



ポリオキソメタレート分子を用いた光二酸化炭素還元

広島大学 定金正洋

ポリオキソメタレートと呼ばれる金属酸化物分子を光による二酸化炭素の還元触媒として用いる研究について紹介します。

ポリオキソメタレートとはタングステン(W)、モリブデン(Mo)などの前周期の遷移金属が形成するオキソ酸が縮合したアニオン性酸化物分子です[1]。合成条件や他に加える元素の種類によって様々な構造を持つ化合物が合成可能です。通常、WやMoの価数は最高価数の6+ですが、構造を保ったまま電子を受けとることが可能です。また、電子を受け取ると分子のアニオン電荷が大きくなりますが、条件によってはプロトンを受け取りアニオン電荷の上昇を抑えます。

骨格構造中のWやMoを他の遷移金属に置換することも可能です。この導入した遷移金属を触媒活性点として使うことが可能で、ポリオキソメタレートの酸化条件下での安定性から酸化触媒としての応用が多く報告されています[1]。人工光合成にとって重要な水の酸化反応に高い活性を示すものも多く報告されています[2]。

Neumannらは、Keggin型のポリオキソメタレートに1つのルテニウム(Ru)を導入した $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ (図1)が CO_2 の光還元反応にも触媒活性を示し、 Et_3N を還元剤として用いるとCOを生成することが可能であることを報告しています[3]。この化合物中のRuに配位した CO_2 がCOに還元される機構が提案されています。

Neumannらは、Keggin型のリンタングステートとレニウム(Re)フェナントロリン錯体とをクラウンエーテルとナトリウム(Na)によって連結した、 $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{M}_3\text{CN})\text{-phenanthroline-crown5-Na-(PW}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{MeCN})$ 化合物(図2)を水素によって還元した化合物が、還元剤としての水素の存在下、 CO_2 をCOに光還元できることを報告しています

[4]。Pobletらは、この反応系においてポリオキソメタレートの光励起が重要であることを示しています[5]。

最近、Suらは、マンガン(Mn)やコバルト(Co)を含むリンモリブデート、 $\text{H}\{[\text{Na}_2\text{K}_4\text{Mn}_4(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\{\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)\}_4[\text{Mn}_6(\text{H}_2\text{O})_4]\}$ や $\text{H}\{[\text{Na}_2\text{CoMn}_3(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\{\text{Mo}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_3(\text{PO}_4)\}_4[\text{Co}_{1.5}\text{Mn}_{4.5}]\}$ が水の中で CO_2 からメタンへ光還元できることを報告しています[6]。

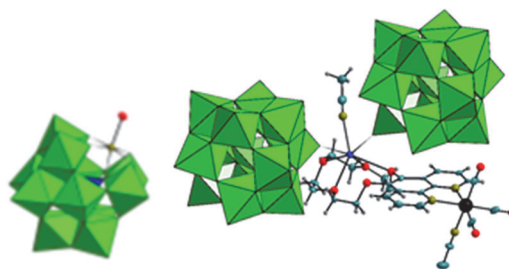


図1. (左) $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ の構造および(右) $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{M}_3\text{CN})\text{byp-crown5-Na-(PW}_{12}\text{O}_{40})_2(\text{MeCN})$ の構造

ポリオキソメタレートを遷移金属への配位子として考えれば、多様な構造、電子およびプロトン授受能など有機配位子と比べて遜色ない可能性が期待できます。

今年度から、日本-イギリス-フランス-中国のポリオキソメタレート研究者が集まり「先進エネルギー材料を指向したポリオキソメタレート科学国際研究拠点(International Network on Polyoxometalate Science for Advanced Functional Energy Materials)」が始まりました。人工光合成材料への展開も進めます。興味のある方は是非ご連絡下さい。

[1] C. L. Hill ed. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1-390.

[2] M. M. Sabi, et. al. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 208-213.

[3] A. M. Khenkin, et. al. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1356-1364.

[4] J. Etdedgui, et. al. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 188-190.

[5] C. Ci, et. al. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6422-6428.

[6] S.-L. Xie, et. al. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 185-190.