SEM 画像 (図 3(c))、ガス吸着特性から  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  の多孔性構造を確認し、77 K における  $N_2$  吸着等温線 (図 3(d)) から見積もった表面積 ( $S_{BET} = 247 \text{ m}^2/\text{g}$ ) は先行研究の  $[Ru_2^{II,III}]-MCOF$  よりも大きく<sup>6)</sup>、SC- $CO_2$  処理による柔軟かつ階層的な多孔性ネットワークの構築を確認した。 さらに、  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  の電子状態は XPS から調査し、雛形化合物の  $[Ru_2^{II,III}]-p-CHO$  と同様の電子状態であることを確認した (図 3(e))。

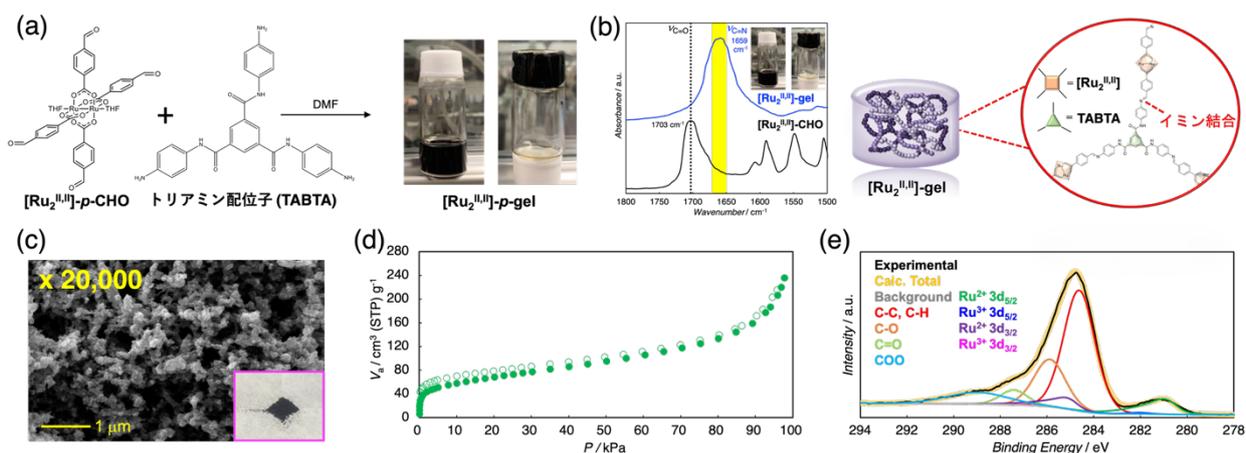


図 3(a). 後置的な分子修飾法を用いた  $[Ru_2^{II,III}]-p-gel$  の合成、(b)  $[Ru_2^{II,III}]-p-gel$  の IR スペクトル、(c)  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  の SEM 画像、(d)  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  の 77 K における  $N_2$  吸着等温線、(e)  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  の XPS

上記から  $[Ru_2^{II,III}]-p-gel/agel$  の同定を行ったため、  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  の触媒活性評価を行った。 具体的に、NMP 溶液・  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  ・ BIH ・ TFE、および  $[Ir(ppy)_3]$  を加えた不均一系条件で  $CO_2$  の光還元実験を行うと、  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  は  $CO$  を主な活性種として機能する  $CO_2$  還元触媒として機能することを見出し、さらに先行研究で報告したよりも優れた構造耐久性を有していることが明らかになった (図 4)。

現在は論文投稿を見据えた触媒条件の最適化、 $^{13}CO_2$  を用いた同位体実験、コントロール実験などから  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  の詳細な触媒能評価を行っている。 これらの成果を取りまとめ、2025 年前期までに論文投稿を行う予定である。

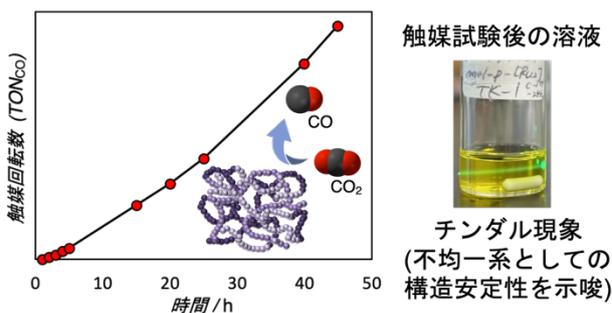


図 4.  $[Ru_2^{II,III}]-p-agel$  の触媒能評価実験

本研究で用いている後置的な分子修飾法の特徴の 1 つは構造多様性であり、現在までに  $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-}m\text{-CHO}$  を用いたゲル ( $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-}m\text{-gel}$ ) 合成にも成功している (図 5)。今後は  $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-}p\text{-gel}$  と同様に  $\text{SC-CO}_2$  処理によるエアロゲル化、多孔性構造と電子状態を調査し、架橋構造の差による触媒能の変化が見出せるかについて詳細に検討する。

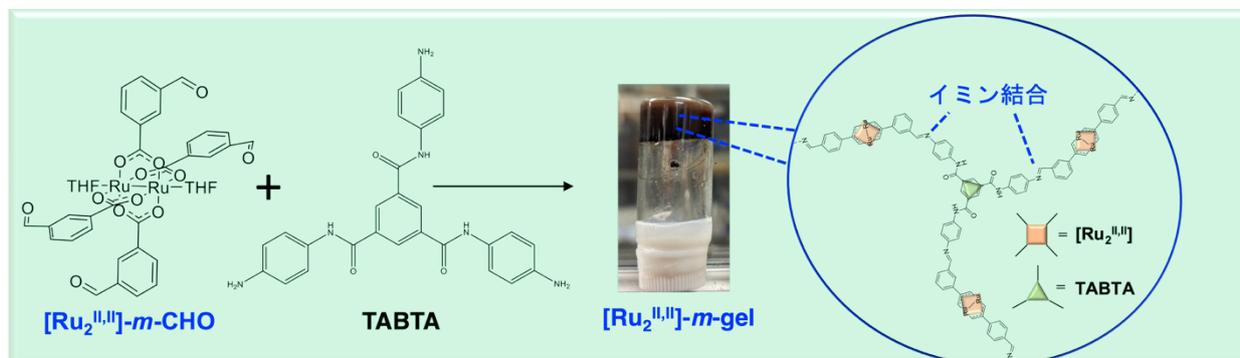


図 5. 後置的な分子修飾法を用いた  $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-}m\text{-gel}$  の合成

### (b) $[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]\text{-gel}$

$[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-gel/}a\text{gel}$  で得られた知見を土台とすることで、本研究では  $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-}p\text{-CHO}$  を用いたゲル ( $[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]\text{-gel}$ ) の合成にも成功した (図 6(a))。興味深いことに、 $[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]\text{-CHO}$  と TABTA 配位子を用いたイミン化形成速度は  $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-CHO}$  の場合よりも遅く、添加した TABTA の量によって能動的イミン架橋 (欠損部位) の割合を能動的に制御できることが分かった ((図 6(a) の ①-③ に対応)。具体的に、IR スペクトルでは全てのサンプルで  $\nu_{\text{C=N}}$  モードが観測されたが、同時に雛形錯体である  $[\text{Rh}_2^{\text{II,II}}]\text{-CHO}$  に由来する  $\nu_{\text{C=N}}$  モードも確認できたことから、明確に未反応部分 (欠損) が存在することが示唆された。

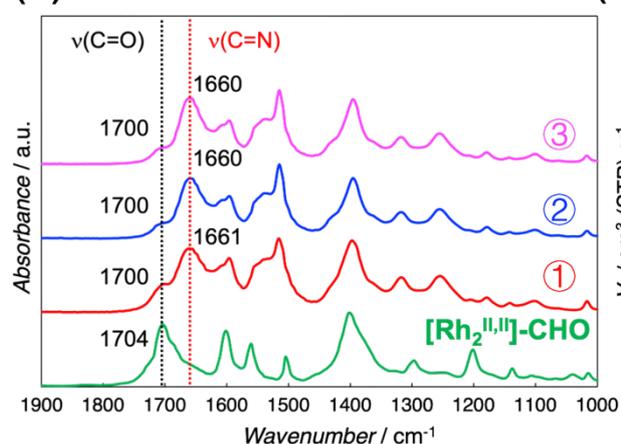
(a)



(b)



(c) ← TABTA の量 →



(d)

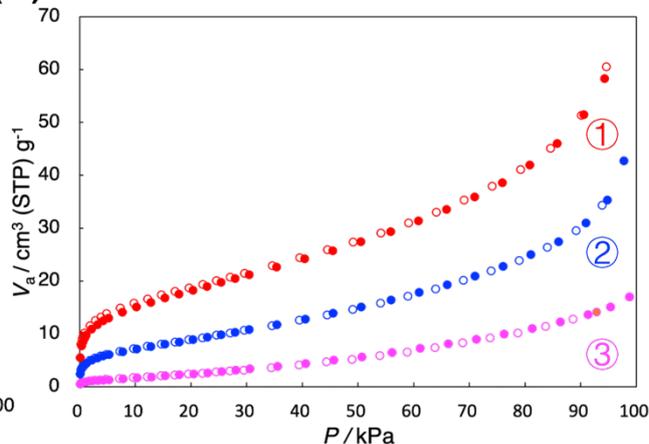


図 6(a). 後置的な分子修飾法を用いた  $[\text{Rh}_2^{\text{II,III}}]\text{-gel}$  の合成、(b)  $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]\text{-agel}$  画像、(c)  $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]\text{-agel}$  の IR スペクトル、(d)  $[\text{Rh}_2^{\text{II,III}}]\text{-agel}$  の 77 K における  $\text{N}_2$  吸着等温線

$[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]\text{-gel}$  と同様の条件で  $\text{SC-CO}_2$  処理を行うことで、 $[\text{Rh}_2^{\text{II,III}}]\text{-agel}$  が得られた。77 K における  $\text{N}_2$  吸着等温線 (図 6(d)) では  $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]\text{-agel}$  と類似した吸着挙動が観測されたが、吸着量は TABTA の添加量に大きく依存することが明らかになった。この結果は柔軟かつ階層的な多孔性構造が架橋配位子の比率で戦略的に制御可能であることを示しており、触媒能にどのような影響を与えるかを今後詳細に調査していく予定である。すでに  $[\text{Rh}_2^{\text{II,III}}]\text{-agel}$  が可視光駆動の水分解触媒として機能する予備知見が得られているため、今後は TABTA の量を制御した  $[\text{Rh}_2^{\text{II,III}}]\text{-agel}$  の欠損割合と触媒能の相関関係を電気化学・分光測定等を通して明らかにしていく。これらの成果を取りまとめ、2025 年後期までに論文投稿を行う予定である。

### 3. 今後の化合物・機能展開

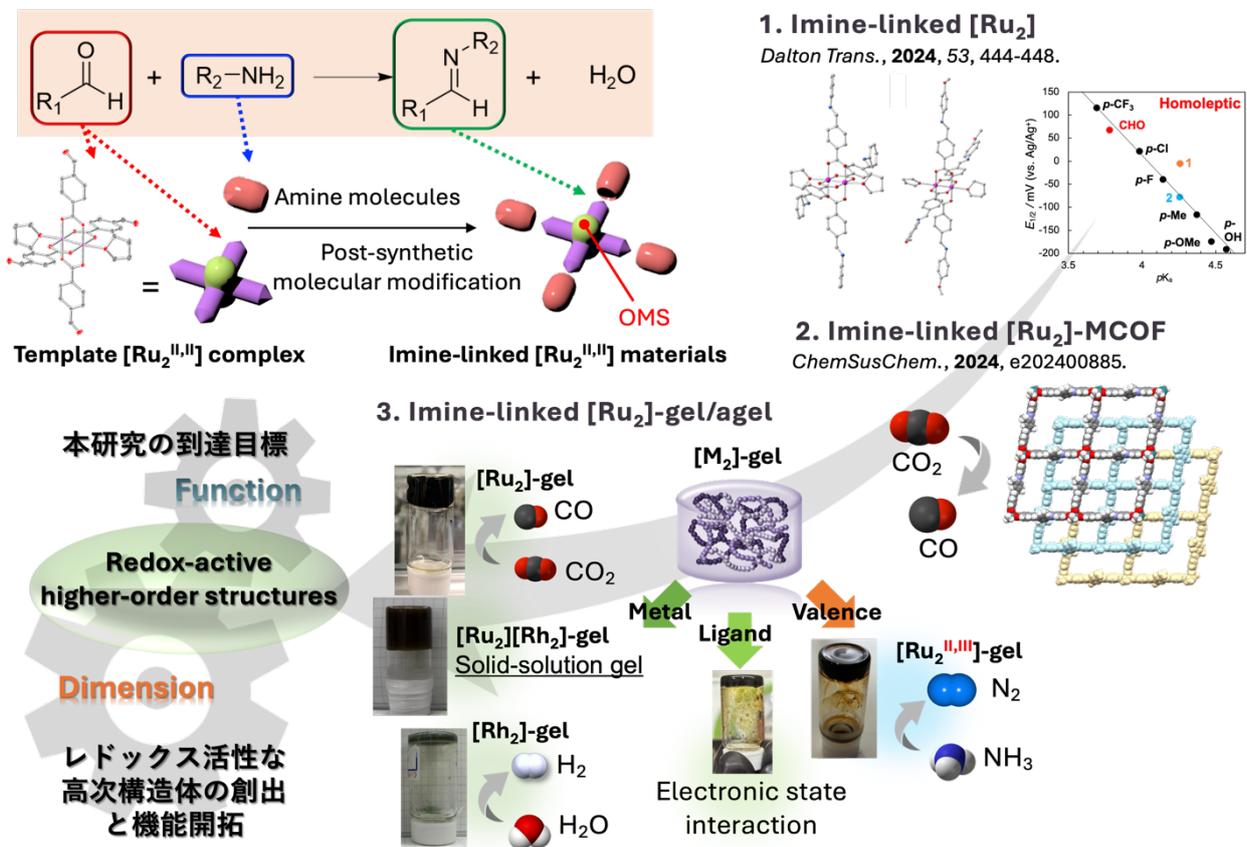


図 7. 本研究で系統的な開発に成功した  $[\text{M}_2]\text{-gel}$ 、および今後の研究展開の概要図

本研究では、酸化還元活性な  $[\text{M}_2^{\text{II,III}}]\text{-CHO}$  錯体に対してトリアミン分子との後置的な分子修飾を行うことで、多種多様な無機-有機ハイブリッド型ゲル ( $[\text{M}_2]\text{-gel}$ ) を系統的に合成した。前項 (a), (b) で報告した結果は本申請課題の主体となる研究成果であるが、想定以上の成果として、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]$ ,  $[\text{Rh}_2^{\text{II,III}}]$  を用いたハイエントロピー型無機-有機ハイブリッドゲル固溶体 ( $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}][\text{Rh}_2^{\text{II,III}}]\text{-gel}$ )、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]$  を用いた混合原子価ゲル ( $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]\text{-gel}$ ) など、金属種、電子状態、配位子など構造修飾性に富んだ材料展開にも至った(図 7)。

本研究で見出した知見を基盤とすることで、今後は二酸化炭素還元、水の可視光分解、アンモニア酸化反応など多彩な触媒反応開拓に挑戦し、レドックス活性な高次構造体の設計指針の確立、および機能開拓に取り組む。

## 4. まとめ

本研究では酸化還元活性な機能性錯体を用いた後置修飾法を用いることで、空間機能と触媒機能が高度に連動した多機能性触媒材料の開発に成功した。本研究で確立したソフトマテリアルの合成手法を駆使することで、将来的には金属ナノ粒子を複合化させたハイエントロピー型ゲルの合成にも取り組み、次世代のエネルギー・環境問題に貢献にする革新的機能性材料の開拓を目指す。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人 天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。また、本研究で構築した特殊雰囲気下物性測定系は多種多様な材料の機能評価に応用可能であり、想定以上の研究成果が得られました。<sup>7)</sup>重ねて謝意を示します。

## 参考文献

- 1) H. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 2929-2955.
- 2) W. Kosaka, Y. Watanabe, T. Kitayama, C. Itoh, H. Miyasaka, *Dalton Trans.*, **2025**, *54*, 1838-1849.
- 3) T. Miyazawa, T. Suzuki, Y. Kumagai, K. Takizawa, T. Kikuchi, S. Kato, A. Onoda, T. Hayashi, Y. Kamei, F. Kamiyama, M. Anada, M. Kojima, T. Yoshino, S. Matsunaga, *Nat. Catal.*, **2020**, *3*, 851–858.
- 4) M. J. Trenerry, C. M. Wallen, T. R. Brown, S. V. Park, J. F. Berry, *Nat. Chem.*, **2021**, *13*, 1221–1227.
- 5) C. Itoh, H. Yoshino, T. Kitayama, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 444-448.
- 6) C. Itoh, M. Kitada, M. Kondo, S. Masaoka, H. Yoshino, W. Kosaka, Y. Ootani, J. Matsuda, M. Kubo, T. J. Konno, H. Miyasaka, *ChemSusChem*, **2024**, *17*, e202400885.
- 7) H. Yoshino, M. Saigo, T. Ehara, K. Miyata, K. Onda, J. Pirillo, Y. Hijikata, S. Takaishi, W. Kosaka, K. Otake, S. Kitagawa, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*, e202413830 (selected as a VIP).