

## ● 多孔性材料の細孔拡張—空間の自在設計を目指して

公募 C 班 田部 博康

2020 年度より公募 C 班員として領域に加えて戴き 1 年が過ぎた。感染症拡大の影響を受け、領域内研究者の多くに対面での挨拶ができておらず恐縮であるが、オンラインでの全体会議や班会議での議論に加わることができた。貴重な場を用意して下さい先生方、人生初の領域会議で右も左も分からなかった私の発表に対しご助言を下さった先生方に感謝している。

私はこれまで、多孔性材料を利用した固体触媒の開発を進めてきた。多孔性材料であれば、金属錯体（配位高分子）、無機材料（多孔性シリカ）、生体分子（タンパク質結晶）と、有機・無機の垣根を越えて利用している。これらの材料に触媒能を付与する手法として、化学修飾などによる触媒成分の固定化が挙げられる。しかし、細孔内では生成物の吸着による阻害を受けやすい、外来成分の固定化により細孔サイズや比表面積が小さくなる、といった問題が生じる。

これらの問題点は、多孔性材料の細孔を拡張することで解決できる。私の学生時代の研究ターゲットの一つに、多角体とよばれるタンパク質結晶があった。多角体はある種のウイルスの殻であり、感染力を維持するためサブユニットが密にパッキングしているため、多孔性構造を有さない。多角体の多孔性材料としての応用を検討するため、変異導入によりパッキングの維持に不要なアミノ酸をいくつか削除した。変異体の単結晶 X 線構造解析から、元の結晶構造を維持しながらも削除部位に由来する細孔が形成することを確認した<sup>1</sup>。また、変異体結晶は有機分子の吸着材として利用できることを見出した。この研究以後、「多孔性材料の細孔拡張と機能化」に興味を持つこととなった。

革新的光領域には、「表面近傍構造を精密設計した配位高分子—半導体光触媒複合体による可視光応答型水分解」というテーマで参画している。マイクロメソ多孔性構造を有する配位高分子と半導体光触媒を組み合わせた例はいくつか報告されているものの、細孔構造を詳細に調べた上で複合化した例はない<sup>2,3</sup>。

そこで、複合体の調製に先立ち、配位高分子の粒子内外で触媒活性点として機能する金属イオンの分布について詳細に評価することとした。ここでは、水の酸化能を有するプルシアブルー型配位高分子である  $\{[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}_n$  (CoCo) に着目した。

CoCo をシェル、不活性な  $\{[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}_n$  (CuFe) をコアとして、シェルの厚みの異なるコアシェルナノ粒子 CuFe@CoCo を合成した。CuFe@CoCo を、光増感剤である  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4$ 、犠牲的酸化剤である  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  を含む溶液に加えて可視光を照射した。シ

ェルの厚みが 7 nm 以下の場合触媒活性が低下したが、厚みが 7 nm 以上の場合触媒活性はほぼ同じであった。この結果は、粒子の最表面のみならず表面から 7 nm 程度の下層までに分布している  $\text{Co}^{\text{II}}$  イオンが水の酸化反応に関与することを示している<sup>4</sup>。通常、プルシアブルー型錯体の細孔サイズは 5 Å 程度と小さく、外来分子は取り込まれにくい (図 1a)。しかし、

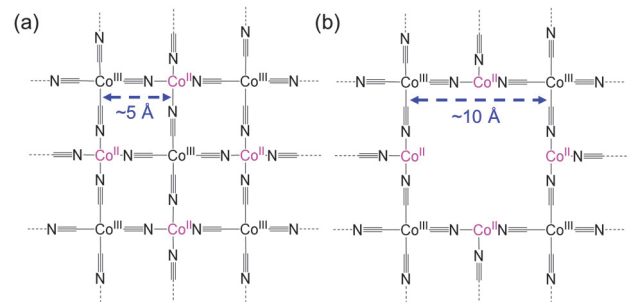


図 1. (a) CoCo のマイクロ孔と (b) 拡張された細孔の構造

CoCo では電荷バランスを保つため  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  の 1/3 が欠損している。欠陥部位周辺では細孔が局所的に約 10 Å に拡張されるとともに、拡張された細孔表面には活性点となる配位不飽和な  $\text{Co}^{\text{II}}$  イオンが露出している。ここに基質や光増感剤がアクセスし、水の酸化反応が粒子内外で効率的に進行すると考えた (図 1b)。

最近では架橋配位子の一部を削除した新規配位高分子の合成法も報告した<sup>5</sup>。現在、この配位高分子が有する拡張された細孔の構造について評価を進めている。また、C 班班長の阿部教授らが開発した硫化物光触媒上での配位高分子「その場」合成法<sup>6</sup>を参考に、配位高分子—半導体光触媒複合体の調製に取り組んでいる。本複合体による可視光応答型水分解はもう少し先になるであろうが、当面の目標を硫化物系での水の光酸化活性の向上に設定し、日々研究に励んでいる。

[1] S. Abe, H. Tabe, H. Ijiri, K. Yamashita, K. Hirata, K. Atsumi, T. Shimoi, M. Akai, H. Mori, S. Kitagawa, T. Ueno, *ACS Nano* **2017**, *11*, 2410.

[2] S. S. Akbari, F. Karadas, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 679.

[3] G. Gundogdu, T. G. U. Ghobadi, S. S. Akbari, E. Ozbay, F. Karadas, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 508.

[4] H. Tabe, A. Kitase, Y. Yamada, *Appl. Catal. B* **2020**, *262*, 118101.

[5] M. Yamane, H. Tabe, M. Kawakami, H. Tanaka, T. Kawamoto, Y. Yamada, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 16000.

[6] T. Shirakawa, M. Higashi, O. Tomita, R. Abe, *Sustainable Energy Fuels* **2017**, *1*, 1065.