



# ヘテロポリ酸イオンの多電子移動反応メカニズム

枝, 和男  
大塚, 利行

---

(Citation)

Review of Polarography, 61(2):77-86

(Issue Date)

2015

(Resource Type)

journal article

(Version)

Version of Record

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90003414>



## 総説

## ヘテロポリ酸イオンの多電子移動反応メカニズム

枝 和男\*, 大塚 利行

## Mechanism of Multi-Electron Transfer Reactions for Heteropolyanions

Kazuo Eda\* and Toshiyuki Osakai

Received July 4, 2015

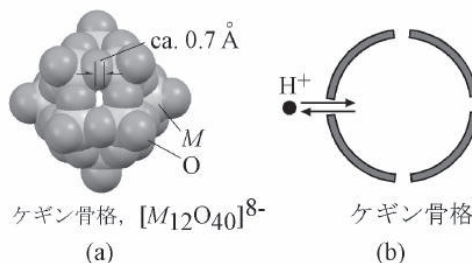
Mechanisms of multi-electron transfer reactions for heteropolyanions have been reviewed. A brief explanation has been given for the recently reported simple and synergistic electron-withdrawing effects of the O atom due to heteroatom species  $XO_4$ , which lead to potential inversion and thus to multi-electron transfer. Perfect simulation of cyclic voltammograms has been shown for Keggin-type polyoxotungstate anions in both neutral and acidified acetonitrile.

## 1. はじめに

ポリ酸は、モリブデンやタングステンなどの前周期遷移金属元素の酸素酸が脱水縮合してできた多核錯体で、強い酸性を示すため溶液中では共役塩基として明確に決まった構造(図1)をもつ陰イオンの形で安定に存在する。ポリ酸イオンは、イソポリ酸とヘテロポリ酸イオンの2種に分類され<sup>\*1</sup>, その組成は、前者が  $[M_mO_y]^{q-}$  (あるいは  $[H_xM_mO_y]^{q-}$ ), 後者が  $[X_xM_mO_y]^{q-}$  ( $x \leq m$ ) の一般式で表すことができる<sup>1)</sup>。組成式中の  $X$  はヘテロ原子,  $M$  はアデンダ原子と呼ばれ, ポリ酸イオンを配位化合物として見た場合,  $X$  は中心原子,  $M$  は配位子と見なすことができる。アデンダ原子となる元素の種類 ( $M = Mo, W, V, Nb$  など) には限りがあるが, 周期表上のほぼすべての族の多様な元素がヘテロ原子となり得るため, ヘテロポリ酸イオンには同形の構造をもつ多様な組成と電荷をもつ類縁体が存在する<sup>1,2)</sup>。また, ヘテロポリ酸イオンには, アデンダ原子と酸素がつくる酸化物骨格によってヘテロ原子が完全に覆われた構造を

持つイオン(ケギン型やドーソン型ヘテロポリ酸イオンなど, 図1参照)が存在し, これらのイオンでは表面構造やイオンサイズを変えることなく組成とイオン電荷を変化させることができる。しかも安定で酸化物骨格を壊すことなく多数の電子を付加すること(還元)ができる。このため, ポリ酸(特に

<sup>\*1</sup> この分類には本質的な意味はないと考えられるようになってきており, 例えば, ケギン型骨格をもつイソポリ酸  $[H_xM_{12}O_{40}]^{q-}$  ( $x = 2, 3$ ) とヘテロポリ酸  $[XM_{12}O_{40}]^{q-}$  ( $X = P, Si$  など)を一括りにすることもできるが, H原子(厳密にはプロトン)は他のヘテロ原子と異なり, イオンの中心に配置され则认为るには無理があり, しかも酸解離平衡によって骨格を壊すことなく脱着できる特異性ももつことから(下図参照)<sup>3)</sup>, 前者を議論の対象から外した経緯もあり<sup>4)</sup>, 本稿ではこの分類により区別した。



(a) ケギン型骨格(空間充填モデル)と  
(b)  $[H_xM_{12}O_{40}]^{q-}$ のプロトン脱着の概念図

神戸大学大学院理学研究科化学専攻  
(〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台  
1-2-1)

Department of Chemistry, Graduate School of  
Science, Kobe University, 1-1 Rokkodai, Nada-  
ku, Kobe 657-8501, Japan.

\*E-mail: eda@kobe-u.ac.jp

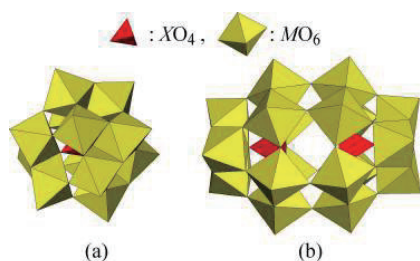


図1 ヘテロポリ酸イオンの構造(多面体モデル): ケギン型  $[XM_{12}O_{40}]^{9-}$  (a), ドーソン型  $[X_2M_{18}O_{62}]^{9-}$ .

ヘテロポリ酸イオンは安定で強い酸性度や酸化力を持ち、ヘテロ原子の種類を変えることにより酸性度や酸化還元電位を制御できるため、様々な反応の触媒などとして有用である。実際にオレフィンの水和(アルコール合成)反応のための酸触媒やメタクリル酸合成のためのメタクロレインなどの酸化触媒として工業的に利用されている<sup>5)</sup>。そして、化石燃料の枯渇の問題に直面した現在においては持続可能なエネルギー社会を実現する技術の開発・確立が急がれるが、そのような技術にはプロトン移動を伴う多電子移動反応( $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$  および  $C + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons CH_4$  など)を触媒する安定な物質の開発が重要であり、ヘテロポリ酸イオンはそのような触媒の有望な候補である。

最近我々は、種々のケギン型タングストヘテロポリ酸イオン(Keggin-W-POM)  $[XW_{12}O_{40}]^{70-82}$ の電子移動反応について詳細に調べ、ヘテロポリ酸イオンにおけるプロトン移動を伴う多電子反応(プロトン共役多電子移動反応)のメカニズムに関する重要な知見を見出すことができた<sup>4,6)</sup>。本稿では、その詳細も含め、ヘテロポリ酸イオンで起こる多電子移動反応について紹介する。

## 2. ヘテロポリ酸イオンの酸化還元挙動

ヘテロポリ酸イオンのほとんどは、最高酸化状態のアデンダ原子やヘテロ原子からなる酸化体であり、アデンダ原子が(まれにヘテロ原子も)付加サイトとなり、多数の電子の付加を受けて還元される。電子が1つ付加されるとヘテロポリ酸イオンの電荷は、負に1だけ大きくなり、それによる静電的な反発の増加のため、さらに電子を付加する反応は

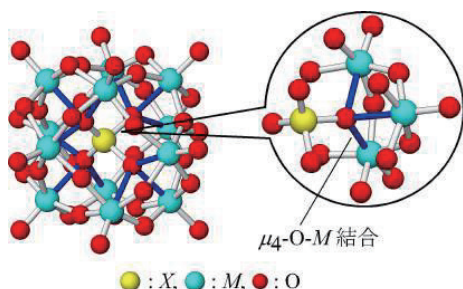
より負側の電位で起こる。このため、ヘテロポリ酸イオンの酸化還元反応は、通常多段の1電子移動反応として起こる。1種類のアデンダ原子でできている場合、付加された電子は、アデンダ原子間を速いホッピングにより移動し、特に常温では、ヘテロポリ酸イオン上で非局在化され、電荷の偏りを生まない。さらに同形の構造をもつ場合、イオンサイズにも違いがないため、電子付加の際の静電反発は均一で、イオン電荷に単純に比例する。その結果、ヘテロポリ酸イオンの標準酸化還元電位はイオンの電荷にほぼ線形に依存する。ただし、イオン電荷が同じでもヘテロ原子の種類が異なると酸化還元電位は若干シフトする。Popeらはこのシフトがオキソ基のtrans位にある、配位子の役割をするヘテロ原子によると考え、その効果を‘trans効果’と呼んだ<sup>7)</sup>。また、ポリ酸イオンの電荷が負に大きくなると溶液中のプロトンを引き付ける力(塩基性)が強くなり、溶液中の水素イオン濃度によっては還元体のプロトン付加(プロトン共役電子移動反応)が起こり、2電子移動反応を起こす<sup>8,9)</sup>。そして、 $[CoMo_{12}O_{40}]^{6-}$ などのように4電子移動反応を起こすものもある<sup>10)</sup>。

## 3. 1電子移動反応

### 3-1. $XO_4$ の電子吸引効果<sup>4)</sup>(trans効果)

多電子反応を議論するためには、その素反応である1電子移動反応の細部を明らかにする必要がある。前述したように1電子移動反応の標準酸化還元電位はイオン電荷にほぼ線形に依存するが、Popeらが呼ぶヘテロ原子のtrans効果によりシフトする。ヘテロ原子の特性(電気陰性度など)やヘテロポリ酸イオンの構造などとの関係の詳細な調査の結果、ヘテロ原子の違いによるこのシフトは図2に示した $\mu_4-O-M$ 結合の距離(厳密にはこの結合の結合原子価s)との間に特に良い相関を示すことが明らかになった<sup>6)</sup>。すなわち、酸無添加アセトニトリル中で測定された各種Keggin-W-POMの第1波の1電子酸化還元波の midpoint 電位  $E_1^{1e}$  を結晶構造データから求められたs値(表1)に対してプロッ

<sup>\*)</sup> 前出の表記では、陰イオンであることを強調するためイオン電荷を  $q^-$  としたが、以後は基準を正にとり  $z$  と表記し、酸化体のそれを  $z_0$  と記す。

図2 ケギン型構造とその中の $\mu_4$ -O-M結合.

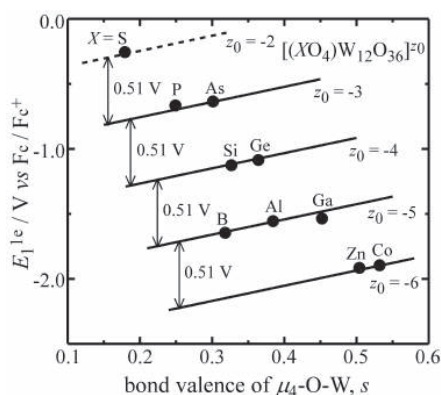
トすると、それらの点は同じイオン電荷を持つものごとに別の直線に載る(図3). そして、それらの直線は同じ傾きを持ち、0.510 V 間隔で並ぶ.  $s$  は $\mu_4$ -O-M 結合距離  $d$  から Brown の式<sup>11)</sup>  $s = \exp[(d_0 - d)/B]$  ( $d_0 = 1.917 \text{ \AA}$ ,  $B = 0.370 \text{ \AA}$ ) により計算され、O と M 原子の結合に使用される結合電子の数を与える. O-M 結合の場合、その電子は M 原子から引き抜かれると考えることができ、 $s$  は M 原子上の電子密度に関係するものと考えられる. したがって、この値が大きくなれば、M 原子上の電子密度が小さくなり、M 原子に電子を付加する際の静電的な反発がその分小さくなり、還元はより正側の電位で起こることになる. 実際に、 $s$  が大きくなれば、酸化還元電位はより正側の値になる(図3). このことから、Pope らが呼ぶ trans 効果は、 $XO_4$  の O 原子の電子吸引効果であると言える. ヘテロ原子によってこの効果に変化するの、主にヘテロ原子のサイズによる $\mu_4$ -O-M 結合距離の変化のためである.

### 3-2. 標準酸化還元電位の定式化<sup>4)</sup>

図3によるとイオン電荷が正側に1増加すると、アセトニトリル中での Keggin-W-POM の第1波の酸化還元電位は0.510 V 正側にシフトする. また、図の直線の傾きから  $s$  が1大きくなると、電位は1.067 V 正側にシフトすることがわかる. さらに酸無添加のアセトニトリル中で測定した各 Keggin-W-POM イオンのサイクリックボルタモグラムの(CV)を各イオンの酸化体をもつ  $s$  による電位のシフト分を補正した電位  $E_{\text{corr}}$  ( $= E - 1.067s$ ) に対してプロットすると、各イオンの酸化還元波は  $X = S$  の第2波を除き<sup>\*3)</sup>、イオン電荷ごとに整然と並ぶ(図4). この

表1. Keggin-W-POM  $[XW_{12}O_{40}]^{z_0}$  の  $s$  値

$X$	$z_0$	$d / \text{\AA}$	$s$
S	-2	2.57	0.172
P	-3	2.45	0.237
As	-3	2.36	0.304
Si	-4	2.33	0.328
Ge	-4	2.29	0.365
B	-5	2.34	0.319
Al	-5	2.27	0.385
Ga	-5	2.23	0.429
Zn	-6	2.17	0.505
Co	-6	2.14	0.543

図3 Keggin-W-POM の  $E_1^{le}$  対  $s$  プロット.  
Adapted with permission from ref 6. Copyright 2010 American Chemical Society.

ことは、ケギン型のヘテロポリ酸イオンがもつ  $s$  値は、還元を受けても変化せず、しかも、第2から第4波の酸化還元電位が(第3波目の還元によるシフトが0.710 Vであることを除いて)第1波と同じイオン電荷と  $s$  への依存性をもつことを示す. したがって、第1から第4波の標準酸化還元電位は共通の式1で表すことができる.

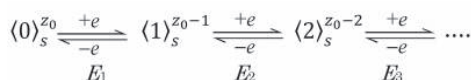
$$E_i^o(z_0, s) = E_i^{**} + 0.510(z_0 - i + 1) + 1.067s, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (1)$$

ここで  $E_i^{**}$  はイオン電荷と  $s$  が共に 0 の仮想

<sup>\*3)</sup>  $X = S$  のイオンの場合、酸化体のイオン電荷が  $z_0 = -2$  と小さく、他のものと同じ 0.1 M  $Bu_4NClO_4$  支持塩では溶解しにくい、ref 6 では 0.1 M  $NaClO_4$  を使用している. このため、 $Na^+$  とのイオン対形成が起こり、第2波の酸化還元電位が正側にずれる.

Keggin-W-POM の第  $i$  波の標準酸化還元電位を表し,  $E_1^{**} = E_2^{**} = 0.577 \text{ V}$ ,  $E_3^{**} = E_4^{**} = 0.377 \text{ V}$ である. この式より求めた標準酸化還元電位を用い, 差分法に基づいてデジタルシミュレーションにより得られた各種 Keggin-W-POM の CV は実測をよく再現し, この式の正しさを証明している (図 5).

### 3-3. 電位式中の係数の物理的意味<sup>4)</sup>



スキーム 1

電位式 1 で記述される酸無添加アセトニトリル中での Keggin-W-POM の酸化還元反応は, 多段 (4 段目までは確認できている) の 1 電子移動反応で, スキーム 1 のように表せる. ここで,  $\langle n \rangle$  ( $n$  は付加された電子の数で,  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) はそれぞれ Keggin-W-POM の 0 電子 (酸化体), 1 電子, 2 電子, 3 電子, 4 電子還元体を示し, 上付きがイオン電荷, 下付きが  $s$  値である. 式中の係数の物理的な意味を理解するためにはこれらの反応を熱力学的に要素分けして議論する必要がある.

まず  $i$  段目の反応の標準酸化還元電位は, ポリ酸イオンへの電子付加反応のギブズエネルギー  $\Delta G_{\text{eg}}^\circ((i-1)_s^{z_0-i+1})$  と, 付加前後のポリ酸イオンの溶媒和ギブズエネルギー  $\Delta G_{\text{solv}}^\circ((i-1)_s^{z_0-i+1})$  および  $\Delta G_{\text{solv}}^\circ(i_s^{z_0-i})$  を用いて, 次式のように表せる.

$$E_i^\circ(z_0, s) = \frac{-1}{F} \left\{ \left( \Delta G_{\text{eg}}^\circ((i-1)_s^{z_0-i+1}) + \Delta G_{\text{solv}}^\circ(i_s^{z_0-i}) - \Delta G_{\text{solv}}^\circ((i-1)_s^{z_0-i+1}) \right) - E_{\text{ref}} \right\}, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (2)$$

( $F$ : ファラデー定数,  $E_{\text{ref}}$ : 参照電極電位)

ここで  $\Delta G_{\text{eg}}^\circ$  は電荷や結合原子価が 0 の仮想 Keggin-W-POM の分子軌道の準位にのみ依存する (電子付加時の静電相互作用には関わらない) 電子付加ギブズエネルギー項  $\Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}}$  と静電相互作用に関わる電子付加ギブズエネルギーのイオン電荷依存項  $\Delta G_{\text{eg}}^{\circ z}$  および  $s$  依存項  $\Delta G_{\text{eg}}^{\circ s}$  の和として次式のように表せる.

$$\Delta G_{\text{eg}}^\circ((i-1)_s^{z_0-i+1}) = \Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}}((i-1)) + \Delta G_{\text{eg}}^{\circ z}((i-1)_s^{z_0-i+1}) + \Delta G_{\text{eg}}^{\circ s}((i-1)_s) \quad (3)$$

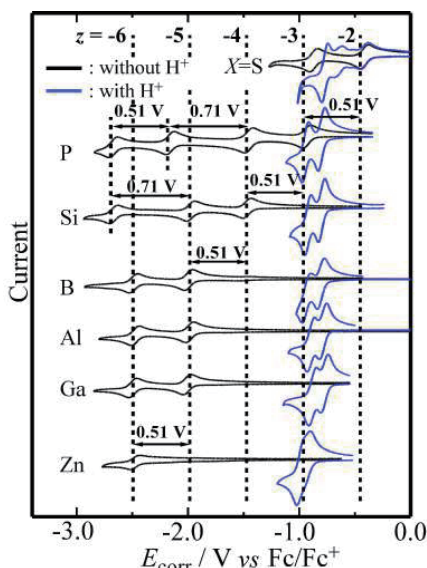


図 4  $E_{\text{corr}}$  を電位軸として描いた Keggin-W-POM の CV 曲線. Adapted with permission from ref 4. Copyright 2015 American Chemical Society.

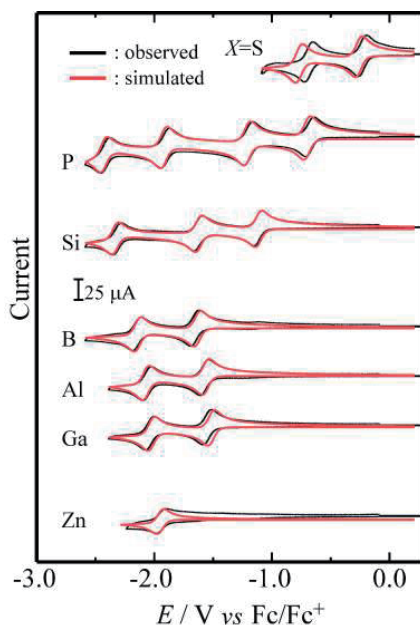


図 5 酸無添加のアセトニトリル中での Keggin-W-POM の CV 曲線. Adapted with permission from ref 4. Copyright 2015 American Chemical Society.

そして後者 2 項は, それぞれ, イオン電荷や  $s$  に線形依存するものとして扱え, 係数を  $C_{\text{eg}}^z$  と  $C_{\text{eg}}^s$  として次のように表せる<sup>\*4</sup>

$$\Delta G_{\text{eg}}^{\circ z} \left( (i-1)^{z_0-i+1} \right) = -C_{\text{eg}}^z \cdot (z_0 - i + 1) \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{eg}}^{\circ s} \left( (i-1)_s \right) = -C_{\text{eg}}^s \cdot s \quad (5)$$

溶媒和ギブズエネルギーについては、球形イオンの単位表面積あたりの水和ギブズエネルギーがイオンの表面電場  $E_{\text{sf}}$  の 2 次関数で表せることが最近示されたので<sup>12)</sup>、この式を有機溶媒に拡張し、表面電場とイオン電荷の関係  $E_{\text{sf}} = ze/4\pi\epsilon_0 r^2$  ( $\epsilon_0$ : 真空の誘電率,  $r$ : イオン半径) を用いて変換することにより、イオン電荷の 2 次関数として次式で表せる。

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} \left( \langle n \rangle^z \right) = -C_{\text{solv}}^{zz} \cdot z^2 - C_{\text{solv}}^{z1} \cdot z - C_{\text{solv}}^{\text{cav}} \quad (6)^{*5}$$

すなわち

$$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ} \left( \langle n \rangle^z \right) = \Delta \bar{G}_{\text{solv}}^{\circ} \left( \langle n \rangle \right) + \Delta G_{\text{solv}}^{\circ z} \left( \langle n \rangle^z \right) \quad (7)^{*5}$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{solv}}^{\circ} \left( \langle n \rangle \right) = -C_{\text{solv}}^{\text{cav}} \quad (8)^{*5}$$

$\Delta G_{\text{solv}}^{\circ z} \left( \langle n \rangle^z \right) = -C_{\text{solv}}^{zz} \cdot z^2 - C_{\text{solv}}^{z1}$  ここで  $\Delta \bar{G}_{\text{solv}}^{\circ} \left( \langle n \rangle \right)$  と  $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ z} \left( \langle n \rangle^z \right)$  は、それぞれ、溶媒和ギブズエネルギーのイオン電荷依存項と非依存項を表す。そして  $C_{\text{solv}}^{\text{cav}}$  はイオン電荷に依存しない溶媒和ギブズエネルギー項を与え、主に溶媒中での空洞形成に関わる。 $C_{\text{solv}}^{z1}$  と  $C_{\text{solv}}^{zz}$  はイオン電荷の 1 次と 2 次に依存する溶媒和ギブズエネルギー項の係数で、それぞれ主にイオン-双極子(クーロン)相互作用とイオン-誘起双極子(分極)相互作用に関わる。以上の式 3~5, 7~9 を用いて式 2 を書き直すと次式となる。

$$E_i^{\circ}(z_0, s) = \frac{-1}{F} \left\{ \left( \Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}} \left( (i-1) \right) - C_{\text{solv}}^{zz} + C_{\text{solv}}^{z1} \right) - \left( C_{\text{eg}}^z - 2C_{\text{solv}}^{zz} \right) (z_0 - i - C_{\text{eg}}^s \cdot s) \right\} - E_{\text{ref}}, \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (10)$$

この式を式 1 と比較すると以下の式 11~16 が得られる。

<sup>\*4</sup> 陰イオンでは  $\Delta G_{\text{eg}}^{\circ z}$  は反発項であるが、 $z$  が正(陽イオン)のときを基準に取り、引力として記述している。 $\Delta G_{\text{eg}}^{\circ s}$  は反発抑制項で実質上引力項である。

<sup>\*5</sup>  $n = i - 1$  or  $i$  で、 $z = z_0 - n$ 。

<sup>\*6</sup> 1, 2 番目の電子は反平行スピンの関係で同じ分子軌道に入り、3 番目の電子から異なる分子軌道に入ることを意味する。後者の準位は真空準位から見て  $E_3^{**} - E_1^{**}$  分エネルギー的に浅い。

$$E_1^{**} = \frac{-1}{F} \left( \Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}} \left( \langle 0 \rangle \right) - C_{\text{solv}}^{zz} + C_{\text{solv}}^{z1} \right) - E_{\text{ref}} = 0.577 \text{ V} \quad (11)$$

$$E_2^{**} = \frac{-1}{F} \left( \Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}} \left( \langle 1 \rangle \right) - C_{\text{solv}}^{zz} + C_{\text{solv}}^{z1} \right) - E_{\text{ref}} = 0.577 \text{ V} \quad (12)$$

$$E_3^{**} = \frac{-1}{F} \left( \Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}} \left( \langle 2 \rangle \right) - C_{\text{solv}}^{zz} + C_{\text{solv}}^{z1} \right) - E_{\text{ref}} = 0.377 \text{ V} \quad (13)$$

$$E_4^{**} = \frac{-1}{F} \left( \Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}} \left( \langle 3 \rangle \right) - C_{\text{solv}}^{zz} + C_{\text{solv}}^{z1} \right) - E_{\text{ref}} = 0.377 \text{ V} \quad (14)$$

$$C_{\text{eg}}^z - 2C_{\text{solv}}^{zz} = 0.510F \quad (15)$$

$$C_{\text{eg}}^s = 1.067F \quad (16)$$

式 11~14 によると、イオン電荷と  $s$  が共に 0 の仮想 Keggin-W-POM の第  $i$  波の標準酸化還元電位  $E_i^{**}$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) は、共通項  $\frac{-1}{F} (-C_{\text{solv}}^{zz} + C_{\text{solv}}^{z1}) - E_{\text{ref}}$  と  $\frac{-1}{F} \Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}} \left( \langle i \rangle \right)$  の和として与えられ、それらの値の比較は、 $i$  番目の電子が入る分子軌道のエネルギー準位 ( $\Delta G_{\text{eg}}^{\circ \text{orb}} \left( \langle i \rangle \right)$ ) の相対的な位置関係を与える。文献<sup>13)</sup>によると、 $T_d$  対称をもつ Keggin-W-POM の LUMO は、12 個の  $d_{xy}$  W 軌道からなる 2 重縮退した対称性適合軌道であるとされるが、式 11~14 の関係と 2 電子還元体が反磁性を示す既知の事実<sup>14)</sup>から<sup>6)</sup>、実際の系では縮退が解けて 0.2 eV のエネルギー差を持つ 2 つの準位に分裂していることが示唆される。また、 $E_2^{**} = E_1^{**}$  で、同じ分子軌道に入る 1 個目と 2 個目の電子のエネルギー準位に差がないことから、on-site の電子反発が小さいことも示唆される。このことは、電子が入る分子軌道が 12 個の  $d_{xy}$  W 軌道に亘って広がっているためと考えられる。そして式 15 は酸化還元電位のイオン電荷に対する線形係数が、電子付加時の静電的反発<sup>\*4</sup> の  $z$  依存係数  $C_{\text{eg}}^z$  と溶媒和における分極相互作用 ( $z^2$  依存) の係数  $C_{\text{solv}}^{zz}$  の 2 倍との差となっていることを示す。また、式 16 から  $s$  依存の線形係数は電子付加時の静電相互作用の  $s$  依存係数  $C_{\text{eg}}^s$  そのものに相当することがわかる。したがって、この係数はヘテロポリ酸の構造やアデンダ原子の種類によって決まる係数で、溶媒には依存しない。

式 1 や式 11~16 の関係式はアセトニトリル中での Keggin-W-POM の標準酸化還元電位に対するものであるが、溶媒やアデンダ原子の種類、さらにはヘテロポリ酸の構造型を

変えてもこれらに類似した式でそれらの標準酸化還元電位は記述できるはずである。それに織り込まれないイオン対形成や特異的溶媒和などによって起こる電位変化はこれらの関係式からのずれとして議論できる。

#### 4. 多電子移動反応

##### 4-1. プロトン共役多電子移動反応

上述したようにイオン電荷が負に大きいヘテロポリ酸イオンは、酸性溶媒中で還元されると還元体がプロトン付加反応を起こし、プロトン共役多電子移動反応を示す(図4)。しかし、還元に共役して起こるプロトン付加は電子付加による電荷変化を相殺するが、それは電位逆転が起こることを意味するものではない。

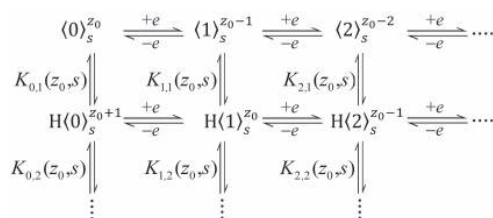
多電子移動反応が起こるためには、2電子目あるいは3電子、4電子目の電子付加が1電子目より正側で起こる電位逆転のための仕組みが必要である。この仕組みを明らかにする上での重要な知見は、酸添加アセトニトリル中で起こる Keggin-W-POM の多電子波の中点電位を Keggin-W-POM の  $s$  値に対してプロットすることにより得られた(図6)<sup>6)</sup>。そのプロットでは第1波と第2波の2電子波の中点電位  $E_1^{p,2e}$  と  $E_2^{p,2e}$  のプロット点がそれぞれ別の直線に載る。このことは、多電子波の酸化還元電位も  $s$  に線形依存することを示す。そして、第1波と第2波の電位のプロット点が載る直線の傾きが異なることから、酸化還元の際に付加される電子やプロトンの

数などによって  $s$  に対する寄与が変化することも示唆される。さらに、この2本の直線が交差する領域付近に4電子波の中点電位  $E_1^{p,4e}$  のプロット点が認められることから、4電子移動反応は2電子移動反応をもたらすメカニズムの延長として起こることが示唆される。

なお、図6を見る限り、多電子波の酸化還元電位と Keggin-W-POM のイオン電荷との間には明確な関係は見出せない。Keggin-W-POM の還元体のイオン電荷に関する情報は、酸添加アセトニトリル中で測定した各 Keggin-W-POM イオンの CV を3-2節で行ったと同様に  $E_{\text{corr}} (= E - 1.067s)$  に対してプロットすることにより得られた(図4)。図中 Keggin-W-POM の多電子波は、いずれも、イオン電荷-3の Keggin-W-POM が第1波の1電子波を示す電位領域付近に現れる。このことは、Keggin-W-POM が還元されイオン電荷が-3より負に大きくなると、プロトン付加反応を起こし、-3のイオン電荷を維持するよう振舞うことを意味する。したがって、図6では、多電子波を示す Keggin-W-POM が酸化体のイオン電荷  $z_0$  にかかわらず、すべて同じイオン電荷(-3)をもち、その電荷で規制を受けるため、見かけ上、多電子波の酸化還元電位がイオン電荷と無関係に見えるのである。

結局、多電子波の酸化還元電位もイオン電荷に依存し、多電子移動反応をもたらす電位逆転には、 $XO_4$  の O 原子の電子吸引効果に関わる  $s$  値とポリ酸イオンに付加される電子やプロトンが関係すると言える。

##### 4-2. プロトン共役多電子移動反応のメカニズム<sup>4)</sup>



スキーム2

図6 Keggin-W-POM の  $E_i^{p,ne}$  対  $s$  プロット  
Adapted with permission from ref 6. Copyright 2010 American Chemical Society.

$$E = {}^eE_i^{\text{p}^\circ}(z_0, s) + \frac{RT}{F} \ln \frac{[i-1]_s^{z_0-i+1} + [H(i-1)]_s^{z_0-i+2} + \dots}{[i]_s^{z_0-i} + [H(i)]_s^{z_0-i+1} + [H_2(i)]_s^{z_0-i+2} + \dots} \quad (17)$$

$${}^eE_i^{\text{p}^\circ}(z_0, s) = E_i^\circ(z_0, s) + \frac{RT}{F} \ln \frac{1 + K_{i,1}(z_0, s)[H^+] + K_{i,1}(z_0, s)K_{i,2}(z_0, s)[H^+]^2 + \dots}{1 + K_{i-1,1}(z_0, s)[H^+] + K_{i-1,1}(z_0, s)K_{i-1,2}(z_0, s)[H^+]^2 + \dots} \quad (18)^{*9}$$

$$-RT \ln K_{n,m}(z_0, s) = \Delta G_p^\circ(H_m \langle n \rangle_s^{z_0-n+m}) + \Delta G_{\text{solv}}^\circ(H_m \langle n \rangle_s^{z_0-n+m}) - \Delta G_{\text{solv}}^\circ(H_{m-1} \langle n \rangle_s^{z_0-n+m-1}) - \Delta G_{\text{solv}}^\circ(H^+) \quad (19)$$

(プロトン付加反応と共役する) 1 電子移動反応の酸化還元電位  ${}^eE_i^{\text{p}^\circ}$ <sup>\*7</sup> (2 電子反応なら  $i=1, 2$  あるいは  $i=3, 4$ ) によって決まる (スキーム 2). 電子移動過程が十分速い ‘可逆系’ での電極電位  $E$  は, 電極表面近傍のすべての酸化還元種の平衡濃度によって式 17 のように表せる. 式中の素反応の酸化還元電位はプロトン付加を起こしていない種の 1 電子移動反応の標準酸化還元電位  $E_i^\circ$ <sup>\*8</sup>, 水素イオン濃度, 関わるすべての種のプロトン付加反応定数  $K_{n,m}$  によって表せる (式 18). この標準酸化還元電位は式 1 により与えられるので, 一般的な CV のデジタルシミュレーションのようにプロトン付加反応定数をパラメータとして式 17, 18 を用いて計算された CV を実測に合やすフィッティングを行えば, 平衡定数や拡散係数 (非可逆系の場合は速度定数も) を得ることはできる. しかし, プロトン共役多電子移動反応における電位逆転のメカニズムを直接議論するためには, プロトン付加反応についても上で述べたのと同様の要素に分けた議論が必要である.

プロトン付加反応定数は気相でのプロトン付加反応のギブズエネルギーと付加前後の関連する種の溶媒和ギブズエネルギーによって式 19 のように表せる. この時の溶媒和ギブズエネルギーも基本的には酸無添加の条件に関して記述されたものとほぼ同じであるが, プロトン付加した表面と裸の表面の溶媒和には差があるはずで, これはイオン

電荷に依存しない項を

$$\Delta \bar{G}_{\text{solv}}^\circ(H_m \langle n \rangle) = -C_{\text{solv}}^{\text{cav}} - C_{\text{solv}}^{\text{p}} \cdot m \quad (20)$$

とすることによって織り込める (式 8 参照,  $m$  は付加されたプロトンの数である). 他方, プロトン付加反応については, 電子付加と同じ 1 価の荷電粒子の付加反応と見なすことができ, そのギブズエネルギー  $\Delta G_p^\circ$  は電子付加反応と同様に  $\Delta G_p^\circ = \Delta \bar{G}_p^\circ + \Delta G_p^{\circ z} + \Delta G_p^{\circ s}$  として表せる (式 3 参照). そして, イオン電荷に依存する項  $\Delta G_p^{\circ z}$  は該当するプロトンが付加する前のイオン電荷に対するものとして式 4 と同様に次式のように表せる.

$$\Delta G_p^{\circ z}(H_m \langle n \rangle_s^{z_0-n+m}) = C_p^z \cdot (z_0 - n + m - 1) \quad (21)$$

一方, イオン電荷や  $s$  に依存しない項  $\Delta \bar{G}_p^\circ$  は溶媒和のようにプロトンが付加することを考え, プロトン付加した表面と裸の表面での差を織り込み,  $m-1$  個のプロトンが既に付加したものに對するプロトン付加として式 19 と同様に以下のように表せる.

$$\Delta \bar{G}_p^\circ(H_m \langle n \rangle) = -\bar{C}_p^{\text{bs}} - C_p^{\text{p}} \cdot (m-1) \quad (22)$$

そして,  $s$  依存項  $\Delta G_p^{\circ s}$  は, 図 6 の 2 本の直線の傾きに関わる項で, 4-1 節で述べたようにポリ酸イオンに付加される電子やプロトンの数に関係するものである. それらを表現する様々な式の検討により, 次式が実際の CV を再現するのに最適な結果を与えることが明らかになった.

$$\Delta G_p^{\circ s}(H_m \langle n \rangle_s) = -C_p^s \cdot m \cdot s \cdot n \quad (23)$$

式 9<sup>\*10</sup>, 20~23 を式 19 に代入して  $K_{n,m}$  を求め, デジタルシミュレーションを行ったが, 多くの未知の係数が含まれるため, その数を

<sup>\*7</sup>  ${}^eE_i^{\text{p}^\circ}$  の左肩の  $e$  は素反応 (elementary reaction) の酸化還元電位であることを示す.

<sup>\*8</sup> 厳密には式量電位であるが, 活量係数が 1 とおける希薄な濃度の場合, このようにおいても差し支えない. 本稿で示した CV の測定時の Keggins-W-POM 濃度は 0.5 mM である.

<sup>\*9</sup> Ref 4 での対応する式の右辺第 2 項の分母, 分子には, それぞれ,  $K_{i,2}(z_0, s)$  と  $K_{i-1,2}(z_0, s)$  が抜けている.

<sup>\*10</sup>  $\Delta G_{\text{solv}}^{\circ z}(H_m \langle n \rangle_s^z) \doteq \Delta G_{\text{solv}}^{\circ z}(\langle n \rangle_s^z)$ .

最小にするため、4-1節や4-2節で明らかになった関係(式 11~16)や、プロトン共役電子移動におけるトータルギブズエネルギー変化が経路(プロトン付加が電子移動に先行するか後行するか)によらないことに基づく次式を用いた。

$$C_p^z = C_{eg}^z \quad (24)^{*11}$$

これらの関係式を用いると、プロトン付加反応定数の比を含む三つの項を以下のように表すことができる。

$$RT \ln \frac{K_{0,1}(z_0+1, s)}{K_{0,1}(z_0, s)} = 0.510F \quad (25)$$

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{K_{n+1,m}(z_0, s)}{K_{n,m}(z_0, s)} \\ = 0.510F + C_p^s \cdot m \cdot s \quad (26) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{K_{L,m+1}(z_0, s)}{K_{n,m}(z_0, s)} = C_p^p + C_p^s \cdot s \cdot n \\ - 0.510F \quad (27) \end{aligned}$$

これらの三つの式を用い、基点となる  $K_{0,1}(z_0, s)$  を一つ決めると、他のプロトン付加反応定数は  $C_p^p$  と  $C_p^s$  をパラメータとして一義的にすべて決めることができる。

詳細は割愛するが、このようにして求められたプロトン付加反応定数を用い、式 17, 18 に基づいて各種の CV をデジタルシミュレーションすると、実測をよく再現することができた(図 7)<sup>\*12</sup>。この良い再現は、式 23 で表されるプロトン付加反応のギブズエネルギーの  $s$  依存項  $-C_p^s \cdot m \cdot s \cdot n$  が、ヘテロポリ酸イオンにおけるプロトン共役電子移動反応での電位逆転に関わる効果を正しく表すことを示している。この項の形から、その効果は  $M$  原子に結合した表面  $O$  原子に付加したプロトンと  $XO_4$  の  $O$  原子が相乗的に関わり  $M$  原子上の電子を引き抜き、電子付加の際の静電反発を抑え、電子移動反応が起こる電位を正側へシフトさせる効果(相乗的電子吸引効果)と考えることができる。

### 4-3. 擬ヤーン・テラー歪みと多電子移動

アデンダ原子の中にはモリブデンのようにそれがつくるポリ酸イオンの酸化物骨格の架橋酸素結合距離に擬ヤーン・テラー効果

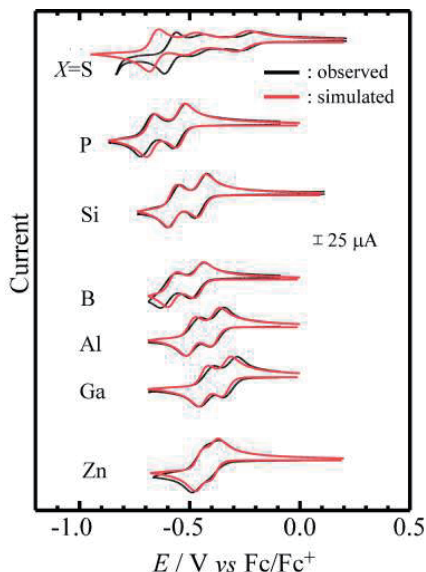


図 7 酸無添加アセトニトリル中での Keggin-W-POM の CV 曲線。Adapted with permission from ref 4. Copyright 2015 American Chemical Society.

<sup>\*13</sup> によって長短の非対称な歪みを示すものがある(図 8)。この歪みは還元により開放されるとされ、開放のために余分なエネルギー

<sup>\*11</sup>  $C_p^z$  と  $C_{eg}^z$  は、それぞれ、(正、負は異なるが) 1 価の荷電粒子である陽子と電子を電荷  $z$  のイオンに付加する反応の静電相互作用にだけ関わるギブズエネルギーの  $z$  に対する係数であり、符号が同じになるようにとってあるため(式 4 と 21 参照)、この式が成立するのは理に適っている。また、プロトン共役電子移動反応で電荷相殺効果が成立するのはこの式による。

<sup>\*12</sup> 可逆系では素反応の標準酸化還元電位とすべてのプロトン付加反応定数がわかれば、CV 曲線をシミュレートすることができる。Ref 4 では、反応中に起こる現象の熱力学的な記述に基づいてこれらの電位や反応定数を直接求める方法によって CV 曲線の完璧なシミュレーションを初めて実現している。それは、用いられた Keggin-W-POM/アセトニトリル系が余計な反応や大きな構造変化の起こらない理想的な系であるためである。

<sup>\*13</sup> ヤーン・テラー効果と同様の分子の対称性低下効果で、振動に伴う原子核の変位による電子エネルギー変化「振電相互作用」のうちの原子核の変位に対する 2 次の摂動エネルギーに関わる分子軌道間の相互作用による分子変形効果<sup>15)</sup>。

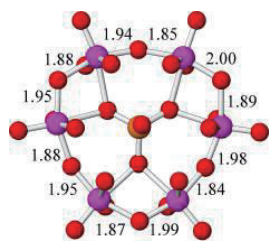


図 8  $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$  の架橋酸素結合距離, 単位(Å)

8 における  $C_{\text{solv}}^{22}$  の値が大きいか?) 水のような溶媒中では, プロトン共役電子移動を起こさなくとも, 第 2 波の電位逆転が起こり, 2 電子移動反応を示す場合がある (例えば  $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ )<sup>16)</sup>.

この歪みの効果は Yan らの  $M_nO_m$  環構造モデルに対する量子化学計算によって説明されており, 環サイズが大きいかほど, またヘテロ原子のつくる  $\text{XO}_4$  の電荷が負に大きい程大きくなるとされる<sup>17)</sup>. 実際, より大きな環をもつ  $[(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Mo}_{30}\text{O}_{90}]^{8-}$  は  $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$  が 2 電子移動反応を示さない (水よりアクセプタ数の小さい) アセトニトリル中でも 2 電子移動反応を示し (図 9a), この効果による 2 電子移動反応であると示唆される<sup>18)\*14)</sup>. ただし, 上述するようにこの効果による多電子移動反応にはアデンダ原子特異性があり,  $[(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{Mo}_{30}\text{O}_{90}]^{8-}$  と同型の  $[(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{W}_{30}\text{O}_{90}]^{8-}$  は, 多段の 1 電子移動反応を示し, 2 電子移動反

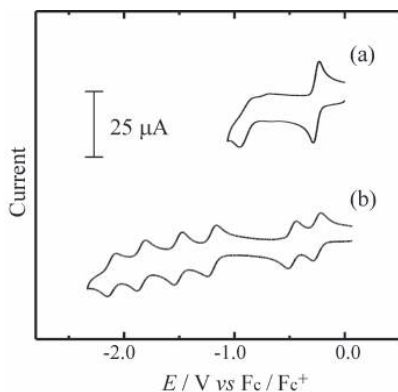


図 9  $[(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{M}_{30}\text{O}_{90}]^{8-}$  のアセトニトリル溶液 (0.25 mM, 酸無添加) の CV 曲線: M=Mo (a) Adapted from ref 18, Copyright 2009, with permission from Elsevier; M=W (b) Adapted from ref 19, Copyright 2012, with permission from Elsevier.

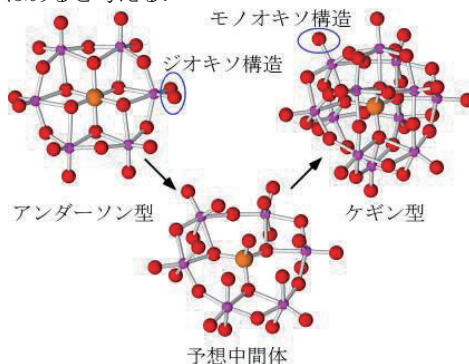
一が必要であるため, この効果がない場合に比べて第 1 波と第 2 波の酸化還元電位が (開放エネルギー分だけ) 接近する. そのためアクセプタ数の大きな (式

応は示さない (図 9b)<sup>19)</sup>.

#### 4-4. 第 3 の多電子移動メカニズムの可能性

本稿で紹介した議論に基づく, これまで述べたヘテロポリ酸イオンで起こる 2 種類の多電子移動反応以外のメカニズムでも多電子移動を発現する可能性が考えられる. そのメカニズムによる多電子移動反応は実

<sup>14)</sup> 実際には, ヘテロポリ酸イオンの架橋酸素結合距離の歪みの程度とこのメカニズムによる多電子移動の発現の間に明確な関係が認められない例も散見される. ただ, この効果による  $\text{MoO}_6$  八面体などの歪み ( $\text{WO}_6$  八面体は, その中心位置に W 原子を配置し, 2 重結合的な短い W-O 結合を 1 本だけもつモノオキソ構造をとり, この結合軸に対して対称なのに対し,  $\text{MoO}_6$  八面体は中心からずれた位置に Mo 原子を配置し, 2 本の 2 重結合的な Mo-O 結合をもつ ジオキソ構造を取り, 2 重結合軸に対して非対称となる) は良く知られており<sup>20)</sup>, 最近見出された ジオキソ構造のアンダーソン型ヘテロポリ酸イオンから モノオキソ構造のケギン型ヘテロポリ酸イオンへの直接の転換反応 (下図)<sup>21)</sup> に対しても, タングストヘテロポリ酸イオンがケギン型 (モノオキソ構造) を好むのに対し, モリブドヘテロポリ酸イオンはアンダーソン型 (ジオキソ構造) を好む傾向があり, 擬ヤーン・テラー効果由来の特異性をもつことは明らかである. したがって, 擬ヤーン・テラー効果による多電子移動の発現についての疑いはないが, 実際に見出されるヘテロポリ酸イオンの歪みに及ぼす擬ヤーン・テラー効果の寄与の割合を正確に見積もった上で多電子移動反応の発現との関係を再評価する必要があると考える.



アンダーソン型からケギン型 への転換

際には確認されていないが、最後に、その可能性について述べる。

式1の右辺第1項の係数は一般的には正で、電子付加(式1中の $i$ の増加)に対する静電的な反発の増加の程度を表すものであるというイメージが強い。しかし、この係数は前述したように  $C_{\text{eg}}^z - 2C_{\text{solv}}^{z2}$  で与えられ(式8)、条件によっては負の値にもなり得る。そして、その値が $i+1$ 番目と $i$ 番目の電子の入る分子軌道の準位の差( $E_{i+1}^{**} - E_i^{**}$ )より大きな負の値である場合には(式1参照)、 $i+1$ 番目の電子付加は $i$ 番目の電子付加より正側の電位で起こり(電位逆転)、多電子移動反応が起こるはずである。

実際にそのようなことを起こさせるには、 $C_{\text{solv}}^{z2}$ の大きい溶媒や $C_{\text{eg}}^z$ の小さいヘテロポリ酸イオンを使用すればよい。そして、後者の $C_{\text{eg}}^z$ に関して述べると、 $C_{\text{eg}}^z$ は電荷 $z$ のイオンへの電子付加反応の静電的相互作用だけに関わるギブズエネルギー $\Delta G_{\text{eg}}^{oz}$ の $z$ に対する係数であり、 $C_{\text{eg}}^z \propto 1/r$ の関係をもつ(球形の半径 $r$ のイオンでは、単純には $\Delta G_{\text{eg}}^{oz}(\langle n \rangle^z) \doteq -N_A z e^2 / 4\pi\epsilon_0 r$ と表すことができる<sup>22)</sup>。ただし、 $N_A$ はアボガドロ数、 $e$ は電子素量)。このことからイオン半径の大きなヘテロポリ酸イオンを設計すれば、プロトン共役電子移動や擬ヤーン・テラー効果がなくても多電子移動反応を起こす可能性がある。

## 5. 参考文献

- 1) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin (1983).
- 2) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Adv. Catal.*, **41**, 113 (1996).
- 3) S. Himeno, K. Nakajima, K. Eda, *Polyhedron*, **29**, 2595 (2010).
- 4) K. Eda, T. Osakai, *Inorg. Chem.*, **54**, 2793 (2015).
- 5) 奥原敏夫, 御園生誠, 有機合成化学協会誌, **51**, 128 (1993).
- 6) K. Nakajima, K. Eda, S. Himeno, *Inorg. Chem.*, **49**, 5212 (2010).
- 7) J. J. Altenau, M. T. Pope, R. A. Prados, H. So, *Inorg. Chem.*, **14**, 417 (1975).
- 8) J. N. Barrows, M. T. Pope, *Adv. Chem. Ser.*, **226**, 403 (1990).
- 9) K. Maeda, S. Himeno, T. Osakai, A. Saito, T. Hori, *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 149 (1994).
- 10) G.-G. Gao, L. Xu, W.-J. Wang, X.-S. Qu, H. H. Liu, Y.-Y. Yang, *Inorg. Chem.*, **47**, 2325 (2008).
- 11) I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr.*, **B41**, 244 (1985).
- 12) W. Murakami, K. Eda, M. Yamamoto, T. Osakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 403 (2014).
- 13) J. M. Maestre, X. Lopez, C. Bo, J.-M. Poblet, N. Casañ-Pastor, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3749 (2001).
- 14) N. Casañ-Pastor, L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10384 (1992).
- 15) I. B. Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, Cambridge (2006), Chap. 4.
- 16) J. F. Garvey, M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **17**, 1115 (1978).
- 17) L. Yan, X. Lopez, J. J. Carbo, R. Sniatynsky, D. C. Duncan, J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8223 (2008).
- 18) K. Eda, S. Maeda, S. Himeno, T. Hori, *Polyhedron*, **28**, 4032 (2009).
- 19) K. Eda, K. Den, S. Himeno, *Inorg. Chim. Acta*, **382**, 182 (2012).
- 20) F. Corà, A. Patel, N. M. Harrison, C. Poetti, C. R. A. Catlow, *J. Mater. Chem.*, **7**, 959 (1997).
- 21) S. Himeno, S. Murata, K. Eda, *Dalton Trans.*, 6114 (2009).
- 22) K. Maeda, H. Katano, T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, *J. Electroanal. Chem.*, **389**, 167 (1995).