



## 水の酸化触媒活性を示すポリオキソメタレート

広島大学 定金正洋

人工光合成研究において水の酸化反応の効率を上げることは最重要課題の1つです。有機金属錯体、金属、金属酸化物など様々な水の酸化触媒が研究されています。私は、ポリオキソメタレート (Polyoxometalate: POM) と呼ばれる分子性のアニオン性の酸化物を用いて水の酸化触媒の研究を行っています。POM を用いた水の酸化触媒開発研究について紹介します。

タングステン(W)などの前周期遷移金属は、POM と呼ばれるアニオン性の酸化物分子を形成します。POM は分子内に様々な他の遷移金属を取り込むことができます。分子であるため溶液中に均一系触媒として使うことも可能ですし、固体として不均一触媒として用いることも可能です。有機錯体と比較すると、酸化により分解してしまう有機物を含んでいないため酸化条件での安定性が高いという特徴があります。また、1つのPOM分子中に複数の遷移金属を取り込むことも容易なので、1つの分子で多数の電子の授受が可能なことも特徴です。

POM が水の酸化触媒として注目を集めるようになったのは、HillらやBonchioらによる4核Ru-POM (図1、左) (*J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5006, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3896.)、およびHillらによる4核コバルト(Co)-POM (図1、右) (*Science*, **2010**, *328*, 342.)が高い水の酸化活性を示すことが報告されてからです。

最初に報告された4核Co-POMは $[\{Co_4(H_2O)_2\}(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ という組成ですが、この分子中のリン(P)をバナジウム(V)に置換(*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9268.)、またはWをモリブデン(Mo)に置換する(*Nature Catal.* **2018**, *1*, 208.)と活性が向上することがHillらやCroninらによって報告されています。POMは構造を保ったまま分子内の元素

を他の元素に置換することが可能ですので、このように元素置換による触媒活性の制御が可能です。

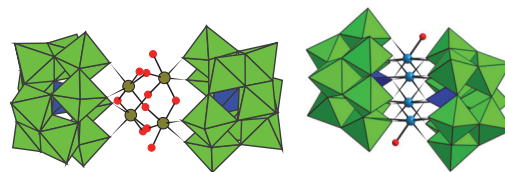


図1. 水の酸化触媒活性を示すPOM (左) Ru (黄色の丸) を4つ含有する化合物と (右) Co (青色の丸) を4つ含有する化合物。緑色の8面体はW-O<sub>6</sub>8面体、赤丸は酸素

POMを構成するW、Mo、Pなどの元素はすでに最高原子価まで酸化されているので更に酸化されて分解することはありませんが、水中で加水分解や脱水縮合することで構造が変わってしまう可能性はあります。4核Co-POMは、用いる反応条件によっては、コバルト酸化物(CoO<sub>x</sub>)を生成し、このCoO<sub>x</sub>が本当の活性種であるとFinkeらは報告しています(*ACS Catal.* **2017**, *7*, 7, **2014**, *4*, 909, **2014**, *4*, 79など)。

Galan-Mascarosらは最近、9つのCoを分子内に含んだ9核Co-POMが高い水の酸化触媒活性をしめすと報告しています(*Nature Chem.* **2018**, *10*, 24.)。このように、POMは分子構造を変えることで分子内に取り込む遷移金属の数を変えることができますので、酸化触媒として有用な化合物です。

加えて、水の酸化触媒活性を持つPOMを水の酸化触媒として組み込んだ光触媒など様々な報告が続いています。

今年の夏に仙台で開催されるICCC2018でもPOMに関するセッションが2つ開催される予定です。その後、東京で8月5日から8日までInternational Symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilitiesが開催されます。世界中の研究者が発表します。太陽光エネルギーを利用する研究以外にも様々な興味深い研究が多いですので、是非ご参加下さい。