Vol. 40 (1991)

総合論文

ヘテロポリモリブデン錯体の分析化学的研究

堀 智孝[®]*, 姫野 貞之**

(1991年6月11日受理)

水・有機溶媒混合系で幾つかのヘテロポリモリブデン錯体が特異的に生成することが分かった.すな わち,経験的に予見されていながら,これまで発見されなかった錯体(β -[PMo₁₂O₄₀]³⁻),多くの試み が不首尾に終わって,もはや存在しないのではないかと考えられていた錯体([S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻, [SMo₁₂O₄₀]²⁻, [S₂Mo₅O₂₃]⁴⁻),同種のヘテロ原子が核と MoO₃ 縮合環の双方に入るもので,これま でその存在の推定すらできなかった一連の錯体([VMo₁₂O₄₀]³⁻, [V(VMo₁₁)O₄₀]⁴⁻, [V(V₂Mo₁₀)O₄₀]⁵⁻, [V(V₃Mo₉)O₄₀]⁶⁻),存在が認められていてもその実態が明らかでなかった錯体 ([P₂Mo₁₈O₆₁]⁴⁻), HPO₃²⁻ を含有していても電気化学的に還元されて青色となる錯体 ([(HP)₂Mo₁₂O₄₂]⁴⁻) とその類縁錯体([((HP)₅Mo₆O₃₃]¹⁰⁻, [(HP)₄Mo₈O₃₆]⁸⁻) などが,それであ る.これらの錯体の単離法と分光学的特性,構造化学的性質,溶液中での反応性を明らかにし,これら がヘテロポリモリブデン法による酸素酸陰イオンの特異的分析法の基礎錯体となることを総合的に考察 した.又,各種のリン化合物とモリブデン酸との反応性を類別し,この結果が,リン化合物の含水酸化 鉄への吸着現象とよく対応することを論じた.

1緒言

先の小論で、"MoO₃ はリン酸やケイ酸の単なる分析 試薬にとどまらず、水を始めとする高次縮合系の本質に 迫るための分析化学試薬になる"と述べた¹⁾. すなわ ち、MoO₃ は、それ自身のうちに、Lewis 酸の性質 (Mo 金属原子)と Lewis 塩基の性質 (O 原子)を備え ていて、MoO₃ を単位として MoO₃ 同士の間で酸・塩 基反応が次々に起こって高次の縮合体、いわゆるイソポ リモリブデン錯体を形成する. このとき、別種の酸化物 や酸素酸イオンが共存すると、ヘテロポリモリブデン錯 体が生ずる. イソポリ及びヘテロポリモリブデン錯 体が生ずる. イソポリ及びヘテロポリ遺体の形成は、 MoO₃ の縮合度や取り込まれる異種酸化物の種類に応 じて多様である. この意味で、MoO₃ は酸素酸イオン の分析に有効な試薬となる.

分析対象とする酸素酸イオン(Lewis 塩基)が核とな り、その周りに複数の Mo^{6+} (Lewis 酸)が μ -oxo あ るいは μ_3 -oxo 架橋形式でつながって配位する. この錯 体は、通常の金属キレート錯体と比べると、配位の形式 が内と外で逆になっているが、"核"と"配位子"との間 で厳密に構造化学的条件が満たされる必要がある点では

* 京都大学教養部: 606-01 京都府京都市左京区吉田二 本松町

** 神戸大学教養部:657 兵庫県神戸市灘区鶴甲 1-2-1

同様であって、これによって錯体の生成反応は酸素酸イ オンの特性を直接反映する特異的なものとなる.実際、 これまでの分析化学的研究で、酸素酸イオンをヘテロポ リ錯体に誘導するための様々な工夫と検討が、酸性度、 溶媒の種類と混合組成、試薬の添加順序と反応時間、 Mo(V)の共存効果などを中心にして、広範に行われて きた.しかし、MoO₃縮合体生成の構造化学的な理由 が体系的に理解されていないので、新しい錯体が次々に 発見されても、多くの場合、それらの特性は錯体ごとに 理解されるにとどまっていて、その成果が広く化学の領 域、特に分析化学の領域で生かされることは少なかった と言える。

最近著者らは、ある種のヘテロポリ錯体が水・有機溶 媒混合系で特異的に生ずることを発見し、それらの単離 に成功した(第2章). 錯体の個々の性質を明らかに し、又、このうちの幾つかについては構造の確認や推定 が可能となった.これらの成果をもとにして、 MoO_3 縮合系の構造化学(第3章)、溶液化学(第4章)、及 び分析化学(第5,6章)を相互に関係づけることが可 能になった.このような視点に立って、本論文では、 MoO_3 がかかわる分析化学の現状と将来を総合的に考 察する. 508

2 水・有機溶媒混合系で生ずる ヘテロポリ錯体の同定

水に有機溶媒を加えると、 SO_4^{2-} , HPO_3^{2-} , $P_2O_7^{4-}$, VO_3^- などが MoO_3 と反応して錯体を形成する. 錯体 の生成最適条件とそれに立脚したヘテロポリモリブデン 法の実際は後章で述べるが,その議論の基礎となる錯体 について、単離の方法、組成、化学的並びに分光学的性 質を本章にまとめた. ここには、水・有機溶媒混合系で 有利に生成し、ヘテロポリ錯体の生成に強くかかわるイ ソポリ錯体 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ を加えた.

2・1 モリブド硫酸錯体

2・1・1 (NEt₄)₄S₂Mo₁₈O₆₂ 及び (NEt₄)₄S₂Mo₁₈-O₆₂・CH₃CN Na₂MoO₄・2H₂O 24.2 g を水 80 ml に 溶かしたものに, conc. H₂SO₄ 20 ml と CH₃CN 400 ml を混合する. 混合物は液・液 2 相に分層するが, このま ま,環流器を付けて沸点まで加熱する. 1 時間加熱した 後放冷し,橙色の上層を回収する. 40°C まで加温し, これに NEt₄Br 12 g を添加すると目的錯体が沈殿する. これを水と EtOH で順次洗浄した後風乾すると, (NEt₄)₄S₂Mo₁₈O₆₂ が 15 g 得られる²⁾.

上記の操作で, NEt₄Br の代わりに NMe₄Br (10g) あるいは NⁿBu₄Br (15g) を用いると,目的錯体はそれ ぞれの第四級アンモニウム塩として沈殿する.

NMe₄ 塩はほとんどの溶媒に溶けないが, NEt₄ と N^{*}Bu₄ 塩は CH₃CN に溶ける.

NEt₄ 塩で飽和した CH₃CN 溶液を自然蒸発させる と、塩は (NEt₄)₄S₂Mo₁₈O₆₂·CH₃CN として結晶化す る. 結晶を粉砕するか長時間空気中に放置すると、 CH₃CN 分子が揮散し黄色粉末 (NEt₄)₄S₂Mo₁₈O₆₂ とな る. この粉末を CH₃CN から再結晶させると先の結晶 組成が復現するので、粉末及び結晶状態のいずれにおい ても、 $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ 錯体の構造³⁾ が保持されている と考えてよい. ちなみにこの構造は α - $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ と同形であって、Dawson 型構造である.

(NEt₄)₄S₂Mo₁₈O₆₂ の赤外スペクトルには, SO₄ に特 徴的な吸収帯が 1070 (対称伸縮) 及び 1170 cm⁻¹ (非 対称伸縮) に現れる⁴⁾.

CH₃CN 溶液中の紫外吸収スペクトルは、測定した全 波長域で Beer 則が成立するので、 $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ に固 有のものと言ってよい. 極大吸収波長 λ =330 nm にお けるモル吸光係数は ε_{λ} =2.71×10³ M⁻¹ cm⁻¹ である.

2・1・2 Na (NMe₄) ₃S₂Mo₅O₂₃・4H₂O 及び (NMe₄)₄-S₂Mo₅O₂₃ Na₂MoO₄・2H₂O 12 g を水 175 ml に溶解 し、これに 10 M H₂SO₄ 25 ml と EtOH 300 ml を混合 する. この母液は日光にさらされると青色錯体を副生す るので、以下の操作中、結晶を母液から分離するまでは 暗所で行うのがよい.上述の混合物を 15 分間室温に保 ち、よくかき混ぜながら NMe₄Cl 5 g を添加する.結晶 の核を生成させるためにいったん 15°C まで冷却し、こ の温度に 15 分間保つ.5°C の冷蔵庫に 1 夜静置する と、無色透明の結晶が容器の側壁に、そして多量の微結 晶が底面に成長する.母液から分離した結晶を EtOH で洗浄した後風乾すると、Na(NMe₄)₃S₂Mo₅O₂₃· 4H₂O 塩が 15 g 得られる⁵⁾.塩の赤外スペクトルには、 707,911,937,1032,1122,1242 cm⁻¹ に強い吸収帯が現 れる.この中で、SO₄ に特徴的なものは 1032 (対称伸 縮)、1122 (非対称伸縮)及び 1242 cm⁻¹ (S=O 末端) である.

上記の操作で、EtOH の代わりに $(CH_3)_2CO$ を有機 溶媒として混合すると、目的錯体は $(NMe_4)_4S_2Mo_5O_{23}$ 塩として単離される. この塩の結晶は母液から分離する とすぐに風壊する.

標記の2種類の塩は,陽イオンの種類と結晶水の有 無で互いに区別されるが,共通して $[S_2Mo_5O_{23}]^{4-}$ 錯 体を含んでいる. どちらの塩も水に溶けるが,溶けると 同時に錯体は分解する. CH₃CN には, 2×10⁻⁴ M まで 溶ける. この溶液の紫外吸収スペクトルは Beer 則に従 い,極大吸収波長 λ =213 及び 243 nm におけるモル吸 光係数 はそれぞれ ϵ_{λ} =3.2×10⁴ 及び 3.3×10⁴ M⁻¹ cm⁻¹ である.

2・1・3 (NⁿBu₄)₂SMo₁₂O₄₀ Na₂MoO₄·2H₂O 12.1 g を水 400 ml に溶解したものに, NH₄VO₃ 0.12 g を 2 M H₂SO₄ 100 ml に溶解したものを加え, 更に, (CH₃)₂CO 500 ml を混合する. 室温で1時間かき混ぜ た後 NⁿBu₄Br 20 g を添加すると黄色沈殿が生成する. 水と EtOH で順次洗浄した後風乾した沈殿(約5g)を 300 ml の CH₃CN 中に分散させる. 不溶の画分を回収 し, (CH₃)₂CO を用いて再結晶すると標記の塩が 170 mg の収量で得られる⁶⁾.

この塩の赤外スペクトルは 805, 877, 982, 1155 cm⁻¹ に強い吸収帯を有し、これは、Keggin 型構造の [XMo₁₂O₄₀]ⁿ⁻ 錯体 (X=P, Si, Ge, As) が示すものと 酷似している. X 線解析による構造の確認を進めて いるが、SO₄²⁻ をヘテロイオンとする Keggin 型 [SMo₁₂O₄₀]²⁻ 錯体の形成が強く示唆される.

 CH_3CN に溶解した塩は $\lambda=315 \text{ nm}$ に極大吸収を示し、 $\epsilon_{\lambda}=2.54 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ である.

The Japan Society for Analytical Chemistry

総合論文

2・2 青色モリブド硫酸錯体

Na₂MoO₄·2H₂O 2.4g を水 45 ml に溶解したものに 10 M H₂SO₄ 15 ml と CH₃CN 40 ml を混合する. その 全量を電解セルにとって,繊維状 GC 0.5 g (Tokai Carbon, GC-20) を作用電極,白金線を対極にして, -0.10V vs. SCE で定電位電解する. このとき,電流-時間曲 線を記録すると,電流値は電解開始後 t=0.75 h で最大 となり,その後徐々に減少して, t=5 h で残余電流値 にもどる. この電解操作によって生じた青色溶液から, 次の 2 種類の青色 (還元型) モリブド硫酸錯体が単離 される.

2・2・1 (NMe₄)₅H₃S₂Mo^{VI}₁₄Mo^V₄O₆₂・4H₂O, (NMe₃-C₂H₄OH)₅H₃S₂Mo^{VI}₁₄Mo^V₄O₆₂・4H₂O 上記の電解 で電流値が最大に達しているとき (t=0.75 h), 生成し ている青色溶液 100 ml に対して NMe₄Cl 3 g, 又は, [NMe₃C₂H₄OH]Cl 5 g を混合する.遠沈法で捕集した 青色沈殿を水で洗浄し Drierite 上で乾燥すると,標記の 塩が 0.7~1 g 得られる⁷⁾. このようにして,混合原子価 錯体 [S₂Mo^{VI}₁₄Mo^V₄O₆₂]⁸⁻ が単離されるが,この錯体 の組成は [(SO₄)₂(Mo^{VI}O₃)₁₄(Mo^VO₃)₄]⁸⁻ と表すこと ができる.これは黄色錯体 [S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻(2・1・1 節) の 4-電子還元体である.

2・2・2 (NMe₄)₂Na₄H₅S₄Mo^{V1}₃Mo^V₃O₃₄, (NMe₃-C₂H₄OH)₂Na₃H₃S₄Mo^{V1}₃Mo^V₃O₃₄及び [NH₂C-(NH₂)₂]₃Na₂H₃S₄Mo^{V1}₃Mo^V₃O₃₄ 先述の電解がほ ぼ終了した時点 (t>5 h) で, 溶液 100 ml 当たり, NMe₄Cl 3 g, [NMe₃C₂H₄OH]Cl 5 g あるいは NHC-(NH₂)₂·HCl 5 g を混合する. 生成した沈殿を 25% の 水を含む EtOH で洗浄し Drierite 上で乾燥すると, 標 記の 3 種類の塩が約 600 mg 得られる⁷⁾. いずれの塩も 混合原子価錯体 [S₄Mo^{V1}₃Mo^V₃O₃₄]¹¹⁻を含んでいる. この錯体の組成は形式上 [(SO₄)₄(Mo^{V1}O₃)₃-(Mo^VO₃)₃]¹¹⁻と表すことができる. 組成比 Mo/S=6/4を有するモリブド硫酸錯体の 3-電子還元体 であるが, その母体となる酸化型錯体を単離するには到 っていない.

2・3 モリブド亜リン酸錯体

2・3・1 Na₂H₅(NEt₄)₃(HP)₅Mo₆O₃₃ Na₂MoO₄· 2H₂O 3.63 g と H₃PO₃ 2.46 g を水 40 ml に溶解し, これ に 10 M HCl 1 ml と (CH₃)₂CO 60 ml を混合する. こ の溶液に NEt₄Br 5 g を溶解させ, その後, 5°C に冷却 して一夜静置する. 生成した無色の微結晶を捕集し, EtOH で洗浄する. 結晶は弱い吸湿性を示すが, 100°C で 5 時間乾燥すると, 標記の塩となる⁸). 塩の中には HPO₃²⁻の錯体 [(HP)₅Mo₆O₃₃]¹⁰⁻の形成が認められる.

塩は水に溶けて分解する.これまで試みた範囲内で, この塩を溶解する有機溶媒は見つからなかった.

2・3・2 NaH₃(NEt₄)₄(HP)₄Mo₈O₃₆·2H₂O Na₂-MoO₄·2H₂O 3.63 g とH₃PO₃ 2.46 g を水 60 ml に溶解 する. dil. NaOH を添加して pH 3 とした溶液に EtOH 40 ml を混合し,更に NEt₄Br 5 g を加える. 冷所 (5℃) に静置すると,数日後に無色透明の結晶が成長 する. 結晶を EtOH で洗浄し Drierite 上で乾燥する と,標記の塩が 0.3 g 得られる.

塩の赤外スペクトルには、HPO₃に基づく吸収帯が、 1004, 1023, 1036, 1054, 1089, 1108, 1135 cm⁻¹ に現れ る. 1000 cm⁻¹ 以下の吸収帯は Mo-O 結合の伸縮と変 角振動によるものである.

2・3・3 H(NⁿBu₄)₃(HP)₂Mo₁₂O₄₂·4H₂O Na₂-MoO₄·2H₂O 12g を水 155 ml に溶解し, 続いて, conc.HCl 45 ml と CH₃CN 300 ml を混合する. これに Na₂HPO₃·5H₂O 1g を加えると, 溶液は強い黄色を呈 する. よくかき混ぜながら数分間置いた後, NⁿBu₄Br 15g を添加する. 生成した黄色沈殿を水及び EtOH で 順次洗浄し Drierite 上で乾燥すると, 標記の塩が約 4g 得られる⁹⁾.

赤外スペクトルには 1085, 938, 810 及び 525 cm⁻¹ に 顕著な吸収帯が現われる. この中で, 1085 cm⁻¹ のもの は HPO₃ に帰属される. このように錯体は確かに HPO₃²⁻ をヘテロイオンとするものであるが, 黄色錯 体であって, しかも還元されて青色錯体に変化 (4・2・2 及び 5・3 節) する点は興味深い.

2•4 モリブドピロリン酸錯体: (N"Bu₄)₄P₂-Mo₁₈O₆₁

Na₂MoO₄·2H₂O 3g と Na₄P₂O₇·10H₂O 0.56g を水 90 ml に溶解し,これに conc.HCl 13 ml と CH₃CN 150 ml を混合する.室温で 1 時間かき混ぜた後,N"Bu₄Br 2g を加えると目的錯体は黄色の沈殿となる.沈殿は, 水と EtOH で順に洗浄し,いったん風乾する.少量の 不純物 (N"Bu₄)₃PMo₁₂O₄₀ を除くために,CH₃CN か ら再結晶する.溶媒を自然蒸発させると,標記の塩が黄 色透明の単結晶として 1.5g 得られる¹⁰⁾.結晶は徐々に 風壊するが,外見の変化にかかわりなく,このなかには $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$ 錯体が保たれる.又,この錯体が $P_2O_7^{4-}$ を含有することを HPLC によって直接確認し た.X線解析法による構造の確認を進めているが,こ の 錯 体 は Dawson 型 構 造 の 異 性 体 で あって, $[H_2AsW_{18}O_{60}]^{7-}$ や $[H_3BiW_{18}O_{60}]^{6-}$ 錯体と同形¹¹⁾¹²⁾ であると考える.

塩の赤外スペクトルには、 P_2O_7 に帰属される吸収帯 が 1090 と 1118 cm⁻¹ に現れる.

この塩は、CH₃CN、(CH₃)₂CO、DMSO、1,4-dioxane に易溶である. CH₃CN 溶液中の紫外吸収スペクトル は、波長 λ =310 nm に ε_{λ} =3.48×10⁴ M⁻¹ cm⁻¹ の吸 収極大を有する.

2•5 モリブドバナジン酸錯体

 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ と NH_4VO_3 を混合した一連の溶液 から、 VO_4^{3-} をヘテロイオンとする 4 種類の錯体を単 離することができる. これらはいずれも一つの VO_4^{3-} をその構造の核にしている.

2・5・1 (**N**^{*n*}**Bu**₄)₃**VMo**₁₂**O**₄₀ Na₂MoO₄·2H₂O 6.05 g (25 mmol) を水 170 ml に溶解したものに, NH₄VO₃ 0.3 g (2.5 mmol) を conc.HCl 26 ml に溶解したものを 混合し, これに CH₃CN 300 ml を加える.室温で 30 分 間かき混ぜた後, N^{*n*}Bu₄Br 5 g を添加すると目的錯体は 黄色沈殿となる.水と EtOH で洗浄し,風乾した沈殿 を CH₃CN から再結晶すると,標記の塩が約 3 g 得ら れる¹³).

塩の赤外スペクトルは、776,887,958 cm⁻¹ に強い吸 収帯を示し、これまでに知られている Keggin 型錯体の スペクトルと基本的に一致する. Keggin 型 $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$ が単離されたものと考えてよい. X線 解析による構造の確認を進めているが、この錯体の電気 化学的性質(4.2.3 節)からも、この構造の推定はほぼ 確かであろう.



Fig. 1 Absorption spectra of 0.04 mM (1) $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$, (2) $[V(VMo_{11})O_{40}]^{4-}$, (3) $[HV(V_2Mo_{10})O_{40}]^{4-}$ and (4) $[H_2V(V_3Mo_9)O_{40}]^{4-}$ in neat CH₃CN

この塩は水, EtOH に不溶であるが, CH₃CN, (CH₃)₂CO, 1,4-dioxane に可溶である. CH₃CN 溶液中 の紫外吸収スペクトルは, λ =310 nm に ϵ_{λ} =1.92×10⁴ M^{-1} cm⁻¹ の吸収極大を示す (Fig. 1 曲線 1).

2・5・2 (NⁿBu₄)₄V (VMo₁₁)O₄₀, (NⁿBu₄)₄HV (V₂-Mo₁₀)O₄₀, (NⁿBu₄)₄H₂V (V₃Mo₉)O₄₀ Na₂MoO₄. 2H₂O 6.05 g (25 mmol) を水 75 ml に溶解したものと NH₄VO₃ 1.17 g (10 mmol) を 2 M HCl 125 ml に溶解 したものとを混合する. これに CH₃CN 300 ml を混合 すると,溶液は淡黄色から橙色に変わる. 室温で 1 時 間かき混ぜた後 NⁿBu₄Br 10 g を添加すると,目的錯体 は橙色沈殿となる.水と EtOH で順に洗浄し風乾した ものを, CH₃CN 350 ml から再結晶する. この操作によ って,標記の塩の最初のものが約 5 g 得られる¹⁴.

NH₄VO₃ を 2.05 g (17.5 mmol) 及び 2.98 g (25 mmol) 用いて先の操作を繰り返すと,混合した NH₄VO₃ の量に応じて,標記の塩の第二,第三のもの がそれぞれ約 5 及び 7.5 g 得られる、

これら 3 種の塩の赤外スペクトルには目立った差異 はなく,いずれも,774,880,946 cm⁻¹ に強い吸収帯が 現れる.

塩は CH₃CN に可溶である. その溶液の紫外吸収スペクトルを Fig. 1 にまとめて示した.

2.6 イソポリモリブデン錯体: (N"Bu₄)₉Mo₆O₁₉

 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O 2.4 g を水 25 ml に溶解し、これに$ $10 M HCl 5 ml と <math>(CH_3)_2CO$ 70 ml を混合する. この 溶液に NⁿBu₄Br 2 g を添加すると、標記の塩が黄色沈 殿 (約 2 g) となる.塩は $(CH_3)_2CO$ から再結晶す る.

塩の赤外スペクトルには 436, 598, 798, 956 cm⁻¹ の,又, ラマンスペクトルには 210, 290, 602, 813, 960, 988 cm⁻¹ の吸収帯があって,分光法による塩の同定は 容易である.

この塩は多くの極性溶媒に可溶である. CH_3CN 中の 紫外吸収スペクトルに見られる三つの極大吸収 (λ =222, 257, 325 nm)は、溶液中の $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ 錯体 を確認するための確実でしかも簡単な指標となる¹⁵⁾.

3 ヘテロポリ錯体の構造化学

3・1 ヘテロイオンの種類と錯体の構造

ヘテロイオンの価数や構造の対称性,中心原子の種類 と酸化数などと,そこから生ずる錯体の構造との関連 は,錯生成反応の特異性を体系化するうえで重要であ る. ヘテロポリ錯体を組成比で区別すると、多数のものが Mo/X=12/1, 18/2, 5/2 に分類される. ここで、X は、ヘテロ原子を表している. これらの組成比は、錯体 の構造がそれぞれ Keggin 型(K構造と略す)¹⁶⁾, Dawson 型(D構造)¹⁷⁾及び Strandberg 型(S構造)¹⁸⁾構造 であることの十分条件ではあるが、幾つかの構造異性が 可能であるので、必要条件ではない.

Baker と Figgis は K 構造を基本にして、この構造に 可能な異性体の数や三元ヘテロポリ錯体に見られる組成 比を詳しく考察している¹⁹⁾. Dawson は、自ら解析した D 構造が K 構造から導かれることを示している. D と K の両構造を結ぶものとして Dawson が想定した中間 体の構造が、その後、Mo/X=9/1 錯体²⁰⁾²¹⁾で実際に知 られるようになった. 総じて, K, D 及びこれらに類縁 の構造を有する錯体は、Ta対称のヘテロイオンから生 ずることになる.これに対して,S構造は異質である. この構造は、T_d対称と C_{3v}対称のヘテロイオンのいず れからも導かれる.これは、S構造内でヘテロイオンの 3 頂点だけが MoO₃ 縮合環に結合することに対応して いる. 実際著者らは、PO4³⁻をヘテロイオンとする と、K 構造 [PMo12O40]³⁻ と S 構造 [P2Mo5O23]⁶⁻ が 同時に生成し、水・EtOH 混合系で両者が平衡を形成す ることを観測した²²⁾.

モノ置換リン酸エステル並びに亜リン酸とその誘導体 などの一連のリン化合物をヘテロイオンとし、そこから 生ずるヘテロポリ錯体を系統的に研究すると、ヘテロイ オンを構成する酸素原子の数と配置が同じであれば、ヘ テロイオンに結合している置換基の性質やイオンの中心 にあるヘテロ原子の酸化数によらず、これらは等しく S 構造の錯体を形成することが明らかとなる²²⁾. ほぼ同 様のことが硫黄やセレン化合物についても成立し、 S^{IV}O₃²⁻ と Se^{IV}O₃²⁻ からそれぞれ対応する S 構造の 錯体が導かれている²³⁾²⁴⁾.

Table 1 は、ヘテロ原子の種類とヘテロポリ錯体の構 造との対応を周期表の上に重ねて示したものである. P と As をヘテロ原子とするところに多数の錯体が集中し ている. この表のなかで、ヘテロ原子 S に関する部分 はごく最近完成したものである. それまで、S^{IV}O₃²⁻ から S 構造の [S^{IV}₂Mo₅O₂₁]⁴⁻ 錯体²³⁾ が生ずることは 知られていたが、S^{VI}O₄²⁻ から生ずる錯体には定説が なかった. むしろ、多くの合成研究が不首尾に終って、 このことから暗々裏に、S^{VI}O₄²⁻ は錯体を形成する能 力がないものとさえ思われていた. しかし、これらの錯 体は共通して水・有機溶媒混合系で形成されることが分 かった (2·1 節). 同様の錯体は、氷酢酸溶媒中でも得 られるようになった²⁵⁾²⁶⁾.

有機溶媒の効果は、ヘテロ原子 V を含有する一群の 錯体にも及ぶことが分かる. [VMo₁₂O₄₀]³⁻ 錯体は 水・CH₃CN 混合系から(N^{*}Bu₄)₃VMo₁₂O₄₀ 塩として 単離できることが、初めて知られるようになった(2·5·1 節).

3・2 D構造中のヘテロイオン PO₄³⁻ と SO₄²⁻

 SO_4^{2-} や VO_4^{3-} をヘテロイオンとする錯体が有機溶 媒の共存によって生ずることの説明は、これまでの溶液 化学的考察を単に延長するだけでは不十分である. これ には、混合溶媒に関する新しい提案が将来必要とされる ようであるが、これに先立って、 PO_4^{3-} (水溶媒系)と SO_4^{2-} (水・有機溶媒混合系)から生ずる D 構造の錯 体を幾何学的に対比して、ヘテロイオンの性質がヘテロ ポリ錯体の構造上、どの部分に強く反映されるのかを調 べることができる.

Table 1	Occurrence of heteropolymolybdates having Strandberg (S), Keggin (K) and Dawson (D)-type struc-	-
	tures along the nature of the hetero-atoms on the periodic table	

$K^{\dagger}: BW_{12}O_{40}{}^{5-}$			
	K: SiMo ₁₂ O ₄₀ ^{4–}	S: $P_2Mo_5O_{23}^{6}$, $(HP)_2Mo_5O_{21}^{4}$ K: $PMo_{12}O_{40}^{3}$ D: $P_2Mo_{18}O_{62}^{6}$	S: $S^{VI}_{2}Mo_{5}O_{23}^{4-}$, $S^{IV}_{2}Mo_{5}O_{21}^{4-}$ $K^{\dagger\dagger}$: $SMo_{12}O_{40}^{2-}$ D: $S_{2}Mo_{18}O_{62}^{4-}$
		$K^{\dagger\dagger}: VMo_{12}O_{40}{}^{3-}$	
	K: GeMo ₁₂ O ₄₀ ⁴⁻	S: $As_2Mo_5O_{23}^{6-}$ K: $AsMo_{12}O_{40}^{3-}$ D: $As_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$	S: $Se^{IV_2}Mo_5O_{21}^{4-}$

† The corresponding molybdate complex is unknown. †† The structure is not yet confirmed by X-ray analysis.

著者らは (NEt₄)₄S₂Mo₁₈O₆₂·CH₃CN (2·1·1 節)の 単結晶構造解析を行い³⁾, この塩を構成するヘテロポリ 錯体 $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ が D 構造であることを確かめた. 他方, Strandberg²⁷⁾ は Na₆P₂Mo₁₈O₆₂·24H₂O 塩を解析 し,この塩には同形の錯体 $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ が存在する ことを明らかにしている.両者の結果を重ねると, SO₄²⁻ と PO₄²⁻ の構造化学的な対比が可能となる.

D 構造内で, $SO_4^{2^-}$ の S-O 距離は 1.42~1.52 Å, O-S-O 結合角は 106~111°の間にあって, このイオン は少しゆがんだ正四面体である. 他方, $PO_4^{3^-}$ も同程 度にゆがんだ四面体であって, P-O 距離は 1.50~1.56 Å で変化している. $SO_4^{2^-}$ は $PO_4^{3^-}$ より小さく, これ が D 構造の核として働くためには, 18 個の MoO₃ 縮 合体の構造全体に次のような補償が必要となる. Fig. 2 はこのことを示すためのものであって, D 構造の骨 格, すなわち 18MoO₃ 縮合体中 Mo 原子の位置を●印 で表してある. Mo 原子は図の上方から下方にかけて四 つの層を形成し,最上と最下層には(正三角形に近い)



Fig. 2 Comparison of dimensions of the molybdenum frameworks between the isostructural $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ and $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ complexes From the Mo-Mo distance in the former complex the corresponding Mo-Mo distance in the latter is subtracted and the differences are indicated in terms of 10^{-3} Å. The positive and negative signs for the values are marked with \triangle and \bigtriangledown , respectively.

三角形,又中間の2層には(正六角形に近い)六角形 の配置が見られる. ヘテロ原子 P と S は六角形の中心 に入る. Fig. 2 で, Mo-Mo 間に割り付けた数字は $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ と $[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$ の大きさを比べた結 果である. 前者において, 原子間距離が後者より増すと ころは△印を、又、減少するところは▼印を付し、この 距離の差を 10⁻³ Å の単位で示している. この図で最初 に分かることは、[S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻内の二つの六角形の 間隔が、0.018~0.044 Å の範囲で短くなっていることで ある. SO_4^{2-} が PO_4^{3-} に比べて小さいことが、まずこ の部分に現れてくる.次に目立った点は, [S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻内の六角形と三角形の各辺が長くなっ て現れる. つまり, S-Mo 間の距離が P-Mo に比べて 増大することである. S⁶⁺-Mo⁶⁺ 間の静電的な反発が P⁵⁺-Mo⁶⁺ に比べて強くなり, これを緩和するために Moの原子がS原子から離れる傾向が現れている.

3-3 K, D 及び S 構造と化学的性質

 PO_4^{3-} と SO_4^{2-} をヘテロイオンとすると標記の構造 のすべてが可能であることが、本研究で明らかとなっ た.前者のイオンは水溶媒系で、後者は有機溶媒の共存 下で錯生成するという違いはあっても、これらの錯体は ひとたび生成すると、その化学的性質はヘテロイオンの 種類によらず、むしろ、K、D あるいは S といった MoO_3 縮合体の構造の特質を反映することになる.

K と D 構造の化学的性質には多くの共通点がある. モリブデン錯体について言えば、両者はともに近紫外部 (300~350 nm) に極大吸収帯をもっていて黄色を呈す ること、極性有機溶媒に著しい親和性があって、これら の溶媒に対して種々の塩が易容であること(ただし NMe4 塩は難溶)、電気化学的な還元が可能で可逆なボ ルタモグラムを与えること、還元された錯体は可視部の 光吸収(600~900 nm)によって青色を呈すること、な どが挙げられる.一方、S 構造の錯体は紫外部 (240~260 nm)の吸収帯をもつのみであって、無色で あること、ほとんどの有機溶媒に溶けないこと、種々の 塩は水に溶けて素早く分解すること、電気化学的に不活 性であること、などの特徴を持っている.

これまでの経験をまとめると, 錯体の化学的性質が錯体の部分構造, すなわち Mo 原子が作る六員環と五員 環によく対応することが分かる. Fig. 3a は, ヘテロ原 子と最も多数の Mo 原子を含むように選んで描いた, K 及び D 構造の断面図である. ヘテロ原子 X の周りに Mo 原子が作る六角形の配置が現れる. Fig. 3b は S 構 造の透視図である. 環状に配置する 5 個の Mo 原子は



Fig. 3 Arrangement of Mo atoms around Xheteroatom(s) in (a) Dawson and Keggin-type and (b) Strandberg-type structures

ほとんど同一平面上にあって、この平面上で少しゆがん だ正五角形を描くことになる、二つの X 原子はこの平 面から約 2 Å 離れて平面の両側に位置し、これらを結 ぶベクトルはこの平面に垂直である.

Fig. 3 は、ヘテロポリ錯体が形成されるための構造化 学的な要因を暗示している. $P_2O_7^{4-}$ や VO_4^{3-} は、構 造上、図中の XO₄ や XO₃ に代わり得るので、これら の Lewis 塩基に Mo⁶⁺ が配位した錯体の存在が許され そうである. はたして、前者は $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$ 錯体 (2·4 節)を、又、後者は $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (2·5 節)を 形成することが分かった. これらはいずれも電解還元を 受けて青色錯体に変換されるので(4·2·2, 4·2·3 節)、 構造は部分的に Mo 原子による六員環 (Fig. 3a) が形 成されていると考えてよい.

4 水・有機溶媒混合系における錯体の生成図

錯体の生成量は、Mo(VI) 濃度と酸性度のほかに、 有機溶媒の種類と濃度に依存する.紫外可視スペクトル 法、ボルタンメトリー法、赤外スペクトル法を適用し て、錯体が有利に生成する領域(生成図)を知ることが できる.又、この生成図を用いると、錯生成反応の特徴 や錯体間の類縁関係を見通すことができる.これらの知 見を、測定に用いた方法ごとにまとめた.

4・1 紫外可視スペクトル法と [Mo₆O₁₉]²⁻, [S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻, β-[PMo₁₂O₄₀]³⁻ 錯体の生成図

イソポリ錯体 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ は、水溶媒中でごくわず か生成するにすぎない²⁸⁾. しかし、比較的最近の研究 で、この錯体は水溶媒中からリン酸トリブチル²⁹⁾やシ クロヘキサノン³⁰⁾に抽出されてくることが知られるよ うになった、又、Mo(VI)の酸性水溶液に 50% 以上 (CH₃)₂CO が共存するときに生成する黄色化合物³¹⁾が このイソポリ錯体であることが明らかになった¹⁵⁾. こ の錯体の示す黄色は, K 及び D 構造のモリブデン錯体 の呈色と紛らわしく, 又, これらの錯体が一斉に生成す ると, 化学的性質が酷似しているので相互の分離は不可 能に近くなる.

 CH_3CN , DMF, EtOH, 1,4-ジオキサン, $(CH_3)_2CO$ を水溶媒に添加して, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ の生成量の変化を吸 光光度法で測定した. いずれの溶媒についてもその濃度 が 40~60% に達したとき, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ が有利に生成 することが分かった¹⁵⁾.

Fig. 4a は CH₃CN 濃度を一定(50%)に保って, [Mo₆O₁₉]²⁻の生成領域を Mo(VI) 濃度と H₂SO₄ 濃 度の関数として示したものである. 錯体の生成は2分 以内に完了し,溶液は安定した黄色を呈する. 図中,高 い吸光度を示す領域がこの錯体の生成を示すもので、こ れらの溶液に第四級アンモニウムイオンを添加すると, 錯体は黄色の塩として沈殿する(2.6節).一方, Fig. 4a のような吸光度を示す溶液, すなわち Mo(VI)/ H₂SO₄/CH₃CN 混合物を 80°C で 1 時間加熱すると, 新たな黄色発色が起こる. 放冷後吸光度を再度測定する と, Fig. 4b が得られる. 図の右上方, すなわち高 Mo(VI) 濃度~高 H₂SO₄ 濃度領域の混合物が一斉に強 く発色している. 第四級アンモニウム塩を添加すると, ここからはヘテロポリ錯体 [S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻ が沈殿する $(2 \cdot 1 \cdot 1 節)$. $[Mo_6O_{19}]^{2-} \ge [S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ はいずれ も有機溶媒共存下で生成するが、生成に有利な酸性度に は明りょうな差があって前者は弱酸性、後者は強酸性条



Fig. 4 Formation of (a) $[Mo_6O_{19}]^{2^-}$ and (b) that of $[Mo_6O_{19}]^{2^-}$ and $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4^-}$ in $Mo(VI)/H_2SO_4/50\% (v/v)$ CH₃CN solutions.

The absorbances, which are measured at 400 nm by using a 1 cm-cell (a) before and (b) after heating the solutions at 80°C for 1 h, are plotted as functions of the solution composition.

件下で生成する.その他,錯体の生成速度にも差異があって前者は常温でも迅速に生成するのに対して,後者は24h後にようやく15%の収率に達するにすぎない⁴⁾.

同様に吸光光度法を適用して a- $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の生 成図を描いた. Fig. 5a は水溶媒中の生成図であって, この錯体が 95% 以上生成する領域に斜線を施してい る.同様の測定を,20% (Fig. 5b)及び 40% CH₃CN (Fig. 5c) 共存下で行うと,有機溶媒の効果によって錯 体の生成領域が拡がることが分かる.CH₃CN の効果で 目的錯体の生成領域が 1.2 M HCI 酸性以上にまで広が ると, PO_4^{3-} のクーロメトリー (5·1 節)が可能とな る.この図はその基礎条件を的確に示している.

 β - [PMo₁₂O₄₀]³⁻の生成領域を Fig. 5c に重ねて示し た.この錯体は、α- [PMo₁₂O₄₀]³⁻ と化学的性質が多く の点で一致するが、有機溶媒効果の受け方には顕著な相 違がある.すなわち、β体の生成には有機溶媒を添加す る順序が重要であって、溶媒が先に混合されている状態 で PO₄³⁻ を反応させる必要がある.生成したβ体はそ の条件において自発的にα体に変換する.又、有機溶 媒を含まない水溶媒系で、先に PO₄³⁻ を反応させα体 がいったん生成すると、その後有機溶媒を添加してもβ 体にもどることはない.これらの知見をもとにすると、 β体の存在にかかわるこれまでの分析化学上の混乱を次 のように整理することができる.

まず、 β -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻から α -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻へ、 及び、 β -[GeMo₁₂O₄₀]⁴⁻から α -[GeMo₁₂O₄₀]⁴⁻への



Fig. 5 Formation of α - and β -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ as functions of the concentrations of Mo(VI), HCl and CH₃CN

The latter complex forms only when PO_4^{3-} is reacted with the previously mixed Mo(VI)/ HCl/CH₃CN solutions, whereas the former forms repeatedly even though the order of addition of the reagents is altered. Concentration of CH₃CN is increased as (a) nil, (b) 20 and (c) 40% by volume. 自発的な変換反応を吸光光度法によって観測した. Fig. 6 に示した吸光度の時間変化から、 $\beta \rightarrow \alpha$ 変換の速度は 酸性度に依存するが、最終的な α 体の生成量は pH 0.5~3 の範囲で一定していることが分かる. 同じ測定 を $[PM_{0_{12}}O_{40}]^{3-}$ 錯体に対して行うと、先の場合とよ



Fig. 6 Formation and spontaneous conversion of β -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻ and β -[GeMo₁₂O₄₀]⁴⁻ as a function of pH in aqueous solutions

The mixtures of (a) $0.1 \text{ M Mo(VI)}/8 \times 10^{-4} \text{ M SiO}_2$ and (b) $0.1 \text{ M Mo(VI)}/1 \times 10^{-3} \text{ M GeO}_2$ were acidified with HCl to the desired pH and their absorbances were measured at 400 nm by using a 1 cm-cell against the time elapsed after the acidification.



Fig. 7 Formation of α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ in aqueous EtOH solutions

The absorbances of mixtures of (1) 0.1 M $M_O(VI)/2 \times 10^{-3} M$ $PO_4{}^{3-}$ and (2) 0.1 M $M_O(VI)/2 \times 10^{-3} M$ $PO_4{}^{3-}/20\%$ (v/v) EtOH are measured at 400 nm by using a 2 mm-cell and plotted against pH.

く似た吸光度-pH 曲線が得られる (Fig. 7, 曲線 1). そして,これに有機溶媒を添加すると,吸光度は pH 0.5~2.5 の範囲で目立って上昇し曲線 2 に変わる. こ のような事実から, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 錯体については $\beta \ge \alpha$ といった可逆な平衡が想定され,有機溶媒の添加 4 $\beta \mapsto \alpha$ の変化を生じさせるものと解されてきた. $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 錯体系のみを例外としたこの苦しい説明 は,吸光度の自発的変化の発見がこの系で遅れたためで ある. 有機溶媒の濃度と添加する順序を適切に選ぶこと によって, $\beta \rightarrow \alpha$ 変換を正しく観測することができる. Fig. 8 はこの一例であって,吸光度の時間変化を描いた 曲線 1~6 は, β 体が 40<CH₃CN<60% で最大生成す ること, $\beta \rightarrow \alpha$ 変換が酸性度一定 (1.2 M HCl)の下で

有機溶媒の濃度に依存した速度で進行すること,又, α 体が 0<CH₃CN<20% で生成し,その量が有機溶媒の 濃度と共に増加することはあっても,決してそこから β 体が生ずるものではないことなどを同時に示している³²⁾³³⁾.

4・2 ボルタンメトリー法

黄色ヘテロポリ錯体とイソポリ錯体 [Mo₆O₁₉]²⁻の 生成領域が重なる場合には、前節の紫外可視スペクトル 法は無力となる.代わってこの場合には、次のボルタン メトリー法が不可欠となる.



Fig. 8 Formation and conversion of β -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ as functions of the CH₃CN concentration and the standing time of (1) 2 min, (2) 20 min, (3) 2 h, (4) 5 h, (5) 14 h and (6) 35 h

In each run, a 40 μ l-aliquot of 0.1 M PO₄³⁻ solution was reacted with a 4 ml-portion of the pre-mixed solution composed of 0.05 M Mo(VI)/1.2 M HCl/varying amount of CH₃CN, and the change in absorbance at 400 nm was recorded against time by using a 1 cm-cell. **4・2・1** [Mo₆O₁₉]²⁻のボルタモグラム [Mo₆O₁₉]²⁻ は、DMF などの有機溶媒中で褐色の [Mo^V-Mo₅O₁₉]³⁻へと還元されるのに対し³⁴⁾、この溶媒中に 水が共存すると、錯体は還元と同時に Mo(VI) と Mo(V) に分解する、ボルタモグラムを詳細に解析した 結果、この電極反応は

$$[M_{06}O_{19}]^{2-} + 12H^{+} + 4e = M_0 V_2 O_5^{2+} + 2M_0 V_2 O_4^{2+} + 6H_2 O$$

に従っていることが分かった³⁵⁾.そして,電極表面近 傍での後続反応によって,青色イソポリ錯体が生成し, 又, PO_4^{3-} や SO_4^{2-} といった酸素酸イオンが共存する とそれらと反応して青色ヘテロポリ錯体が生成する.後 者の反応は SO_4^{2-} のボルタンメトリー定量法の基礎と なる(5·4 節).

4・2・2 [$P_2Mo_{18}O_{61}$]⁴⁻, [$PMo_{12}O_{40}$]³⁻, [(HP)₂-Mo₁₂O₄₂]⁴⁻のサイクリックボルタモグラム (CV) Fig. 9 に 50 mM Mo(VI)/0.5 M HCl/50% CH₃CN 混 合溶液の CV を示した. 測定には GC ディスクを作用 電極, SCE を参照電極として用いた. この溶液中では [Mo_6O_{19}]²⁻ が安定に生成し,その還元波が +0.1 V 付 近に現れるが,それよりも正電位側に酸化還元波は一切 生じない (曲線 1). 一般に, [Mo_6O_{19}]²⁻ はヘテロポ リ錯体よりも約 0.3~0.5 V 負電位側で還元波を示すの で,水・有機溶媒混合系で [Mo_6O_{19}]²⁻ が高濃度で副



Fig. 9 Cyclic voltammograms of (1) $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ and (2) $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$ in 50 mM Mo(VI)/0.5 M HCl/50% (v/v) CH₃CN systems

The voltammograms were measured (1) without $P_2O_7^{4-}$ and (2) with 0.4 mM $P_2O_7^{4-}$ at a scan rate of 100 mV s⁻¹.

生しても、ヘテロポリ錯体生成の有無を観察するのに妨 害とならない.上述の溶液に $0.4 \text{ mM} P_2 O_7^{4-}$ を加える と、溶液の色は淡黄色から黄色に変化し、それに伴って CV は、波高の等しい三段の酸化還元波(曲線 2)を示 すようになる.これらは拡散律速の波であって、又、 ピーク電位が電位掃引速度に依存しないこと及び還元波 と酸化波のピーク電位の差が 27~33 mM の範囲である ことから、可逆な 2-電子酸化還元波であることが分か る.電流値は $P_2 O_7^{4-}$ 添加後約 20 分間増加し、その後 一定になる.曲線 2 は、 $[P_2 M_{018} O_{61}]^{4-}$ の錯体の生成 による CV であって、この条件下で錯体が安定である ことが分かる.

 $P_2O_7^{4-}$ は酸性溶液中で加水分解しやすく、その結果 生じた PO_4^{3-} が $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 錯体を形成し、この酸 化還元電流が先の CV に重なってくる可能性がある. これを確認するために, P₂O₇⁴⁻の代わりに等濃度の PO₄³⁻ を加え, [PMo₁₂O₄₀]³⁻ 錯体の CV を同様に記 録した. PO4³⁻を用いた場合にも類似の三段波が観察 されるが、このときの CV の時間変化には、第一波の 波高が減少するとともに第三波の波高が増加するという 特徴がある. この現象は α- 及び β-[PMo₁₂O₄₀]³⁻の混 合物中で CV を測定したことによるものであって、 β→α変換が起こったことを示している³⁶⁾. これは [PMo12O40]³⁻ 系に特異的な現象であり, $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$ には認められないものである. 又, [PMo₁₂O₄₀]³⁻と [P₂Mo₁₈O₆₁]⁴⁻の CV を詳細に調べ ると酸化還元電位にも有意な相違が認められる. これら のことから, Fig. 9, 曲線 2 で示した CV は間違いなく [P₂Mo₁₈O₆₁]⁴⁻ に固有のものである.

 HPO_3^{2-} には、Mo/P=6/5及び 8/4 の 2 種類の無色 錯体 (2·3·1 節, 2·3·2 節)に加えて、水・ CH_3CN 混 合系から黄色の Mo/P=12/2 錯体が生成する.50 mM Mo(VI)/0.5 M HCl/50% CH_3CN 系 (Fig. 9,曲線 1 の CV を与える)に 0.4 mM HPO_3^{2-} を加えると、二段の 酸化還元波が現れる.この波は拡散律速であり、電流値 は HPO_3^{2-} を添加後時間と共に増加し約 10 分で一定 値に達する.この CV は [$(HP)_2Mo_{12}O_{42}$]⁴⁻ 錯体の生 成 (2·3·3 節)によるものである.ノルマルパルスボル タモグラムの波形解析から、第一波は近接した二つの波 の合波であること、更に、クーロン数測定から、見掛け 上二段であった波は、実際には三段の 2-電子酸化還元 波であることが分かった⁹.

ボルタンメトリー法を用いて, $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$, $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, $[(HP)_2Mo_{12}O_{42}]^{4-}$ 錯体の生成領域を詳しく比較した. すなわち, 50 mM Mo(VI)/HCl/70%



Fig. 10 The formation of (1) $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$, (2) $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, (3) $[(HP)_2Mo_{12}O_{42}]^{4-}$ and (4) $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ as functions of the HCl concentration The currents of the first reduction wave in normal pulse voltammograms for 50 mM Mo(VI)/ HCl/70% (v/v) CH₃CN systems containing (1) 2 mM P₂O₇⁴⁻, (2) 0.2 mM PO₄³⁻ and (3) 0.2 mM HPO₃²⁻ are plotted against the HCl concentration, along with (4) the absorbances at 400 nm for the system without the phosphorus oxo-anions. The absorbances were measured by using a 1 cm-cell.

CH₃CN 系にP₂O₇⁴⁻, PO₄³⁻, HPO₃²⁻ をそれぞれ 0.2 mM 加え, このときのノルマルパルスボルタモグラム の第一波の波高を HCl 濃度に対してプロットし, Fig. 10 の曲線 1~3 に示した. $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ については, $\beta \rightarrow \alpha$ 変換が完了した後に測定したものである. 曲線 4 は, いずれのリン化合物も含まない溶液の 400 nm にお ける吸光度を測定し, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ の生成領域を描いた ものである. $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$ と $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 錯体の 生成領域が重なり合うのに対し, $[(HP)_2Mo_{12}O_{42}]^{4-}$ の生成領域は狭く, しかも $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ よりも酸濃度 が高い側に位置している. MoO_3 を試薬とすると $P_2O_7^{4-}$, PO₄³⁻, HPO₃²⁻ の電気化学的定量法が可能と なるが, これら三者の混合物を示差するのが困難になる のはこの事情によるものである.

CH₃CN 濃度が増すと CV 上の電流値は増加するの で,有機溶媒の共存によってこれら3種類の黄色ヘテ ロポリモリブデン錯体はいずれも一層有利に生成するこ とが分かる.又これらは,電気化学的還元によって青色 錯体に変換されるという共通の特徴を有している.

4・2・3 $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$, $[H_{x-1}V(V_xMo_{12-x})O_{40}]^{4-}$ の CV これまで、V(V) はいわゆるヘテロ原子とな らず、専ら MoO₃ 縮合環中の Mo(VI) に置換して、三 元ヘテロポリ錯体を生成するとされてきた.しかし、 CH₃CN などの有機溶媒を含む系では、V(V) は縮合環 の一部に置換すると同時にヘテロ原子として働き、その 結果 $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$ を始めとする一連の錯体 $[H_{x-1}-V(V_xMo_{12-x})O_{40}]^{4-}$: x=1, 2, 3, を生成することが分 かった¹³⁾¹⁴⁾.

Fig. 11 に 10 mM Mo(VI)/0.2 M HCl/50% CH₃CN 系に 0.2 mM V(V) を加えたときの CV の変化を示し た. V(V) を添加すると, $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ の還元波(曲線 1)の正電位側に二段の酸化還元波が観察される(曲線 2).第一波と第二波の波高が等しいこと, ピーク電位が 電位掃引速度によらず一定であること,又,酸化波と還 元波のピーク電位の差が 25~29 mV であることから, 曲線 2 の二段波は可逆な 2-電子波であって, $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の生成(2·5·1節)に基づくものであ る.電流値が V(V)の添加後数分で一定になり,その 後変化しなかったことから,この条件下で錯体は安定で あることが分かる.

溶液の組成を一定に保って V(V) の濃度を増加させ



Fig. 11 Cyclic voltammograms of 10 mM Mo(VI)/0.2 M HCl/50% (v/v) CH₃CN systems (1) without V(V), (2) with 0.2 mM V(V) and (3) 1.0 mM V(V)

The measurements were made at a scan rate of 100 mV s⁻¹.

ると、約 0.2 V 正電位側に新たな酸化還元波が現れ、その電流値は加えた V(V) 濃度と共に増加する(曲線 3). ヘテロポリ錯体の MoO_3 縮合環内で Mo(VI) に置 換した V(V) は Mo(VI) より正電位側で酸化還元を受 けることが知られている.従って、上記の CV では過 剰の V(V) が Mo(VI) に置換した混合錯体、 $[H_{x-1}V(V_xMo_{12-x})O_{40}]^{4-}$ が生成したことを意味して いる.

Fig. 11 に示した CV で, $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 錯体中の Mo(VI) による還元電流値 i_1 (曲線 2) と $[H_{x-1}V (V_xMo_{12-x})O_{40}]^{4-}$ 錯体で縮合環中の V(V) による還 元電流値 i_2 (曲線 3) を用いると, これらの混合錯体の 生成条件を比較することができる. その結果, 混合錯体 $[H_{x-1}V(V_xMo_{12-x})O_{40}]^{4-}$ のほうが $[VMo_{12}O_{40}]^{3-}$ よりも低い酸濃度で有利に生成することが分かる. この ことを基にして, 2·5·2 節で述べたような錯体の単離が 可能となった.

一方, W(VI) に V(V) を反応させると, これらを 同時に含有する Keggin 型の混合錯体が生成する.この 錯体は Lindqvist 型 [V₂W₄O₁₉]⁴⁻ 錯体が酸性水溶液中 で自発的に変換されて生成する、と説明されてい る³⁷⁾.上述のモリブデン錯体についても同等の変換反 応が起こるかどうかを確かめるために、Mo(VI)と V(V) から成る Lindqvist 型 (N"Bu₄)₃VMo₅O₁₉ を合成 し, 0.001 M HC1O₄/0.1 M NaClO₄/90% CH₃CN 溶 液中において CV を測定した. CV には、まず一対の可 逆な酸化還元波及び一つの還元波が 0.1 V 負電位側に観 察された. 一対の酸化還元波は [VMo₅O₁₀]³⁻ 錯体中 の V(V) による 1-電子酸化還元に対応し、他方、負電 位側の還元波は Mo(VI) によるものである.後者の還 元波に対応する酸化波が現れないことから, [VMo₅O₁₉]³⁻ 錯体は Mo(VI)の還元と共に分解する ことが分かる. この CV は時間と共に変化し、最終的 に混合錯体の CV (Fig. 11, 曲線 3) に一致する. この ことは、水·有機溶媒混合系で生成した [VMo₅O₁₉]³⁻ が自発的に Keggin 型混合錯体へ変換することを示して いる.

ヘテロポリ錯体の多くのものが、WO₃系では水溶液 中で容易に生成するのに対し、MoO₃系で生成する錯 体の種類は限られている.MoO₃系の錯体はむしろ、 水・有機溶媒混合系で目立って生成する.理由は不明で あるが、有機溶媒の効果がWO₃系よりもMoO₃系に 顕著に現れることは確かである.

4・2・4 ピーク電位の比較 K 及び D 構造のヘテ ロポリ錯体は、いずれも酸性条件下で可逆な 2-電子還 Table 2 Peak-potentials for the 2-electron reduction waves of heteropolymolybdates, observed in 95% (v/v) CH₃CN-water containing 0.1 M HC1O₄ at GC electrode

Heteropolymolybdate	Pe	otentials/	V vs. SC	E
[SMo ₁₂ O ₄₀] ²⁻	$(0.33)^{\dagger}$	$(0.25)^{\dagger}$		
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	0.34	0.25	0.00	
[AsMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻	0.34	0.25	0.02	
[VM012O40] ³⁻	0.36	0.28	0.02	
[SiMo ₁₂ O ₄₀] ⁴⁻	0.30	0.22	-0.07	
$[GeMo_{12}O_{40}]^{4-}$	0.35	0.27	0.02	
$[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-1}$	0.53	0.43	0.24	-0.06
$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$	0.54	0.44	0.21	
[AsMo ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻	0.54	0.44	0.24	
$[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$	0.45	0.38	0.25	0.01

[†] Values are uncertain to some extent due to the instability of the complex dissolved in the electrolyte solution.

元波を与える.これは、隣り合った一対の Mo(VI)-Mo(VI)が Mo(V)-Mo(V)に還元されるものとして 説明されている.著者らが新たに合成した錯体も含めて 現在までに知られている6種類のK構造及び3種類の D構造錯体について、0.1 M HClO₄を含む 95% CH₃CN 中で CV を測定し、2-電子還元波のピーク電位 を測定した.Table 2 にまとめた結果には D 構造に類 縁の構造をもつと考えられる $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$ 錯体の データも比較のために加えている. $[SMo_{12}O_{40}]^{2-}$ 錯体 はこの条件下で一部分分解するので、表中のピーク電位 はやや不正確であって参考値として掲げたものである.

 $[SMo_{12}O_{40}]^{2-}$ は二段波を与えた後分解するが,それ 以外の K 錯体はいずれも三段の 2-電子還元波を示し, 6-電子還元体までが安定に生成する. $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 以外の K 錯体のピーク電位にはほとんど差がなく,酸 化還元電位がヘテロ原子の種類に影響されないことが分 かる. これは D 錯体についても同様である. D 錯体の 中で, $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4-}$ は 8-電子還元体までが安定に生 成する. 又, D 錯体の酸化還元電位は K 錯体よりも高 いことが分かる. そして, $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4-}$ の電位は K と D 錯体の中間に位置する. いずれの錯体もピーク電 位間の差は,還元電子数が増すにつれて大きくなる傾向 を示す. 錯体の構造と CV の特徴に関する議論は,こ のようにようやく緒についてところであって,そのほと んどが未解決である. これは,青色ヘテロポリ錯体の構 造の多くが未知であることによっている. 4・3 赤外スペクトル法と [(HP)₂Mo₅O₂₁]⁴⁻, [(HP)₄Mo₈O₃₆]⁸⁻, [(HP)₅Mo₆O₃₃]¹⁰⁻の生成図

標記の錯体はいずれも無色である. 錯体の顕著な吸収 帯は紫外部にあって, 試薬として過剰に加える MoO₃ の吸収と重なり, 錯体の生成図を吸光光度法で描くこと はできない. これらの錯体は電気化学的に不活性であっ て, 錯体に固有のボルタモグラムは得られない.



Fig. 12 Formation of (A) $[(HP)_2Mo_5O_{21}]^{4-}$, (B) $[(HP)_4Mo_8O_{36}]^{8-}$ and (C) $[(HP)_5Mo_6O_{33}]^{10-}$ as functions of the concentrations of HCl and EtOH

These complexes were isolated from solutions composed of 0.15 M Mo(VI)/0.30 M H₃PO₃/HCl/ EtOH as the respective NEt₄-salts and identified according to their IR spectra as in Fig. 13. The mark \times points the optimal condition for the voltammetric determination of HPO₃²⁻ utilizing the formation of [(HP)₂Mo₁₂O₄₂]⁴⁻.



Fig. 13 IR spectra of (A) $Na_2(NEt_4)_2(HP)_2Mo_5O_{21}$, (B) $NaH_3(NEt_4)_4(HP)_4Mo_8O_{36} \cdot 2H_2O$ and (C) $Na_2H_5(NEt_4)_3(HP)_5Mo_6O_{33}$ in the KBr disk

水・EtOH 混合系における生成図を Fig. 12 に示し た. この図は,間接的な手法になるが,溶液中で生成し ている錯体を第四級アンモニウム塩として単離し,塩の 赤外スペクトル (Fig. 13)を同定することによって描 いたものである.生成図の左下方に $[(HP)_2Mo_5O_{21}]^{4-}$ の生成領域 (A)が示してある.この錯体が水溶媒中で 有利に生成することが分かる.これに対して, $[(HP)_4Mo_8O_{36}]^{8-}$ (領域 B)と $[(HP)_5Mo_6O_{33}]^{10-}$ 錯 体 (領域 C)には有機溶媒の共存が不可欠である.そ して,前者より後者に,より多量の有機溶媒が必要であ る.これらの塩はいずれも水によく溶けるが,溶けると 同時に錯体は分解する.

 $HPO_3^{2^-}$ を電気化学的に定量する(5·3節)ための基礎となる錯体 $[(HP)_2Mo_{12}O_{42}]^{4^-}$ の生成最適条件を, Fig. 12 中に × 印で示した. この条件が, $[(HP)_5Mo_6O_{33}]^{10^-}$ 錯体の生成域に接していることは 興味深いが,両錯体の構造化学的な関連は未解決である.

5 ヘテロポリモリブデン法の実際

MoO₃ 試薬の構造化学的及び溶液化学的考察に基づいて,次のような分析化学の領域が実現する.

5•1 PO₄³⁻のフロークーロメトリー

この方法は、他の分析法に比べて次の点に特徴があ る.(i)分析所要時間が短い(2分以内)ために、リ ン化合物試料の分解から生ずる PO_4^{3-} の混入が無視で きる、(ii)不安定な化学還元試薬を用いないので、試 薬の長期使用が可能である.(iii)電気量の計測値に基 づく絶対定量法であって再現性が良い、(iv)100 μ lの 試料を用いて 5×10⁻⁶~1×10⁻³ M といった広い濃度 範囲の定量が可能である.

定量は Fig. 14 のフロー電解系 (system I) で行う. 流路 Mo に一定流量 (1 ml min^{-1}) で 0.1 M Mo(VI)/2.4 M HCl/40% (v/v) CH₃CN 混合試薬を送る. 他方,流路 W には同速度で純水を流し,これに注入口 S より PO₄³⁻ 試料を負荷する. 両流路を M で混合すると,試薬濃度が 0.05 M Mo(VI)/1.2 HCl/20% CH₃CN となり,流路内で [PMo₁₂O₄₀]³⁻ 錯体が生成する. これが一定電位 +0.350 V vs. Ag-AgCl を印加したフロー電解セル E に入り, 2-電子還元を受ける. 自動記録された電気量 Q に Faraday の法則を適用してPO₄³⁻ 量を算出する. 本法を適用すると, PO₄³⁻ はもとより HPO₃²⁻, P₃O₁₀⁵⁻, ATP, p-グルコース-6-リン酸, CH₃OPO₃²⁻, CH₃PO₃²⁻ などのリン化合物中に含



Fig. 14 Schematic representation for flow-coulometric systems

System-I is for the determination of PO_4^{3-} , equipped with reservoirs of pure water (W) and molybdate reagent (Mo) composed of 0.1 M Mo(VI)/ 2.4 M HCl/40% CH₃CN and a mixing coil(M); System-II is for SiO₂ with a reservoir of the molybdate reagent (Mo) of 0.05 M Mo(VI)/0.5 M HCl and a water bath kept at 80°C. The symbols (E) and (S) denote a flow-electrolysis cell and a sample injector, respectively.

有される微量の PO_4^{3-} が、母体のリン化合物の分解に よる妨害を受けずに定量される³⁸⁾.

以上のような定量法が可能になるのは、反応系内に CH₃CN が混合されているからである. この溶媒の効果 は先に掲げた Fig. 5 から読み取ることができる. CH₃CN が存在しない場合 (Fig. 5a), $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ 錯体は 0.6 M HCl のごく近傍で定量的に生成し、それ 以上の高酸性領域で分解する. しかし、錯体の還元が可 逆になってクーロメトリーが可能となるには 1.2 M 以 上の酸性度が必要である. CH₃CN が 20% 混合される と (Fig. 5b), 錯体は 1.2~2.1 M HCl で定量的に生成 する. 上述のクーロメトリーでは、この条件が満たされ ている. ちなみに、この条件下では、 β - $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ の副生 (Fig. 5c) による妨害を避けることにもなって いる.

5•2 SiO₂のフロークーロメトリー

この方法を確立するには解決すべき問題が二つある. その一つは、一定流量で送られているキャリヤー溶液中で $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ 錯体を迅速にしかも定量的に生成させること、他の一つは、生成させた錯体を適切な電位の 520



Fig. 15 Coulopotentiograms (I-E curves in flow-coulometry) for (1) 2×10^{-4} M β -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻, (2) 2×10^{-4} M α -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻, (3) 2×10^{-4} M α -[PMo₁₂O₄₀]³⁻ formed in 2×10^{-4} M PO₄³⁻/0.05 M Mo(VI)/0.5 M HCl and (4) isopolymolybdates in 0.05 M Mo(VI)/0.5 M HCl

The measurements were made at a scan rate of potential of 1 mV s^{-1} and at 25°C.

下で定量的に電解し、しかもこのときイソポリ錯体や他 のヘテロポリ錯体がこの電位で不活性であることであ る.

Fig. 15 は、 β -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻、 α -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻、 [PMo₁₂O₄₀]³⁻、及びイソポリモリブデンの各錯体に対 するクーロポテンシオグラム³⁹⁾である. この図を参照 すると、クーロメトリーの実行には β -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻ 錯体の第一波、すなわち、錯体の 2-電子還元を基にす るのが有利であることが分かる. β 体は α 体よりも迅速 に生成することのほか、還元波が最も正側に現れるの で、[PMo₁₂O₄₀]³⁻ やイソポリモリブデン錯体の還元 (4·2·1 節)に妨害されない点で目的にかなっている. しかし、試料注入時に α 体が副生すると、この錯体は +0.35 V vs. SCE の電位で一部分しか電解されないので 大きな負誤差につながることも理解できる.

以上の予備検討の結果に従って、次のようにフロー電 解系を組み立てた(Fig. 14. system II). 図の流路 Mo には一定流量(4 ml min⁻¹) で 0.05 M Mo(VI)/0.5 M HCl 混合試薬を送り、これに試料注入口 S から 100 μ l の SiO₂ 試料を負荷する. 目的の β 体は 80°C の反応管 中で 50 秒以内に生成する. この方法は、4×10⁻⁵ ~1×10⁻³ M の濃度範囲にある SiO₂ 試料を 2% 以下の RSD でもって分析できる⁴⁰⁾.

5•3 HPO₃²⁻ のボルタンメトリー

 HPO_3^{2-} から誘導されるモリブデン錯体のなかで唯 - $[(HP)_2Mo_{12}O_{42}]^{4-}$ は電気化学的に活性である. こ の性質に基づいて HPO_3^{2-} を定量することができる. 目 的 錯 体 は 0.05 M Mo(VI)/0.5 M HCl/70%(v/v) CH_3CN 混合試薬中で迅速に生成し (2·3·3 節), この ボルタモグラム (4·2·2 節)の第一波の波高は 1× $10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ M の範囲で HPO_3^{2-} 濃度に比例する⁸).

溶存酸素がボルタモグラムの測定を妨害しないこと, HPO_3^{2-} を PO_4^{3-} に変換する前処理が不要であること などが本法の特徴であって, HPLC 分離カラムから溶 離する HPO_3^{2-} の検出や定量に適用し得る.

5•4 SO₄²⁻のボルタンメトリーと吸光光度法

これらの方法の基礎は、青色錯体 $[S_2Mo^{VI}_{14}Mo^{V}_{4}-O_{62}]^{8^-}$ の生成である.これは、黄色錯体 $[S_2Mo_{18}O_{62}]^{4^-}$ の4-電子還元で生成するが、Mo (VI)/Mo(V) 混合試薬を用いて直接生成させることも可能である.

ボルタンメトリーでは、0.07 M Mo(VI)/1.0 M HCl/60%(v/v)CH₃CN 混合溶液が試薬であると同時に 支持電解質として働き,試薬中で Mo(VI)の一部が -0.05 V vs. Ag-AgCl に印加した作用電極(円板状の GC 電極)表面で還元されて Mo(V)となる.電極近傍 の Mo(VI)/Mo(V) 混合物は SO₄²⁻ と素早く反応する ので、1 分後にこの電位を正方向に掃引すると、生成し た青色錯体すなわち分析対象とする SO₄²⁻ の濃度に比 例した酸化電流が記録される.このとき、ボルタモグラ ム上で +0.50 V のピーク電流値を測定すると、 2×10^{-5} ~1×10⁻³ M の SO₄²⁻ が定量できる.操作法 から読みとれるように溶存酸素は妨害とならない⁴¹⁾.

一方吸光光度法では、あらかじめ 0.117 M Mo(VI)/0.05 M Mo(V)/4 M HCl 混合試薬を用意する. ここで <math>Mo(V) と記したものは、2·2 節で述べた電解装置を同様に用いて、Mo(VI)/HCl溶液を電解したものである.反応式 Mo(VI)+e=Mo(V) に従って生成した赤橙色の Mo(V) 溶液は長期保存が可能である.上記の混合試薬 3 ml を共栓付き遠沈管にとって、これに SO_4^{2-} 試料 2 ml と $(CH_3)_2CO 5$ ml を混合する.室温で 24 h 反応させた後、720 nm の吸光度を 1 cm のセルで測定すると、 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} M$ 濃度の SO_4^{2-} が定量できる⁴².感度が不足する場合には、この試料の全量(10 ml) に対して CHCl₃ 0.5 ml を混合する.これによって、約 1.5 ml の有機相が上層として形成され⁴³)、ここに目的錯体が抽出される.抽出による

濃縮効果によって定量下限は 1×10⁻⁶ M に達する.

ここで述べた $SO_4^{2^-}$ の定量法は $PO_4^{3^-}$ や $A_sO_4^{3^-}$ による妨害を受けるが、 $BO_3^{3^-}$ や SiO_2 の共存は許される.特に多量の Cl^- が妨害とならない点は、イオンクロマトグラフィー法に対比して本法の特長と言える.

5•5 PO43- の間接定量法と形態分別定量への応用

試水 50 ml を分液漏斗に取り, これに 6 M HCl 5 ml と 0.12 M Mo(VI) 5 ml を加えて混合し、4-メチル-2-ペンタノン/シクロヘキサン(11:9, v/v)混合溶媒 10 ml を加えて1分間振り混ぜる.分相後有機相の中から 正確に 5 ml を分取し,別に用意した共栓付き遠沈管に 移す. 1M NaOH 2.5 ml で約1分間振り混ぜ、その 後, 2.5 M HCl 1.5 ml, 0.2% ピロカテコールバイオレッ ト水溶液 1 ml, 及び 0.5% 塩化トリオクチルメチルアン モニウム EtOH 溶液 0.5 ml を混合して再度 1 分間振り 混ぜる. 有機相を取り出して 545 nm の吸光度を 1 cm のセルで測定すると、2×10⁻⁸~6×10⁻⁷ M 濃度の **PO₄³⁻** が定量できる⁴⁴⁾. **PO₄³⁻** 吸光光度法では, 最高 感度と言ってよい.この方法の基礎錯体は [PMo₁₂O₄₀]³⁻ であるが、上記の間接法の成否は、この 錯体を類縁の妨害錯体、特にイソポリモリブデン錯体か ら定量的に分離する条件がみつかるかどうかにかかって いる.

Fig. 16a は, 4-メチル-2-ペンタノンを溶媒として, [PMo₁₂O₄₀]³⁻, [SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻ 及びイソポリ錯体の抽



Fig. 16 Extraction into (a) neat 2-methyl-4pentanone and (b) 11/9(v/v)-mixture of 2-methyl-4pentanone and cyclohexane, of (1) $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, (2) $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ and (3) isopolymolybdates as a function of HCl concentration

A 50-ml aliquot of 4×10^{-2} M Mo(VI)/HCl, 4×10^{-2} M Mo(VI)/HCl/ 5×10^{-5} M PO₄³⁻ or 4×10^{-2} M Mo(VI)/HCl/ 5×10^{-5} M SiO₂ was shaken with 10 ml-portion of the solvents, and the absorbances of the organic extracts were measured at 400 nm by using a 1 cm-cell.

出挙動を比較したものである. この溶媒を用いるかぎり 目的錯体の定量的な分離は実現しない. これに対して, Fig. 16b に示すように, $4 \times f N \cdot 2 - ペンタノン/シクロ$ ヘキサン (11:9, v/v) 混合溶媒を用いると, 0.5 M HCl 酸性下で理想的な分離が起こる. この抽出系で は,妨害錯体となる $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ が分配しないこと と同時に, イソポリモリブデン錯体が分配しないことが 確かめられる.

先に述べたように、 [Mo₆O₁₉]²⁻の生成は有機溶媒の 効果によって促進され、しかもいったん生成するとヘテ ロポリ錯体との分離は極めて困難となる.多くの場合, このイソポリ錯体の妨害によって間接法の精度は低下 し、極端な場合には成立しなくなる.SiO₂に対する間 接法が十分に成果を上げないのは実にこのことによるも のである.

ここで述べた PO_4^{3-} の高感度間接法を用いると,水 圏を循環するリン化合物を次のように P(I) ~ P(V)の 形態別に観測することが可能となる⁴⁵⁾. P(I): 遊離の PO_4^{3-} ; P(II): 懸濁物に吸着している PO_4^{3-} ; P(III): $P_2O_7^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$, フィチン酸に代表される可溶性リン 化合物; P(IV): 懸濁物に吸着している可溶性リン化合 物; P(V): 生体中に取り込まれて固化,あるいは,生物 の死骸に残留していて不溶化しているリン化合物であ る. この方法を 琶 琵 湖水 試料 18 件 に 適用 し, 1981~1985 年にかけて 12 回の観測を行った.結果の詳 細は別報するが⁴⁶⁾, P(III)/P(V)の比がその水域の特 性を示す重要な数値となることが分かった.

6 リン化合物の鉄共沈とヘテロポリ 錯体生成の相関について

リン化合物の種類を系統的に変えて、 MoO_3 との反応を調べたこれまでの結果は、次のように要約することができる.(i) $PO_4^{3^-}$ は K と S 構造のヘテロポリモリブデン錯体を形成し両者の間には速い平衡が保たれる、(ii)分子式で RPO₃ と表せるリン化合物は共通して S 構造の錯体を形成する.(iii)分子式が R_2PO_2 となるもの、例えば $(CH_3O)_2PO_2^-$ や $H_2PO_2^-$ などは錯体を生成しない.(iv) $P_2O_7^{4^-}$ は複数の錯体を生じるが、その中の 1 種は $[P_2Mo_{18}O_{61}]^{4^-}$ である.このように、 MoO_3 試薬がヘテロイオンの分子構造を判別することが分かる.

 MoO_3 と異なって、含水酸化鉄(Fe_2O_{3aq} と記す)は 水溶媒中で固体であって、通常の用法では"試薬"と呼 べない、しかし、 PO_4^{3-} 及びその類縁リン化合物に対 して MoO_3 試薬によく対応する作用をすることが分か 522



Fig. 17 Adsorption curves for Fe_2O_{3aq} of PO_4^{3-} (\bigcirc), MeOPO₃²⁻ (\bigcirc), (MeO)₂PO₂⁻ (\triangle), H₂PO₂⁻ (\checkmark) and P₂O₇⁴⁻ (\bigcirc)

The adsorption curves for α - and β -glycerophosphate and phosphonate are represented well by curve 2. In each case, 2 mg of Fe was used for 100 ml-sample solution containg 30 µmol of the respective phosphorus compounds.

る.

石橋と田伏は Fe_2O_{3aq} を用いて極低濃度の PO_4^{3-} を 捕集する研究のなかで、β-グリセロリン酸が Fe₂O_{3ag} に捕集されることに気付いている47).著者らはこの現 象に注目し、分子構造に特徴のあるリン化合物を選び出 して Fe₂O_{3ag} に対する共沈曲線を測定し、比較し た⁴⁸⁾. 代表的な結果を Fig. 17 に示す. 曲線 1 は石橋 らの結果に相当するもので、PO43-の共沈曲線であ る.曲線2はα-及びβ-グリセロリン酸の共沈を示して いる. 又, この曲線には HPO_3^{2-} , $CH_3OPO_3^{2-}$, NH₂CH₂CH₂PO₃²⁻などの曲線が一致して重なること を確かめた. 曲線 3 は $H_2PO_2^-$ や (CH₃O)₂PO₂⁻ が ほとんど共沈しないことを示している.曲線4を曲線1 と比べると、 $P_2O_7^{4-}$ や $P_3O_{10}^{5-}$ は PO_4^{3-} より強く Fe2O3ag に吸着することが分かる.共沈の構造化学的な 機構の解明はなされていないが, このようにして, Fe2O3ag にはリン化合物の分子構造を類別する作用が備 わっていることが分かる.そして,この作用が MoO3 試薬のリン化合物に対する錯生成の場合とよく相関す る. 偶然の一致と見るよりも, これらは共に MoO₃ や Fe2O3aq の分析試薬としての新しい一面を指していると 考えたい.

おわりに

京都大学理学部化学科における藤永太一郎教授の指導 の下に,著者の一人(T.H.)はヘテロポリモリブデン 法によるリン酸の,他の一人 (S.H.) はポーラログラ フィーによるアンチモンの定量法に関する研究をそれぞ れ開始した. 前者の研究は、リン酸分析法の高感度化を 目指してヘテロポリ錯体の溶液内平衡に、又、後者は各 種酸素酸の定量に適用し得る電気化学的手法の開発に向 かうことになった.この間,故小山睦夫博士と伊豆津公 佑博士(現信州大学教授)から、限りなく懇切で示唆に 富んだ助言を受けた.数年前,"経験的に予測されてい ても未だ発見にいたらないヘテロポリ錯体が、水・有機 溶媒混合系ではごく温和な条件で生成する"こと、そし て、"その生成反応がボルタンメトリーなどの電気化学 的測定で容易に確認できる"ことの発見が契機となっ て、上記二つの研究は、本論文の表題にそって相互に影 響しあうようになった.ここにその経過を記して,研究 の発展と遂行を導き、援助し、励ましてくださった多く の先生方並びに手厳しい議論で新しい展開の端緒を与え てくださった諸兄姉に深甚なる謝意を表します.

文 献

- 1) 堀 智孝: ぶんせき, 1991, 295.
- 2) T. Hori, S. Himeno: Chem. Lett., 1987, 53.
- T. Hori, O. Tamada, S. Himeno: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1989, 1491.
- S. Himeno, T. Hori, A. Saito: Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 2184 (1989).
- 5) S. Himeno, T. Hori, H. Tanaka, A. Saito: Cehm. Lett., 1988, 343.
- S. Himeno, K. Miyashita, A. Saito, T. Hori: Chem. Lett., 1990, 799.
- T. Hori, M. Sugiyama, S. Himeno: Chem. Lett., 1988, 1017.
- 8) S. Himeno, T. Hori, A. Saito: Chem. Lett., 1989, 633.
- 9) S. Himeno, T. Osakai, A. Saito, T. Hori: *Talanta*, 37, 1071 (1990).
- S. Himeno, A. Saito, T. Hori: Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 1602 (1990).
- 11) Y. Jeannin, J.-M. Frere: Inorg. Chem., 18, 3010 (1979).
- 12) Y. Ozawa, Y. Sasaki: Chem. Lett., 1987, 923.
- 13) S. Himeno, A. Saito: Inorg. Chim. Acta, 171, 135 (1990).
- 14) S. Himeno, T. Osakai, A. Saito: Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 21 (1991).
- S. Himeno, N. Ishii, M. Hasegawa, A. Saito, T. Hori: *Inorg. Chim. Acta*, **131**, 11 (1987).
- 16) J. F. Keggin: Proc. Roy. Soc., Ser. A, 144, 75 (1934).

The Japan Society for Analytical Chemistry

総合論文

- 17) B. Dawson: Acta Crystallogr., 6, 113 (1953).
- 18) R. Strandberg: Acta Chem. Scand., 27, 1004 (1973).
- 19) L. C. W. Baker, J. S. Figgis: J. Am. Chem. Soc., 92, 3794 (1970).
- 20) R. Strandberg: Acta Chem. Scand., Ser. A, 28, 217 (1974).
- 21) H. d'Amour, R. Allmann: Naturwiss., 61, 31 (1974).
- 22) T. Hori: J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 2173 (1977).
- 23) K. Y. Matsumoto, M. Kato, Y. Sasaki: Bull. Chem. Soc. Jpn., 49, 106 (1976).
- 24) T. Ozeki, A. Yagasaki, H. Ichida, Y. Sasaki: *Polyhedron*, 7, 1131 (1988).
- 25) B. Cartie: J. Chem. Res., Synop., 1988, 289.
- 26) B. Cartie: J. Chem. Res., Synop., 1988, 290.
- 27) R. Strandberg: Acta Chem. Scand., Ser. A, 29, 350 (1975).
- 28) J. Fuchs, K. F. Jahr: Z. Naturforsh., B, 23, 1380 (1968).
- 29) J. J. Cruywagen, T. Rypstra: Polyhedron, 4, 545 (1958).
- 30) K. Murata, E. Yamamoto, S. Ikeda: Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 941 (1983).
- 31) A. Halasz, E. Pungor: Talanta, 18, 569 (1971).
- 32) T. Hori, T. Fujinaga: Chem. Lett., 1983, 687.
- 33) T. Hori, T. Fujinaga: Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 1380 (1985).
- 34) M. Che, M. Fournier, J. P. Launay: J. Chem.

Phys., **71**, 1954 (1979).

- 35) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, T. Hori: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 285, 209 (1990).
- 36) S. Himeno, T. Osakai, A. Saito: Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 1335 (1989).
- 37) C. M. Flynn, Jr., M. T. Pope: Inorg. Chem., 10, 2745 (1971).
- 38) T. Hori, T. Fujinaga: Talanta, 30, 925 (1983).
- 39) T. Fujinaga, S. Okazaki, T. Yamada: Chem. Lett., 1972, 863.
- 40) 堀 智孝, 伊藤忠史, 岡崎 敏, 藤永太一郎: 分析 化学, **30**, 582 (1981).
- T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, T. Hori: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 278, 217 (1990).
- 42) T. Hori, M. Sugiyama, S. Himeno: Analyst (London), 113, 1639 (1988).
- 43) T. Hori, T. Fujinaga: Talanta, 32, 735 (1985).
- 44) 藤永太一郎, 堀 智孝, 金田吉弘: 分析化学, 28, 222 (1979).
- 45) 堀 智孝, 金田吉弘, 藤永太一郎: 分析化学, **31**, 592 (1982).
- 45) 堀 智孝:環境化学特別研究総括班報告書, B-202-R50-6, p. 175 (1983).
- 47) 石橋雅義,田伏正之:分析化学,6,7 (1957);分析 化析,8,588 (1959).
- 48) T. Hori, M. Moriguchi, M. Sasaki, S. Kitagawa, M. Munakata: Anal. Chim. Acta, 173, 299 (1985).

☆

Analytical chemistry of heteropolymolybdate complexes. Toshitaka HORI^{*} and Sadayuki HIMENO^{**} (^{*}Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University, Yoshida nihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-01; ^{**}Department of Chemistry, College of Liberal Arts, Kobe University, 1-2-1, Tsurukabuto, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657)

Several, new species of heteropolymolybdate complexes are formed in aqueous solutions containing water-miscible organic solvents. They include β -[PMo₁₂O₄₀]³⁻, anticipated by analogy with β -[SiMo₁₂O₄₀]⁴⁻ or β -[GeMo₁₂O₄₀]⁴⁻; a family of molybdosulfates, [S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻, [SMo₁₂O₄₀]²⁻ and [S₂Mo₅O₂₃]⁴⁻ where tetrahedral SO₄²⁻ serves as a hetero-ion as PO₄³⁻ does in molybdophosphates; a family of molybdovanadates, [VMo₁₂O₄₀]³⁻ and [H_{x-1}V(V_xMo_{12-x})O₄₀]³⁻ (x=1, 2 and 3) containing vanadium as both the hetero-atom and the addenda-atom; a molybdopyrophosphate unambiguously identified as [P₂Mo₁₈O₆₁]⁴⁻ containing P₂O₇⁴⁻ as a hetero-ion; and a group of molyb-dophosphonates, [(HP)₅Mo₆O₃₃]¹⁰⁻, [(HP)₄Mo₈O₃₆]⁸⁻ and [(HP)₂Mo₁₂O₄₂]⁴⁻. Electrochemical reduction of yellow-colored [(HP)₂Mo₁₂O₄₀]⁴⁻ to a blue species is useful as a direct determination of HPO₃²⁻. The spectroscopic, structural and chemical characteristics of the individual complexes are elucidated. The present and future uses of MoO₃ as an analytical reagent are discussed on the basis that Mo⁶⁺ centers (Lewis' acids) in the molybdate-frameworks coordinate to various types of hetero-ions (Lewis' bases). The reactivity of several phosphorus compounds toward MoO₃ reagent is similar to the interaction of the same phosphorus compounds with hydrous iron(III) oxide.

(Received June 11, 1991)

523

BUNSEKI KAGAKU

Keyword phrases

heteropolymolybdates in aqueous-organic solutions; heteropoly yellow; heteropoly blue; molybdosulfates, molybdopyrophosphate, molybdophosphonates; molybdovanadates; electrochemical reduction of heteropolymolybdates.