



Electroanalytical studies of polyoxometalate complexes

高本，雅代

(Degree)

博士（理学）

(Date of Degree)

2003-03-31

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2770

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002770>

※ 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。



【 2 2 6 】

氏 名 ・(本 籍) 高本 雅代 (大阪府)

博士の専攻分野の名称 博士 (理学)

学 位 記 番 号 博い第202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15年3月31日

【 学位論文題目 】

Electrochemical Studies of Polyoxometalate Complexes
(ポリオキソメタレート錯体の電気分析化学的研究)

審 査 委 員

主 査 教 授 姫野 貞之

 教 授 山村 公明

 教 授 上地 真一

電気化学的に活性なポリオキソメタレート錯体は電気分析や電気化学的触媒に広く利用されており、近年多くの注目を浴びている。その触媒作用は酸性条件下で発揮されるため、ポリオキソメタレート錯体と強酸との相互作用についての研究は重要である。ポリオキソメタレート錯体の中でもケギン型錯体は可逆に酸化還元を受け、その触媒活性は酸化還元電位や移動する電子数に依存することが知られており、錯体の酸化還元電位や各還元過程に関与する電子数をコントロールできれば触媒活性の向上が期待できる。本研究では、これまでその存在が示唆されながらも合成例のない新規錯体の合成、その酸化還元挙動の検討を行い、主にケギン型錯体の酸化還元挙動に及ぼす溶媒物性および陽イオンの効果について詳細に検討した。さらにポリオキソメタレート錯体生成反応を利用した、高感度ボルタンメトリック定量分析法を開発した。

第1章では、本研究の基礎となるポリオキソメタレート錯体の一般的構造や性質、電気化学的特性などについて述べた。

第2章では W(VI)と P(V)からなるタングストリン酸錯体の生成と変換について検討した。タングストリン酸錯体は非常に多くの錯体種が合成されているが、溶液内での錯生成挙動に関しては統一的な解釈がなされていないのが現状である。まず低濃度領域である 50 mM W(VI)-5 mM P(V)系で pH を変化させてサイクリックボルタンメトリー、ラマン分光法、 ^{31}P NMR を用いて検討したところ、 α -PW₁₂、PW₁₁、PW₉ の 3 種類の錯体種が生成することがわかった。CH₃CN を補助溶媒として共存させることにより反応の場を水-有機混合溶媒系に広げ、これまで未発見であった β -ケギン型 12-タングストリン酸錯体の合成に成功し、 α -ケギン型錯体のボルタンメトリックな酸化還元挙動との比較を行った。高濃度領域、300 mM W(VI)-300 mM P(V)系では、 α -PW₁₂、PW₉ のほかに、ドーソン型錯体 α -P₂W₁₈、 β -P₂W₁₈ および P₂W₂₁、P₂W₂₀ 錯体が生成することを見出した。また、W(VI)-V(V)系では水-CH₃CN 混合溶媒中で、中心ヘテロ原子が V(V)である α -ケギン型 12-タングストバナジン酸錯体 [VW₁₂O₄₀]³⁻ を初めて合成単離することができた。V(V)一置換体 [V(VW₁₁)O₄₀]⁴⁻ からの変換反応をラマン分光法、サイクリックボルタンメトリーを用いて明らかにし、電荷の等しい他の錯体種、[PW₁₂O₄₀]³⁻、[P(VW₁₁)O₄₀]⁴⁻ と酸化還元挙動を比較することにより、骨格部位の V(V)だけでなく、中心の V(V)が還元可能であることを見出した。

一般にケギン型錯体は、中性溶媒中では多段の可逆な 1 電子還元波を示すが、極微量の H⁺ が共存すると、1 電子還元波は 2 電子還元波へと変換することが知られている。第3章では、二種類のケギン型錯体 [SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻ およ

び [PMo₁₂O₄₀]³⁻ のボルタンメトリック酸化還元挙動を検討したところ、従来の H⁺ だけでなく Li⁺ や Na⁺ などのサイズの小さい陽イオン共存下でも 1 電子還元波から 2 電子還元波への変換が起こることを見出した。さらに P₂O₇⁴⁻ をヘテロ原子とする 18-モリブドピロリン酸錯体 [(P₂O₇)Mo₁₈O₅₄]⁴⁻ を合成し、種々の極性非プロトン性溶媒中において、[(P₂O₇)Mo₁₈O₅₄]⁴⁻ の酸化還元挙動に及ぼす陽イオンおよび有機溶媒の効果について詳細に検討したところ、比誘電率、ドナー数ともに小さな CH₃COCH₃ 中でのみ Li⁺、Na⁺ を添加すると 1 電子波から 2 電子波へと変換し、その他の溶媒中 (CH₃CN、PC、DMF、DMA、NMP) では 2 電子波は得られなかった。1 電子波から 2 電子波、4 電子波への変換過程が、電極表面に生成した還元体への陽イオンの会合を基に説明できることがわかった。また、陽イオンの酸性度および溶媒の塩基性(DN)、比誘電率との関連についても系統的に明らかにした。

次に、同じ電荷のケギン型モリブデン酸錯体とタングステン酸錯体の酸化還元挙動が、同じ溶液条件で全く異なることに着目した。古くは、相対的に分子量の小さいモリブデン酸錯体がタングステン酸錯体より拡散係数が大きく塩基性が高いとされていた。しかし、[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻ と [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ の拡散係数がほぼ等しいことが実験的に確かめられたため、同じ電荷を持ち、一見同じルイス塩基性を持つはずのモリブデン酸錯体とタングステン酸錯体の酸化還元挙動が異なる理由については未解決のままであった。1 電子波の酸化還元電位は塩基性度(表面電荷密度)と直線関係にあることが知られている。しかし、モリブデン酸とタングステン酸錯体の塩基性を第一波の酸化還元電位で直接比較することはできないため、V(V)置換ケギン型錯体を合成し、CH₃CN 中での V(V)の酸化還元電位を基に各錯体の表面電荷密度を見積もったところ、モリブデン酸錯体のほうがタングステン酸錯体よりも小さいことがわかった。

第4章では 1 電子波と 2 電子波の変換挙動と溶媒物性を関連づける目的で、第3章で取り上げた、Li⁺ を含む各種有機溶媒中でのケギン型 α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ 錯体のボルタンメトリー挙動を詳細に検討し、2 電子波が得られる溶媒条件を明らかにした。Li⁺ のポリオキソメタレート還元体種へのイオン会合の強さは、溶媒の塩基性度や比誘電率に依存するため、さらに、CH₃CN と他の有機溶媒(S)との二元混合溶媒中で Li⁺ の効果について検討した。S が DMSO(DN; 29.8)、DMF(DN; 26.6)など塩基性の強い非プロトン性溶媒の場合、S をわずか数% (v/v) 添加するだけで 2 電子波は 2 段の 1 電子波に変換することを見出し、この現象が塩基性の強い溶媒 S が Li⁺ へ選択的に溶媒和した結果であることを ^7Li NMR を用いて明らかにした。溶媒 S の種類を非プロト

(氏名: 高本 雅代 NO. 3)

ン性溶媒からプロトン性溶媒に拡大し、ポリオキソメタレート錯体のボルタンメトリック酸化還元挙動に及ぼす Li^+ 、 Na^+ への選択的溶媒和の効果について詳細に検討した結果、溶媒の組み合わせや組成比を変化させると、混合溶媒中で2電子波と1電子波の変換が可能となることを見出した。

第5章では、ポリオキソメタレート錯体のボルタンメトリック定量分析への応用について述べた。リン酸、ケイ酸などの酸素酸イオンの定量には、ヘテロポリモリブデン酸錯体の生成を利用する分光学的手法や電気化学的手法が古くから用いられている。また、定量感度の向上のため、溶媒抽出法などの様々な濃縮法が開発されている。本章ではピロールがグラッシーカーボン電極表面で酸化重合し、正電荷を持つポリピロール膜を形成するとき、水-有機混合溶媒中あるいは水溶液中で生成した極微量の $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^3$ あるいは $\alpha\text{-[SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^4$ がグラッシーカーボン電極に吸着濃縮されることを見出し、P(V)およびSi(IV)の高感度定量法を開発した。P(V)に関しては $5 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-7} \text{ M}$ 、Si(IV)に関しては $5 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-7} \text{ M}$ の定量範囲が得られた。

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	高本 雅代		
論文 題目	Electroanalytical studies of polyoxometalate complexes (ポリオキソメタレート錯体の電気分析化学的研究)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	姫野 貞之 印
	副 査	教授	山村 公明 印
	副 査	教授	上地 真一 印
	副 査		
	副 査		
要 旨			
ポリオキソメタレート錯体は電気分析や電気化学的触媒に広く利用されており、近年多くの注目を浴びている。ポリオキソメタレート錯体の中でもケギン型錯体は可逆に酸化還元を受け、その触媒活性は酸化還元電位や移動する電子数に依存することが知られており、錯体の酸化還元電位や各還元過程に関与する電子数をコントロールできれば触媒活性の向上が期待できる。本研究では、これまで合成例のない新規錯体の合成、その酸化還元挙動の検討を行い、主にケギン型錯体の酸化還元挙動に及ぼす溶媒物性および陽イオンの効果について詳細に検討している。さらにポリオキソメタレート錯体生成反応を利用した、高感度ボルタンメトリック定量分析法を開発している。 第1章では、本研究の基礎となるポリオキソメタレート錯体の一般的構造や性質、電気化学的特性などについてまとめている。 第2章ではW(VI)とP(V)からなるタングストリン酸錯体の生成と変換について検討した。まず低濃度領域である50 mM W(VI)-5 mM P(V)系でpHを変化させてサイクリックボルタンメトリー、ラマン分光法、^{31}P NMRを用いて検討したところ、$\alpha\text{-PW}_{12}$、PW_{11}、PW_9の3種類の錯体種が生成することがわかった。CH_3CNを補助溶媒として共存させることにより反応の場を水-有機混合溶媒系に広げ、これまで未発見であったβ-ケギン型12-タングストリン酸錯体の合成に成功し、α-ケギン型錯体のボルタンメトリックな酸化還元挙動との比較を行った。高濃度領域、300 mM W(VI)-300 mM P(V)系では、$\alpha\text{-PW}_{12}$、PW_9のほか、ドーソン型錯体$\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}$、$\beta\text{-P}_2\text{W}_{18}$および$\text{P}_2\text{W}_{21}$、$\text{P}_2\text{W}_{20}$錯体が生成することを見出した。また、W(VI)-V(V)系では水-CH_3CN混合溶媒中で、中心ヘテロ原子がV(V)であるα-ケギン型12-タングストバナジン酸錯体$[\text{VW}_{12}\text{O}_{40}]^3$を初めて合成単離することができた。V(V)-置換体$[\text{V}(\text{VW}_{11})\text{O}_{40}]^4$からの変換反応を明らかにし、電荷の等しい他の錯体種、$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^3$、$[\text{P}(\text{VW}_{11})\text{O}_{40}]^4$と酸化還元挙動を比較することにより、骨格部位のV(V)だけでなく中心のV(V)が酸化還元を受けることを実証した。			

氏名	高本 雅代
第3章では、二種類のケギン型錯体$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$および$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$のボルタンメトリック酸化還元挙動を検討した、従来のH^+だけでなくLi^+やNa^+などのサイズの小さい陽イオン共存下でも1電子還元波から2電子還元波への変換が起こることを見出した。さらに18-モリブドピロリン酸錯体$[(\text{P}_2\text{O}_7)\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}]^{4-}$を合成し、種々の極性非プロトン性溶媒中において、$[(\text{P}_2\text{O}_7)\text{Mo}_{18}\text{O}_{54}]^{4-}$の酸化還元挙動に及ぼす陽イオンおよび有機溶媒の効果について詳細に検討した。比誘電率、ドナー数ともに小さなCH_3COCH_3中でのみLi^+、Na^+を添加すると1電子波から2電子波へと変換し、その他の溶媒中(CH_3CN、PC、DMF、DMA、NMP)では2電子波は得られなかった。1電子波から2電子波、4電子波への変換過程が、電極表面に生成した還元体への陽イオンの会合を基に説明できることがわかった。また、陽イオンの酸性度および溶媒の塩基性(DN)、比誘電率との関連についても系統的に明らかにした。次に、同じ電荷のケギン型モリブデン酸錯体とタングステン酸錯体の酸化還元挙動が、同じ溶液条件で全く異なることに着目した。$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$と$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$の拡散係数がほぼ等しいことが実験的に確かめられたため、同じ電荷を持ち、一見同じルイス塩基性を持つはずのモリブデン酸錯体とタングステン酸錯体の酸化還元挙動が異なる理由については未解決のままであった。1電子波の酸化還元電位は塩基性度(表面電荷密度)と直線関係にあることが知られている。しかし、モリブデン酸とタングステン酸錯体の塩基性を第一波の酸化還元電位で直接比較することはできないため、V(V)置換ケギン型錯体を合成し、CH_3CN中でのV(V)の酸化還元電位を基に各錯体の表面電荷密度を見積もったところ、モリブデン酸錯体のほうがタングステン酸錯体よりも小さく一般に塩基性が高いことを立証した。 第4章ではCH_3CNと他の有機溶媒(S)との二元混合溶媒中でLi^+の効果について検討した。SがDMSO(DN; 29.8)、DMF(DN; 26.6)など塩基性の強い非プロトン性溶媒の場合、Sをわずかに数% (v/v)添加するだけで2電子波は2段の1電子波に変換することを見出し、この現象が塩基性の強い溶媒SがLi^+へ選択的に溶媒和した結果であることを^7Li NMRを用いて明らかにした。 第5章では、ポリオキシメタレート錯体生成に基づく高感度ボルタンメトリック定量分析法を開発している。ピロールがグラッシーカーボン電極表面で酸化重合し、正電荷を持つポリピロール膜を形成するとき、水・有機混合溶媒中あるいは水溶液中で生成した極微量の$\alpha\text{-}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$あるいは$\alpha\text{-}[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$がグラッシーカーボン電極に吸着濃縮されることを見出し、P(V)およびSi(IV)の吸着濃縮ボルタンメトリック定量法に応用した。P(V)に関しては$5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ M}$、Si(IV)に関しては$5 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ M}$の定量が可能であった。 本研究は、ポリオキシメタレート錯体生成反応の分析化学的应用に関し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、学位申請者高本雅代は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。	