



磁性ユニットを触媒へ

東北大学 金属材料研究所 芳野遼

東北大学の芳野と申します。この度は執筆の機会をいただき御礼申し上げます。これまでの研究背景を踏まえ、最近の研究成果をご紹介します。

私は九州大学大場研で多孔性金属錯体 (MOF/PCP) を用いた吸着・磁性に関する研究を行ってまいりました。学位取得後は海外でポスドクをする予定でしたが、COVID-19の影響で渡航できる目処が立たず困っている中でご縁をいただき、現在は東北大学金属材料研究所 (宮坂研) で助教をしております。着任時、宮坂先生にはこれまで研究室で誰もやっていない研究をなささいという言葉いただき、学生時代から興味があった発光特性を有する刺激応答 MOF に関する研究を開始しました^[1]。同時に、宮坂研で膨大な知見を蓄積しているドナー・アクセプター MOF (D/A-MOF)^[2] の構築素子である水車型ルテニウム二核 (II,II) 錯体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$) を基盤とした触媒材料への展開も重要なミッションとして始動し、当時 M1 だった学生さん (2025 年 1 月現在は D2) と共に日々刺激に満ち溢れた (溢れ過ぎた) 環境で研究を行っています。

$[\text{Ru}_2]$ は $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ ($S = 1$) と $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+$ ($S = 3/2$) 間の可逆な酸化還元を示す常磁性錯体であり、近年では $[\text{Ru}_2]$ の配位不飽和部位 (OMS) が触媒活性サイトとして機能することが報告されています^[3]。 $[\text{Ru}_2]$ は魅力的な電子物性を示す一方で、一般的に $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ の合成には前駆体合成・精製・嫌気下条件での環流・精製・結晶化などの複数の過程が必要であり、材料に応じた条件最適化も含め煩雑な合成プロセスを要していました。そこで本研究では、アルデヒド基 ($-\text{CH}=\text{O}$) を有した雛形 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ 錯体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-CHO}$) に様々なアミン分子を反応させる「後置的な分子修飾法」を着想し、温和かつ簡便なワンポット合成により $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ が共有結合で架橋された多機能性

材料の系統的開発・機能開拓に取り組んでいます。

これまでの研究成果として、まず $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-CHO}$ に対して様々なモノアミン分子を反応させるとイミン架橋型 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ の系統的合成・電気化学特性の制御に成功し、本研究コンセプトである「後置的な分子修飾法」の実証に至りました^[4]。次に $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-CHO}$ とジアミン分子の複合化を試みたところ、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ の OMS が保持された共有結合性金属-有機構造体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-MCOF}$) の合成に成功しました。化合物の同定後に正岡教授 (大阪大学)、近藤教授 (東京科学大学) のご支援のもと CO_2 の光還元実験を行うと、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-MCOF}$ は選択的に高い CO 生成 (96 %) を示すことが分かり、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ を用いた CO_2 還元反応を初めて報告しました^[5]。

$[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ を用いた触媒材料研究を進めていく中で、筆者は全く別の研究をきっかけにアモルファス材料が示す特異な機能性に興味を抱くようになりました。そこで、結晶性格子にのみに焦点を当ててではなく、柔軟かつ階層的な多孔性構造を有するソフトマテリアルに $[\text{Ru}_2]$ を組み込むと吸着機能・触媒特性はどうなるのか? という考えのもと、現在は後置的な分子修飾法を用いたアモルファスゲル/エアロゲルの開発、および触媒機能開拓に取り組んでいます。学生さんの膨大な実験量によってこれまでに様々な金属種・細孔サイズ・電子状態の異なるゲル/エアロゲルの合成に成功しており、今後はさらに高いモチベーションでこれらの機能発現に取り組んでいく所存です。

・参考文献

- [1] H. Yoshino, H. Miyasaka *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202413830.
- [2] H. Miyasaka *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, *94*, 2929.
- [3] J. F. Berry *et al.*, *Nat. Chem.*, **2021**, *13*, 1221.
- [4] C. Itoh, H. Yoshino, H. Miyasaka *et al.*, *Dalton Trans.*, **2024**, *53*, 444.
- [5] C. Itoh, H. Yoshino, H. Miyasaka *et al.*, *ChemSusChem*, **2024**, *17*, e202400885.