



# Voltammetric study of the formation of heteropolyanions in solutions

片野, 肇

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1994-03-31

(Date of Publication)

2008-10-28

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1274

(JaLCOI)

<https://doi.org/10.11501/3078402>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001274>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	片野肇 (京都府)
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	博い第35号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与の日付	平成6年3月31日
学位論文題目	VOLTAMMETRIC STUDY OF THE FORMATION OF HETEROPOLYANIONS IN SOLUTIONS (溶液中でのヘテロポリ酸アニオン生成のボルタンメトリー的研究)
審査委員	主査 教授 斎藤篤義 教授 岸本昇三 教授 久保田博信 教授 姫野貞之

### 論文内容の要旨

MoやWの縮合酸素酸(ポリ酸)は1~3千の分子量を持つ無機高分子錯体であり、強い酸化力と酸性度を有することから工業触媒として広く利用されている。また、P(V)、As(V)、Si(IV)、Ge(IV)などの分光学的並びに電気化学的分析法においても古くから重要な役割を担ってきた。しかしながら、その生成反応および生成機構については十分に理解されていないのが現状である。

近年、油水界面でのイオンの溶媒間移行エネルギーの差を利用した新しい電気化学的測定法(イオン移動ボルタンメトリー)が、生体膜およびそのモデル系、イオン選択性電極、および溶媒抽出系でのイオン移動過程の解明に広く応用されるようになってきた。本研究では無機高分子錯体(ヘテロポリ酸およびイソポリ酸)の溶媒間移行過程を同手法を用いて研究し、ポリ酸アニオンの溶液内挙動の理解に有効な新しい疎水性尺度を提案した。これをもとにポリ酸錯体生成条件およびメカニズムの解明を行った。さらに新しいボルタンメトリー型イオンセンサーへの応用も試みた。

#### 第1章 ポリ酸の疎水性尺度の提案

ポリ酸は多様な電荷を持つことから、溶媒和エネルギーを研究する上で良いモデルとなる得る。そこで、ケギン構造( $\alpha$ ,  $\beta$ - $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}/4^-$ ; X=P, As, Si, Ge)とドーソン構造( $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}/6^-$ ; X=S, P, As)を持つヘテロポリ酸アニオン、およびいくつかのイソポリ酸アニオン( $[\text{M}_{10}\text{O}_{30}]^{2-}$ ,  $\alpha$ - $[\text{M}_{12}\text{O}_{36}]^{4-}$ など)のニトロベンゼン(NB)/水(W)界面での移動をイオン移動ボルタンメトリーを用いて検討した。電位掃引速度、pHなどの測定条件を適切に設定することによって、種々の影響を取り除いた真の可逆半波電位を求め、それより標準イオン移動電位( $\Delta\phi^0$ )を見積もった。いずれの構造についてもイオン移動電位は電荷と大きさのみに依存し、ヘテロ原子(X)の種類や $\alpha$ 、 $\beta$ 型といったマイナーな構造変化の影響はほとんど見られなかった。以上の結果はこのようなポリ酸アニオンの電荷(z)が非局在化しているという考えを支持していると思われる。一般にポリ酸は酸素原子が密に充填した構造であることから、その3本積は酸素原子の数(n)に比例する。従って表面電荷密度は $|z|/n^{2/3}$ に比例することに

なる。この値を用いて、ポリ酸アニオンの表面電荷密度と標準イオン移動電位との関係を検討したところ、明瞭な直線関係が見いだされた。これより  $|z|/n^{2/3}$  はポリ酸アニオンの疎水性（または親水性）の尺度として有用であると思われる。

## 第2章 ポリ酸の溶媒和エネルギー

上記の研究を1, 2-ジグロエタン/W界面に適用した。種々の支持塩濃度で見かけのイオン移動電位 ( $\Delta^W \phi_{app}^{\circ}$ ) を測定したところ、イオン対生成の影響が  $\Delta^W \phi_{app}^{\circ}$  に現れた。しかし、いずれの支持塩濃度に対しても、 $|z|/n^{2/3}$  vs  $\Delta^W \phi_{app}^{\circ}$  プロットは明瞭な直線関係を示し、その傾きはほぼ同じ値を示した。このことは、NB/W界面での結果と同様に、 $\Delta^W \phi^{\circ}$  が表面電荷密度に依存していることを意味する。 $\Delta^W \phi^{\circ}$  を静電項 ( $\Delta^W \phi^{\circ}(el)$ ) を見積もったところ、 $\Delta^W \phi^{\circ}(el)$  と  $|z|/n^{2/3}$  の間にも明瞭な直線関係がみられた。この依存性は単純なボルン型の溶媒和エネルギーでは説明できない。なぜなら、ボルン型の場合  $\Delta^W \phi^{\circ}(el)$  は  $1/r$  に比例しなければならないが、この結果では  $1/r^2$  に比例することを示しているからである。従って、ポリ酸アニオンの溶媒間移行エネルギーについては、ボルン型の静電的相互作用ではなく、イオンと溶媒の近接相互作用（例えば、ドナー/アクセプター効果や水素結合）がイオンの溶媒間移行エネルギーに最も大きく寄与していることが示唆された。

## 第3章 ヘテロポリモリブデン酸錯体の水溶液中での生成反応の研究

ポリ酸の多くは水溶液中から合成されてきたが、その溶液内平衡が複雑であるため、その生成反応については現在でも十分には理解されていない。イオン移動ボルタンメトリー法をヘテロ原子 (X = Si, Ge, P, As) を含むモリブデン酸溶液に適用した。本手法は移動電位により同定を行い、電流値より生成量を見積もるのが特徴である。いくつかの溶存種を単離・同定し、その生成条件 (pH, Mo濃度、およびX濃度) を明らかにするとともに、Xの種類とヘテロポリ酸錯体の水溶液中での安定性を第1章で提案した疎水性尺度を用いて比較・検討した。例えば、ケギン型アニオンは4価のSiおよびGeでは広いpH領域 (2~4) で安定に存在したが、5価のPおよびAsでは実験条件下でその生成は確認されなかった。この結果はポリ酸アニオンのイオン価数の違いによる溶媒和エネルギーの差に起因していると思われる {  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  および  $[AsMo_{12}O_{40}]^{3-}$  の場合、 $|z|/n^{2/3}=0.256$  (疎水性)、 $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$  や  $[GeMo_{12}O_{40}]^{3-}$  の場合、 $|z|/n^{2/3}=0.342$  (半疎水性) }。また、本研究より得られた生成曲線を基に、新規の11-モリブドゲルマニウム酸錯体 ( $[H_3GeMo_{11}O_{39}]^{5-}$ ) や10-モリブドヒ酸錯体 ( $[H_pAsMo_{10}O_{37}]^{(9-p)-}$ ) などを単離することができ、これらの生成曲線がヘテロポリ酸の合成の研究に有用であることを示した。

## 第4章 ヘテロポリモリブデン酸錯体の生成機構の速度論的研究

ポリ酸の生成機構の解明は有用なポリ酸錯体の設計や、新しい触媒や分析法の開発に指針を与えるものと期待される。第3章より得られた知見をもとに、本手法をXにSi, Geを含むケギン型ヘテロポリモリブデン酸錯体の水溶液中での生成反応の速度論的研究に応用した。1次反応系としての取扱いが可能な実験条件下で得られた時間-生成量曲線を非線形最小二乗法を用いて解析したところ、SiとGeの両方の場合においてケギン型錯体が1:11錯体 ( $[H_3XMo_{11}O_{39}]^{5-}$ ) を経て生成する、すなわち1:11錯体がケギン型錯体生成の中間体であることを見いだした。また、ヘテロ原子の違いによる速度定数の顕著な違いが観測された。

## 第5章 ボルタンメトリー型リン酸センサー

6 モリブデン酸アニオン ( $[Mo_6 O_{19}]^{6-}$ ) が NB/W 界面において NB 相から W 相に移動する際すみやかに分解し、このとき W 相にリン酸が存在すると、モリブドリン酸錯体 ( $[H_3 PMo_{11} O_{39}]^{4-}$ ) が界面で生成する。また、この錯体アニオンの界面移動による電流はリン酸濃度に比例する。この原理に基づいたボルタンメトリー型リン酸センサーを試作し、最適条件 (pH、電解時間等) やその特性 (応答範囲、妨害イオン等) を調べた。モリブデンイエロー法等の従来の測定法では前処理にかかる手間と測定時間が問題となるが、本ボルタンメトリーセンサーはそのような前処理が不要な上 1 時間当たり約 20 検体の分析が可能であり、様々な分野でのリン酸の定量に有用と思われる。

### 論文審査の結果の要旨

モリブデン・タングステンのヘテロポリマー・イソポリ酸は強力な酸化剤として工業触媒等として使用されている。又、ヘテロポリ酸生成の反応は燐、ヒ素、珪素、ゲルマニウム等の分析法に古くから利用されてきたが反応機構については十分に理解されていない。近年、油水界面でのイオンの溶媒間移行エネルギーの差を利用したイオン移動ボルタンメトリーという方法が生体膜のモデル系、イオン選択性電極系、溶媒抽出系等におけるイオン移動過程の解明に広く用いられはじめ、その重要性が認められるようになった。

本研究は主として、ポリ酸アニオンの溶媒間移行過程をイオン移動ボルタンメトリーを用いて研究したものである。

第1章では、ケギン型 (12-モリブドヘテロ錯体)、ドーソン型 (18-モリブドヘテロ錯体) アニオンのニトロベンゼン/水界面での移動をイオン移動ボルタンメトリー法を用いて測定した。見積もった標準イオン移動電位は、イオンの電荷と大きさのみに依存し、ヘテロ原子の種類や構造の違いでは影響を受けないという結果から、ポリ酸アニオンの電荷が分子内で非局在化していることを結論出来た。ポリ酸アニオンの体積は最密充填した酸素原子数  $n$  に比例すると見なすと、表面電荷密度が  $z/n^{2/3}$  に比例することになる。種々のポリ酸アニオンの表面電荷密度と標準イオン移動電位との間には良好な直線関係があるので疎水性 (親水性) の尺度として有用であるとの結論を得ている。

第2章では、前章で述べた研究を、1、2-ジクロロエタン/水界面に適用した。ニトロベンゼン/水界面での結果と同様イオン移動電位が表面電荷密度に依存していることを実験的に確かめた。この結果  $1/r^2$  に比例することから、ポリ酸アニオンの溶媒間移行エネルギーについては、 $1/r$  に比例するボルン型の静電的相互作用ではなくて、イオンと溶媒の近接相互作用が最も大きく寄与していることを示唆した。

第3章では、イオン移動ボルタンメトリーをヘテロ原子 (珪素、ゲルマニウム、燐、ヒ素) を含むモリブデン溶液に適用した。イオン移動電位からイオンの同定を、電流値より生成量を求めることが出来る。若干の溶存種を単離・同定し、その生成条件を明らかにすると共に、水溶液中での安定性を疎水性尺度を用いて比較・検討している。得られた生成曲線を基に、新しい 11-モリブドゲルマニウム酸錯体や 10-モリブドヒ酸錯体等を単離することができ、これらの生成曲線がヘテロポリ酸の合成の研究に有用であることを示した。

第4章では、この手法を、珪素、及びゲルマニウムをヘテロ原子として含むケギン型ヘテロポリモリブデン酸錯体が水溶液中で生成する反応の速度論的研究に応用した。1次反応系としての取扱いが

可能な実験条件で得られた時間-生成量曲線が非線形最小二乗法を用いて解析したところ、珪素とゲルマニウムの両者ともに1:11 錯体がケギン型錯体生成の中間体であること、また、ヘテロ原子の違いによって速度定数に顕著な違いのあることを見出している。

第5章では、6 モリブデン酸アニオンがニトロベンゼン/水界面においてニトロベンゼン層から水層に移動する際速やかに分解し、この時、水層に磷酸イオンが存在すると、界面においてモリブド磷酸錯体が生成する。この錯体アニオンが界面を移動する際に生じる電流は磷酸濃度に正比例するという原理に基づいたボルタンメトリー型磷酸イオンセンサーを試作し、最適条件やその特性を調べた。従来の分析法と違って前処理が不要である為、効率のよい分析が可能であり、ルーチンの磷酸定量に有用であることを報告した。

以上のように、本論文はヘテロポリ-イソポリ酸イオンの溶媒間移行の過程をイオン移動ボルタンメトリー法を用いて研究し、溶液内のこれらイオンの挙動を理解する上で有効な疎水性尺度の提案をした上でポリ酸錯体の生成反応及び生成機構を明らかにし、応用面でのボルタンメトリー型磷酸センサーの試作と共に無機高分子錯体の分野について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。

よって学位申請者 片野 肇は博士（理学）の学位を得る資格があると認める。