

総合論文

ポリ酸アニオンの溶液化学的研究

——イオン移動ボルタンメトリーを用いるアプローチ——

大堺 利行[®], 姫野 貞之, 斎藤 篤義*

(1993 年 9 月 22 日受理)

各種ヘテロポリ酸アニオン及びイソポリ酸アニオンのニトロベンゼン/水並びに 1,2-ジクロロエタン/水界面での移動をイオン移動ボルタンメトリーにより研究した。測定された標準イオン移動電位 ($\Delta^{\circ}\phi^*$) はポリ酸アニオンの表面電荷密度に比例する量, $|z|/n^{2/3}$ (z は電荷数, n は酸素原子の数) に対し一次の相関があることが分かった。この結果に基づき, $|z|/n^{2/3}$ の値を $\Delta^{\circ}\phi^*$ の代わりにポリ酸アニオンの疎水性尺度として用いることができることを示した。この疎水性尺度はポリ酸錯体の溶液中の安定性や溶媒抽出挙動を評価するのに有効である。又, $\Delta^{\circ}\phi^*$ の表面電荷密度に対する直線関係は, イオンの溶媒間移行エネルギーが $1/r^2$ (r はイオン半径) に依存することを意味しており, この結果は従来のボルン型の静電的溶媒和エネルギーでは説明できず, イオン-溶媒分子間の近接相互作用が最も重要であることを示唆した。本論文では, 水溶液中のポリ酸溶液の研究へのイオン移動ボルタンメトリーの応用と新しいボルタンメトリー型リン酸センサーについても述べる。

1 緒 言

モリブデン酸は酸溶液中でリン酸やケイ酸などの酸素酸イオンと共に縮合し, いわゆるヘテロポリ酸を形成する¹⁾。この反応は, P, As, Si, Ge などの分析法 (モリブデンブルー法など) に古くから利用されてきた。又, ヘテロポリ酸は工業触媒としても重要である^{2)~5)}。このようなヘテロポリ酸がかかわる分析法や触媒反応を理解するため, 多くの研究者がその溶液中での挙動を様々な手法を用いて研究してきた。そして, ヘテロポリ酸が強い酸化力 (高い酸化還元電位) と酸性度を有する特異な化合物であること, 更に著者らが特に注目している知見として, 水溶液中で不安定なある種のヘテロポリ酸 (例えば $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) が, アセトンのような水と混じり合う有機溶媒の添加によって安定化されることが明らかになった^{6)~13)}。溶液中のヘテロポリ酸アニオンは大きな電荷を持っはいるものの, 分子量が非常に大きいためしばしば疎水の挙動を示す。上記の分析法においても, 水と混じり合わない有機溶媒が錯体の溶媒抽出^{14)~16)}、水と混じり合う有機溶媒が錯体の安定化^{9)~13)}に用いられている。又, ヘテロポリ酸の相間移動触媒としての利用も報告されている¹⁷⁾。更に, 水・

有機混合溶媒系から数多くの新規ヘテロポリ酸錯体が見いだされている (先の総合論文¹⁸⁾を参照されたい)。このように, 多くのヘテロポリ酸アニオンが疎水的 (親油的) 性質を持ち, この特性がヘテロポリ酸の様々な化学に深く関与しているにもかかわらず, これまでヘテロポリ酸の有機溶媒に対する“親和性”が定量的に評価されることはなかった。これはポリ酸の化学の発展に少なからずマイナスであったと考えられる。

最近, 二つの混じり合わない電解質溶液間の界面 (油水界面) でのイオン移動の電気化学的測定法 (イオン移動ボルタンメトリー) が注目されている¹⁹⁾²⁰⁾。この手法は, 厳密に界面の電位差を規制した条件下で, 界面を横切る単イオンの移動反応について, その熱力学的並びに速度論的情報を与えるという利点を持っている。これまで著者らは, 種々のヘテロポリ酸アニオンとイソポリ酸アニオンのニトロベンゼン (NB)/水 (W) 界面^{21)~24)}並びに 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCE)/W 界面²⁵⁾での移動反応をイオン移動ボルタンメトリーを用いて研究し, ポリ酸アニオンの溶媒間移行エネルギーに関係する標準イオン移動電位 ($\Delta^{\circ}\phi^*$) の測定を行ってきた。その結果, $\Delta^{\circ}\phi^*$ がポリ酸アニオンの表面電荷密度に比例する値, $|z|/n^{2/3}$ (z はポリ酸アニオンの電荷数, n は酸素原子の数) と直線関係があることを見だし, この値をポリ酸アニオンの疎水性尺度として提

* 神戸大学理学部: 657 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1

案した²⁶⁾。本稿でも述べるように、この尺度はポリ酸錯体の溶液中の安定性や溶媒抽出挙動などを予測するのに大変有効である。

ポリ酸アニオンについて観察された $\Delta^W\phi^*$ の表面電荷密度に対する直線的依存性はポリ酸の化学にとどまらず、イオン溶媒和の本質に迫る重要な意味を含んでいると思われる。著者らが取り扱ったポリ酸アニオンは二価から一六価までの多種の電荷を有しており、イオン溶媒和エネルギーに関する、特に電荷依存性を調べるための格好の材料である。本文で詳しく述べるように、著者らの得た結果は、ボルン式に代表されるような静電的イオン-溶媒相互作用を基礎とする従来の学説には当てはまらず、イオン溶媒和の理解に新たな指針を与えるものと期待される。

本論文では、各種ポリ酸アニオンのイオン移動ボルタンメトリーの各論（第2章）と、これを基礎に得られた以下の成果について順を追って述べる：ポリ酸アニオンの疎水性尺度（第3章）、イオン溶媒和への新しいアプローチ（第4章）、水溶液中のポリ酸錯体の研究（第5章）、ボルタンメトリー型リン酸センサー（第6章）。

2 各 論

以下、主として NB/W 界面で得られた各種ポリ酸アニオンのイオン移動ボルタンメトリーの結果について、ポリ酸アニオンを Keggin 型、Dawson 型、Lindqvist 型、及びその他の構造に分類して述べる。

2・1 Keggin 型アニオン²¹⁾²²⁾

Keggin 型のヘテロポリ酸アニオンは一般式が $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^z$ ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{P}, \text{As}$; $\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) で表される。Fig. 1 に示すように、ヘテロ原子 (X) を含む酸素酸アニオンを 12 個のモリブデン酸又はタングステン酸が取り囲んだような構造である¹⁾。この構造には α 体と β 体の 2 種類の異性体が存在し、図に示したのは α 体であるが、その一つの M_3O_{13} ユニット (*印で示した三つの M 原子を含む部分) が 60 度回転してできる異性体が β 体と呼ばれている。

このようなポリ酸錯体は溶液中で多価のアニオンとして存在する。例えば Keggin 型錯体の場合、完全解離での電荷数は $\text{X}=\text{Si}(\text{VI}), \text{Ge}(\text{VI})$ のとき -4, $\text{X}=\text{P}(\text{V}), \text{As}(\text{V})$ のとき -3 となる。以下に述べるように、Keggin 型アニオンのイオン移動ボルタンメトリーにおける挙動は、主として電荷数に依存することが分かった。

2・1・1 四価アニオン まず代表的な測定例として NB/W 界面での $\alpha\text{-}[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の結果²²⁾について以下に述べる。

測定に用いた電気化学セル系は次のとおりである。

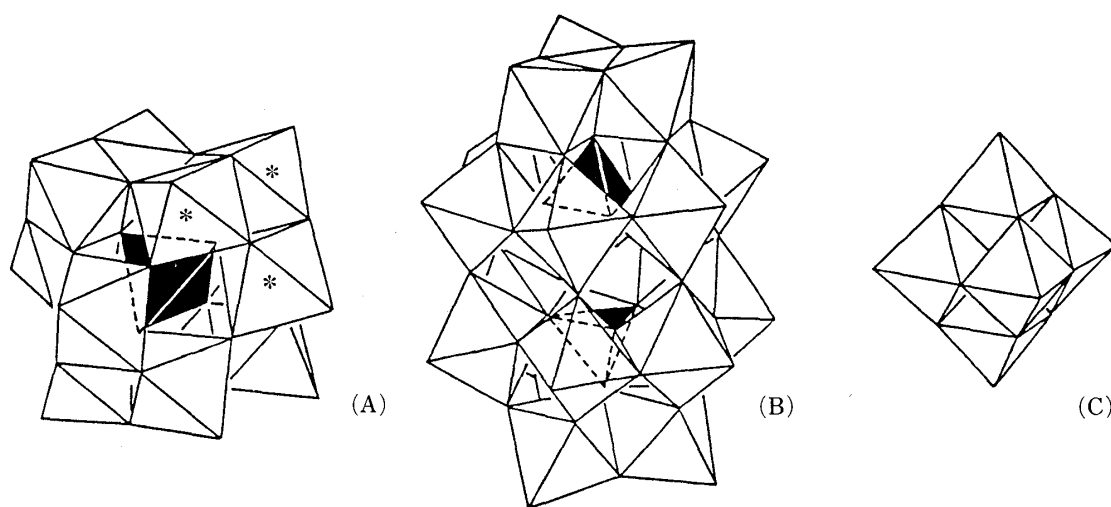
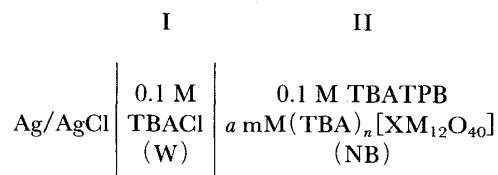


Fig. 1 Polyhedral representation of the polyanions with (A) Keggin (α type), (B) Dawson (α type) and (C) Lindqvist structures¹⁾

The XO_4 tetrahedra (X, the heteroatom) are shown in black in the Keggin and Dawson structures. In the α -Keggin structure, the rotation of one M_3O_{13} group (marked by three asterisks) leads to the β -isomer.

III	IV
0.5 M MgCl_2 buffer ($0 < \text{pH} < 5$) (W)	0.5 M MgCl_2 (W) AgCl/Ag (A)

ここで TBACl と TBATPB はそれぞれ塩化テトラブチルアンモニウムとテトラブチルアンモニウムテトラフェニルホウ酸塩を示す. 相 III の pH は $\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ 緩衝液 ($[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.1 \text{ M}$) 又は塩酸 ($\text{pH} < 3$) を用いて調整した. 多くのポリ酸アニオンは水溶液中では不安定で分解しやすいため, セル (A) のように TBA 塩の形で油相側に加え, アニオンの油相 (II) から水相 (III) への移動と油相への戻りの移動をボルタンメトリー的手法を用いて観察した. 測定法の詳細については既報²¹⁾²²⁾を参照されたい.

Fig. 2 に, サイクリックボルタンメトリー (CV) 及びノーマルパルスボルタンメトリー (NPV) によって得られた $\alpha\text{-}[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の NB/W (pH 4.9) 界面での移動の電流-電位曲線²²⁾を示す. このように, pH が 2 から 5 の範囲では, 可逆波と見なすことのできる明りような波が得られた. CV における正電流ピークはアニオンの油相から水相への移動に対応し, 負電流ピークは油相への戻りに対応している. 正負のピーク電位の中間の電位, いわゆる中点電位は NPV での半波電位と一致し, pH に依存せず一定であった. ピーク電位幅 (ΔE_p) は, 掃引速度 (v) の平方根に比例して増加する傾向があり, v が 20 mV s^{-1} と小さいときでも 20 mV 程度であった. この値は一四価のイオンの可逆移動反応から予想される値 15 mV ($= 59 \text{ mV}/|z|$) より若干大きかったが, ΔE_p vs. $v^{1/2}$ プロットを $v=0$ に補外した値は理論値にほぼ一致した. 又, NPV での電流-電位曲線の対数解析における傾斜は 17 mV であり, 理論値 15 mV に近かった. これらの結果から, 上記の pH 領域においてはこのポリ酸錯体が一四価のイオンとして界面を移動していることが明らかになった.

しかし, pH が 2 以下ではボルタモグラムの挙動は大きく変化した. Fig. 3 に見られるように, pH を低下させると波の立ち上がり部分が顕著に増加し, 波の形が大きくゆがんでくる. 又, 波が現れる電位も正電位側に大きくシフトした. 理論的考察により, このような挙動は Fig. 4 に示すような反応機構で説明できることが分かっている.

比較的高い pH では, ポリ酸アニオン (A^z) の移動

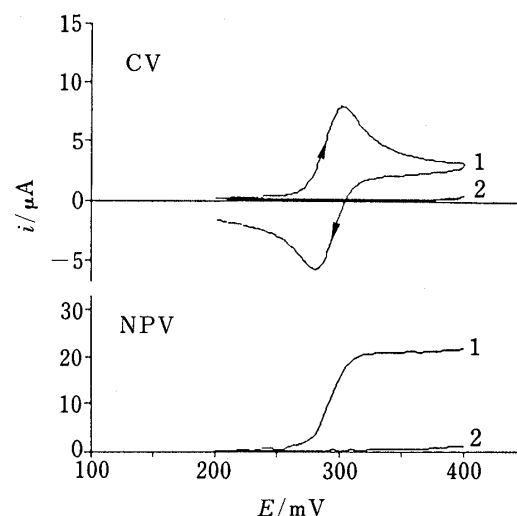


Fig. 2 Cyclic and normal-pulse voltammograms of the $0.1 \text{ M TBATPB(NB)}/0.5 \text{ M MgCl}_2$ (pH 4.9) (W) interface in the presence (1) and absence (2) of $0.2 \text{ mM } \alpha\text{-(TBA)}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in NB²²⁾
Voltage scan rate: 20 mV s^{-1} ; Sampling time: 100 ms

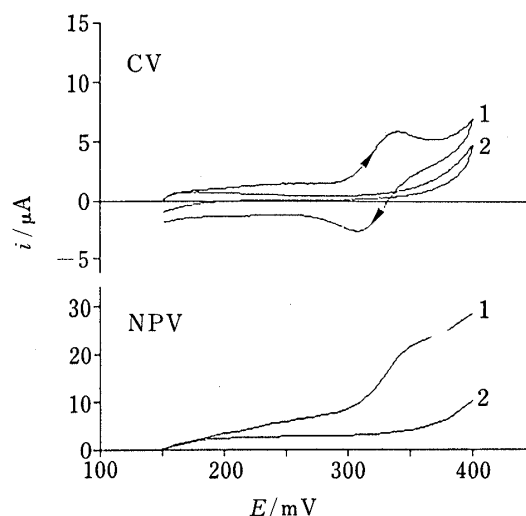


Fig. 3 Cyclic and normal-pulse voltammograms of the $0.1 \text{ M TBATPB(NB)}/0.5 \text{ M MgCl}_2 + 0.1 \text{ M HCl}$ (pH 0.8) (W) interface in the presence (1) and absence (2) of $0.2 \text{ mM } \alpha\text{-(TBA)}_4[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in NB²²⁾
Voltage scan rate: 20 mV s^{-1} ; Sampling time: 100 ms

にプロトンは関与せず, 実線で囲んだような単純イオン移動によって説明できる. しかし, 低 pH ではポリ酸アニオンのプロトネーション ($\text{A}^z + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HA}^{z+1}$) を考慮する必要がある. 既報²²⁾では, Fig. 4 に示すよ

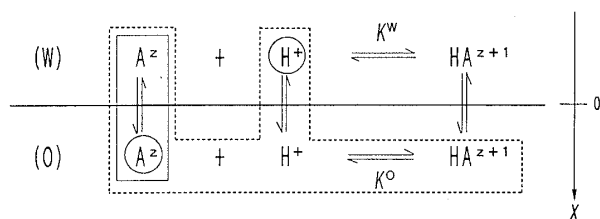


Fig. 4 Schematic diagram of the transfer of Keggin-type heteropolyanion (A^z) at the oil(O)/water(W) interface²²⁾

In the higher pH range, the interfacial transfer of A^z , enclosed by the solid line, is not affected by any protonation reaction. In the lower pH range, the transfer process for the tetravalent anions is affected by the protonation reaction in O, as shown by the dashed-line diagram. The bulk concentration of all ionic species except those in circles are zero.

うに油水両相でのプロトネーションを考慮して、NPVでの電流-電位曲線を求める計算式を導出し、実験的に得られた電流-電位曲線にフィッティングすることにより、油相中のプロトネーション定数 (K^O) を約 $2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ と見積もることができた。この値に比べて水相中の値 ($K^W = 3 \times 10^{-7} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$) は極めて小さく、水相中でのプロトネーションは考慮する必要がないことが分かった。つまり、低 pH での反応機構は Fig. 4 において点線で囲った部分で表現される。従って、油相中のポリ酸アニオンによってプロトンが促進移動されることになる。Fig. 3 に示したボルタモグラムの立ち上がりの電流は、このプロトン促進移動によって説明できる。又、移動電位の pH によるシフトは、油相中にいくらか分配したプロトンがポリ酸アニオンの油相から水相への移動を抑制するものとして説明できる。

以上、一例として $\alpha\text{-[GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の結果を述べたが、他の四価の Keggin 型アニオン (Table 1 の 1~6) も、移動電位、電流値、pH 依存性など、ほとんどすべての面において差異は見られなかった (ただし、 $\alpha\text{-[SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の場合、pH 1 以下までプロトネーションの効果は現れなかった)。

2・1・2 三価アニオン 四価アニオンよりも疎水性であることから、移動電位がかなり正になるため、NB/W 界面の分極領域には明りょうな波が観察されなかった。しかし、ポリ酸アニオンを比較的高い濃度 (2.0 mM) 油相へ加えた場合、いずれの三価アニオンについても正電位側の最終電流の上昇が観察された (Fig. 5)²²⁾。ベース電流を補正した電流は pH 2 以上では pH にほとんど依存しなかったため、単純イオン移動を仮定

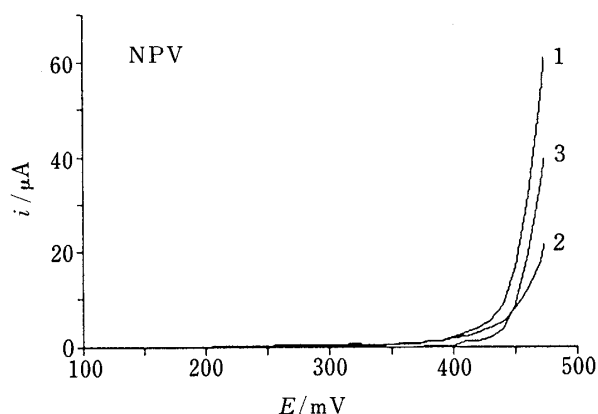


Fig. 5 Normal-pulse voltammograms of the 0.1 M TBATPB(NB)/0.5 M MgCl_2 (pH 3.5) (W) interface in the presence (1) and absence (2) of 2.0 mM $\alpha\text{-(TBA)}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in NB²²⁾

Curve (3) shows the voltammogram for the $\alpha\text{-[PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ -anion transfer corrected for the base current; Sampling time: 100 ms.

し、又油相中のポリ酸アニオンの拡散係数を四価アニオンと同じと仮定することにより、電流上昇から可逆半波電位を見積もることができた。

Liu と Wang²⁷⁾ は $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ のナトリウム塩を水相に加えてボルタンメトリーを行い、分極領域にイオン移動による波が観察されると報告しているが、この波は水相中において Keggin 型錯体の分解により生じる欠損型錯体 (lacunary complex), $[\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ の移動によると考えられる (第 5 章参照)。

2・2 Dawson 型アニオン²⁴⁾

Dawson 構造を持つ 4 種類のアニオン ($\alpha\text{-[P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $\alpha\text{-[As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $\alpha\text{-[S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$, $[\text{S}_2\text{VMo}_{17}\text{O}_{62}]^{5-}$) と類縁構造を持つと推定されているアニオン ($[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{61}]^{4-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ を含む) について、NB/W 界面での移動を検討した²⁴⁾。Dawson 構造は Fig. 1 に示したように、二つのヘテロ原子を含んでいる。この場合も、Keggin 型アニオンの場合と同様に、イオン移動ボルタンメトリーにおける挙動は、主としてアニオンの電荷数に依存することが分かっている。

2・2・1 六価アニオン 2 種類の六価アニオン ($\alpha\text{-[P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 及び $\alpha\text{-[As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$) についての結果はあらゆる点において全く差異がなかった。一例として、Fig. 6 に様々な掃引速度で記録した $\alpha\text{-[P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ の移動のサイクリックボルタモグラムの示す (この測定では油相中の支持電解質にテトラベン

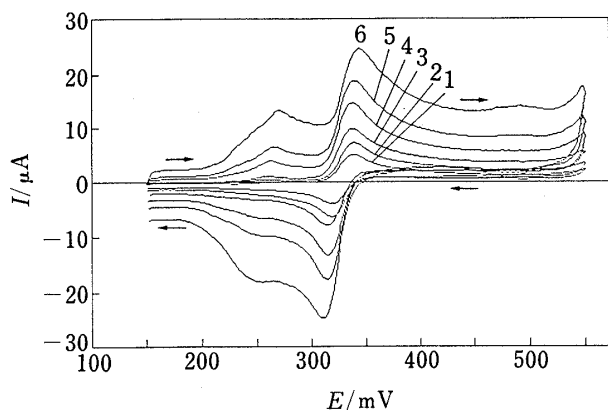


Fig. 6 Cyclic voltammograms for the transfer of α -[P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ at the NB/W interface²⁴⁾

Composition of the NB phase: 0.1 M TPnATPB + 0.15 mM α -[P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻; Composition of the W phase: 0.05 M MgCl₂ + 0.5 M MgSO₄ + buffer (pH 5.2). Voltage scan rate: (1) 10, (2) 20, (3) 50, (4) 100, (5) 200, (6) 400 mV s⁻¹

チルアンモニウムテトラフェニルホウ酸塩 (TPnATPB) を用いた。速い掃引速度では、水相の pH が 5.2 と比較的高いにもかかわらず、四価の Keggin 型アニオンでは低 pH 領域でのみ見られたプロトン促進移動の波が、330 mV 付近のポリ酸アニオンの移動による波の前置波として観察された。このような挙動は、油相のバルクに存在するポリ酸アニオンではなく、界面に吸着したイオン種によってプロトンの移動が促進されているものとして合理的に説明することができる (詳しくは既報²⁴⁾を参照)。

ここでポリ酸アニオンの移動の波に目を向けると、Fig. 6 にも見られるように、低掃引速度では可逆波に近い明りょうな波が得られた。中点電位は、Fig. 7 に示すように、pH 7 以上では一定であったが、pH を低くすると正電位側にシフトした (2 種類のアニオンの依存性が全く同じであることも注目されたい)。この依存性は、四価の Keggin 型アニオンの場合と同様に、ポリ酸アニオンの油相中でのプロトンেশョンによって説明される。ピーク電位幅は $v=20$ mV s⁻¹ のとき約 20 mV であったが、 ΔE_p vs. $v^{1/2}$ プロットを $v=0$ に補外した値は 10 mV (pH > 7) となり、一六価のイオンの可逆移動の理論値と一致した。従って、高 pH での中点電位を一六価のイオンの単純移動の可逆半波電位とみなすことにした。

2・2・2 五価アニオン [S₂VMo₁₇O₆₂]⁵⁻ は α -[S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻ の一つの Mo(VI) 原子が V(V) に置

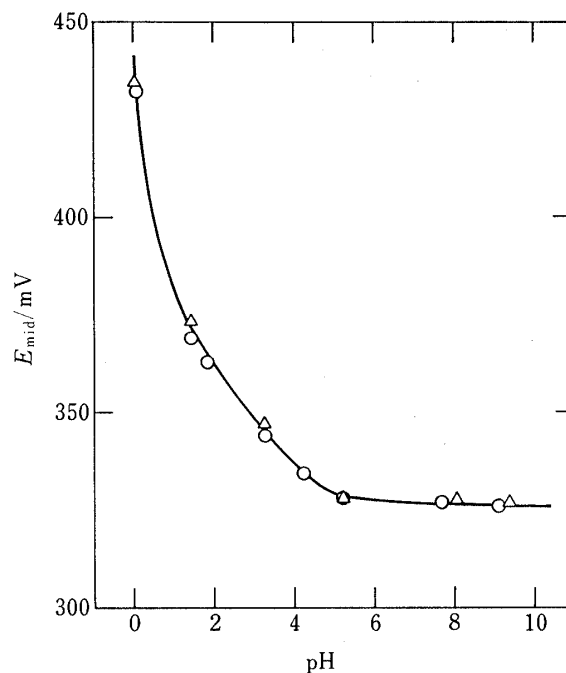


Fig. 7 The pH dependences of the midpoint potentials for the transfer of α -[P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ (○) and α -[As₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ (△) at the NB/W interface²⁴⁾

換したものである²⁸⁾。置換位置はいまのところ不明であるが、この置換の影響で構造の対称性が悪くなる結果、このアニオンは極めて界面活性な性質を示す。このため、通常の掃引速度で CV の測定を行うと、非常に複雑なボルタモグラム (既報²⁴⁾参照) が得られる。これには界面におけるポリ酸アニオンの吸脱着反応が関与しているものと推察されるが、500 mV s⁻¹ 以上の掃引速度を用いると、吸脱着反応の影響のない比較的にきれいな (たとえば Fig. 6 の曲線 6 ような) ボルタモグラムが得られた。中点電位は高 pH (> 4.3) では一定であり、これより [S₂VMo₁₇O₆₂]⁵⁻ の単純移動の可逆半波電位を見積もることができた。

2・2・3 四価アニオン α -[S₂Mo₁₈O₆₂]⁴⁻ と [P₂Mo₁₈O₆₁]⁴⁻ はイオンサイズのわりに電荷数が大きくないので、疎水的性質を持つ。このため、NB/W 界面の分極領域内には明りょうな波が得られなかった。これらのアニオンについては、三価の Keggin 型アニオン (Fig. 5) と同様にして、NPV の最終電流上昇から可逆半波電位を見積もった。

2・3 Lindqvist 型アニオン

2・3・1 [Mo₆O₁₉]²⁻²³⁾ Fig. 1(C) に示すこのイ

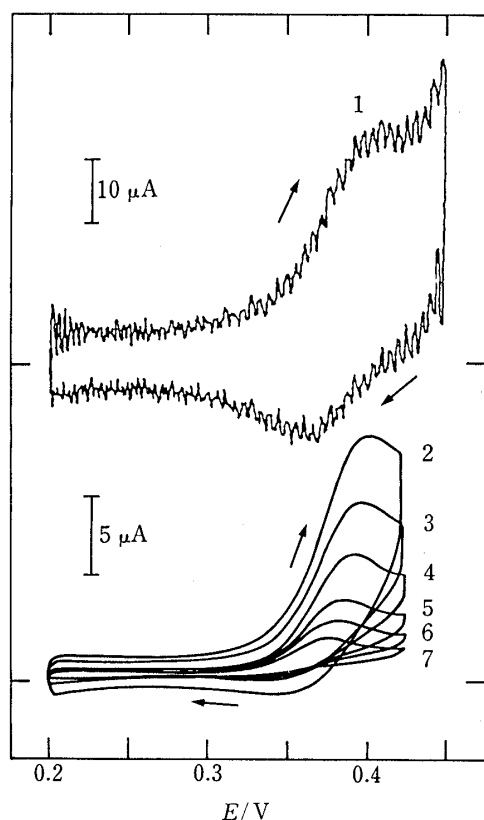


Fig. 8 Cyclic voltammograms of the transfer of $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ at the NB/W interface²³⁾

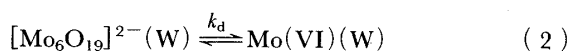
Composition of the NB phase: 0.1 M TBATPB + 0.2 mM $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$; Composition of the W phase: 0.5 M MgCl_2 + buffer (pH 3.1). Voltage scan rate: (1) 1.0, (2) 0.2, (3) 0.1, (4) 0.05, (5) 0.02, (6) 0.01, (7) 0.005 V s^{-1} . Voltammogram (1) was recorded with a transient recorder (Yokogawa Model 3655) instead of an X-Y recorder.

ソポリ酸アニオンは、測定したポリ酸アニオンの中で最も小さいものの一つであるが、電荷数も最も小さいため、疎水性イオンとして知られている。従って、水溶液中ではほとんど生成せず、水・有機混合溶媒系から有利に生成する²⁹⁾³⁰⁾。

Fig. 8 に、様々な掃引速度で記録した $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ の NB/W 界面移動のサイクリックボルタモグラム²³⁾を示す ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ は TBA 塩として油相に加えてある)。

高掃引速度 ($1.0 \sim 5.0 \text{ V s}^{-1}$) では曲線 1 のようなボルタモグラムとなり、アニオンの油相から水相の移動による正電流ピークと共に、水相から油相の負電流ピークも明りように観察されている。中点電位は pH が 1.5 から 5.0 の範囲で一定であり、これより $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ の移動の可逆半波電位を見積もった。

一方、低掃引速度では負電流ピークが小さく不明りようになった (曲線 2~7)。これは、このアニオンが油相から水相に移動した後速やかに分解したためである。すなわち、このアニオンの界面移動過程は次に示すような、いわゆる EC 機構と考えられる。



反応式 (2) における $\text{Mo(VI)}(\text{W})$ は水相中の分解生成物 (構造は不明) を意味する。ちなみに、正電流ピーク電位の掃引速度による変化から見積もった水相中でのアニオンの分解速度定数 (k_d) は $12 \pm 3 \text{ s}^{-1}$ (pH 3.1) であった。

なお、水相中に正リン酸が存在する場合、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ の移動に伴ってヘテロポリ酸錯体 ($[\text{H}_3\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$) が水相側で生成することも見いだされた²³⁾。この反応は第 6 章で述べるリン酸センサーに応用することができる。

2・3・2 $[\text{VMo}_5\text{O}_{19}]^{3-}$ ²⁶⁾ $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ の一つの Mo(VI) が V(V) に置き換わったものであるが、電荷数は -3 であり、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ よりも親水性である。このため、 $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ よりも分解の影響は大きくなかったが、低掃引速度ではある程度の分解の影響は確認された。しかし、中点電位は実際上掃引速度に依存せず、又 $\text{pH} > 4$ で一定値を示したので、これより可逆半波電位を決定した。

2・4 その他のアニオン

以上のポリ酸アニオン以外に $\alpha\text{-}[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (構造については成書¹⁾を参照) についても検討した²⁶⁾。このアニオンは、水溶液中で生成するとされている β 異性体とは対照的に、水溶液中で極めて不安定である。従って、イオン移動ボルタンメトリーの測定においては、水相側への移動により速やかに分解し、これが原因と思われる不規則な極大波がイオン移動の波を記録するための支障となった。しかし、この場合も高速掃引を用いることにより解析の可能なボルタモグラムを得ることができ、他のポリ酸アニオンと同じく可逆半波電位を見積もることができた。

3 ポリ酸アニオンの疎水性尺度²⁶⁾

第 2 章で述べたように、各種ポリ酸アニオンについて NB/W 界面における単純移動の可逆半波電位 ($E_{1/2}^\circ$) を決定することができた。 $E_{1/2}^\circ$ は標準イオン移動電

位 ($\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ}$) と次式によって関係付けられる.

$$E_{1/2} = \Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln\left(\frac{\gamma^{\text{O}}}{\gamma^{\text{W}}}\right) + \frac{RT}{2zF} \ln\left(\frac{D^{\text{W}}}{D^{\text{O}}}\right) + \Delta E_{\text{ref}} \quad (3)$$

ここで γ^{α} 及び D^{α} ($\alpha = \text{O}, \text{W}$) は油相 (O) 又は水相 (W) 中のポリ酸アニオンの活量係数及び拡散係数であり, R , T , F は通常の意味で用いている. ΔE_{ref} は参照電極系によって決まる定数であり, 本研究ではテトラメチルアンモニウムイオン (TMA^{+} , $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ} = +0.035 \text{ V}$) の可逆半波電位を測定することによって ΔE_{ref} を評価した (詳しくは文献⁽²²⁾⁽²⁴⁾などを参照). 又, 式(3)の右辺第二項と第三項は適当な仮定を用いて評価できる. 本研究では, 通常 $\gamma^{\text{O}}/\gamma^{\text{W}} = 1$ 及び $D^{\text{W}}/D^{\text{O}} = 2.07$ (Walden 則) の仮定を用いた. 前者の仮定は多価のポリ酸アニオンにおいては適当でないかもしれないが, 一価から六価までのすべてのポリ酸アニオンの活量係数を評価する適当な方法がないため, とりあえず上記の仮定を用いた. しかし, 右辺第二項は数 mV 程度の大きさであり, 以下の議論において重大な誤りをもたらすとは考えられない. 結局, 式(3)の関係をを用いることによって, 測定された可逆半波電位から標準イオン移動電位を見積もることができる.

標準イオン移動電位は, イオンの溶媒間移行の標準ギ

ブスエネルギー ($\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{O} \rightarrow \text{W}}$) と次式で関係付けられる.

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{O} \rightarrow \text{W}} = -zF \Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ} \quad (4)$$

従って, この関係を用いて $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ}$ の値から $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{O} \rightarrow \text{W}}$ を決定することができる.

Table 1 に各種ポリ酸アニオンの $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ}$ と $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{O} \rightarrow \text{W}}$ の値をまとめた. 1 から 6 は Keggin 構造, 7 から 11 は Dawson 構造又はその類縁構造を示しているが, いずれの構造においても, 同じ電荷をもつアニオンは, ほとんど同じイオン移動電位 (又は移動エネルギー) であり, ヘテロ原子の種類によらないことが分かる. 更には, Keggin 構造において見られるように, α 体や β 体といったマイナーな構造の違いによる影響はほとんど現われていない.

Fig. 9 に, 3 種類の構造のポリ酸アニオンの標準イオン移動電位を比較した. いずれの構造においても, 電荷数 (の絶対値) が減少するほどイオン移動電位が正側に, つまり疎水性になる. ただし, イオン移動電位を支配するのは電荷数だけでなく, 当然ながらイオンサイズが重要な要素となる. たとえば, 四価の Keggin 型アニオンは, より大きな Dawson 構造の四価アニオンや, 更には五価アニオンよりもイオン移動電位が負, つまり親水性である. 又, 小さい Lindqvist 構造の二価アニオ

Table 1 Standard potentials and standard Gibbs free energies of transfer of heteropoly- and isopolyanions at the nitrobenzene/water interface (25°C)

No.	Anion	Form	$ z /n^{2/3}$	$\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ}/\text{V}$	$\Delta G_{\text{tr}}^{\circ, \text{O} \rightarrow \text{W}}/\text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
1	$[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	α	0.342	0.066	26	21, 22
		β	0.342	0.067	27	22
2	$[\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	α	0.342	0.064	26	22
		β	0.342	0.066	26	22
3	$[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	α	0.256	0.248 [†]	72 [†]	22
		β	0.256	0.248 [†]	72 [†]	22
4	$[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	α	0.256	0.243 [†]	71 [†]	22
5	$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	α	0.342	0.071	28	22
6	$[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$	α	0.256	0.253 [†]	74 [†]	22
7	$[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	α	0.383	0.005	3	24
8	$[\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$	α	0.383	0.005	3	24
9	$[\text{S}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{4-}$	α	0.255	0.269 [†]	104 [†]	24
10	$[\text{S}_2\text{VMo}_{17}\text{O}_{62}]^{5-}$		0.319	0.085	41	24
11	$[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{61}]^{4-}$		0.258	0.239 [†]	92 [†]	24
12	$[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$		0.281	0.164	32	23
13	$[\text{VMo}_5\text{O}_{19}]^{3-}$		0.421	-0.119	-35	26
14	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	α	0.460	-0.137	-53	26

[†] Approximate values estimated from the foot of the voltammetric wave

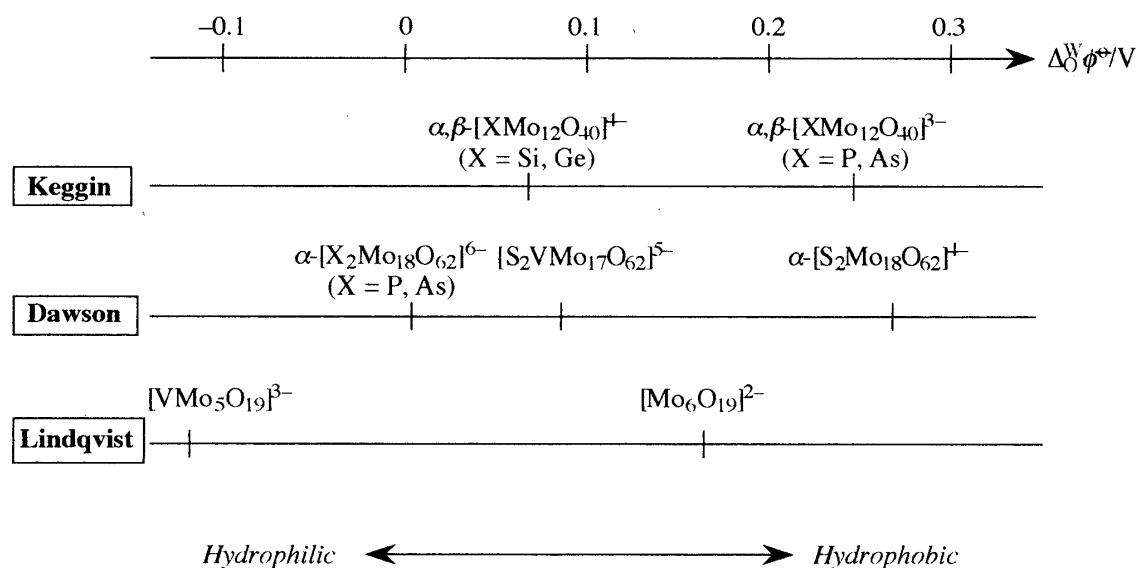


Fig. 9 Comparison of the standard ion transfer potentials of the polyanions with the Keggin, Dawson, and Lindqvist structures

ンは、Keggin 構造の三価アニオンや Dawson 構造の四価アニオンよりは親水性である。このように、イオンサイズが大きいほど疎水性になるという一般則はポリ酸アニオンの場合にも当てはまる。

以上のように、ポリ酸アニオンのイオン移動電位（すなわち溶媒間移行エネルギー）は、主としてイオンのサイズと電荷数に支配されることが明らかになった。本研究で調べたポリ酸アニオンに関しては、電荷の局在化による特異的溶媒和現象がイオン移動電位に大きく影響するような明確な証拠は見いだせなかった。このことは、ポリ酸アニオンの電荷が非局在化していると考えてもよいことを示唆していると思われる。そこで著者らは、Fig. 10(A) に示されるようなポリ酸アニオンを、(C) に示すような均一な表面電荷を有する剛体球とみなし、その表面電荷密度とイオン移動電位の関係を調べた。

表面電荷密度を評価する際、電荷数とイオン半径(r)の値が必要になるが、イオン半径については一つの例外 ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$: $r=0.56\text{ nm}$)³¹⁾ を除いて報告されていない。そこで著者らは、次のようにして表面電荷密度を便宜的に見積もることにした。一般にポリ酸アニオンは Fig. 10(B) に示すように酸素原子が細密充てんしたような構造とみなせるので、その体積は酸素原子の数(n)に比例することになる。従って、球形と仮定したポリ酸アニオンの半径は $n^{1/3}$ に比例し、そして表面電荷密度 ($=ze/4\pi r^2$, e は電気素量)は $|z|/n^{2/3}$ に比例することになる。この量に対して、測定したポリ酸アニ

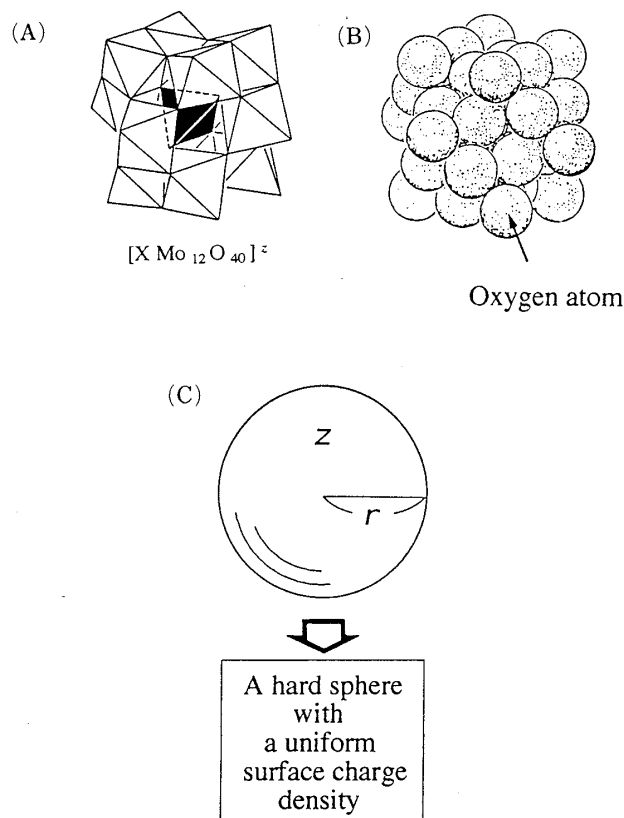


Fig. 10 A typical structure (α -Keggin structure) of polyanions shown in polyhedral- (A) and space-filling (B) representations¹⁾, and a simple spherical model (C) for studying the ion transfer energy

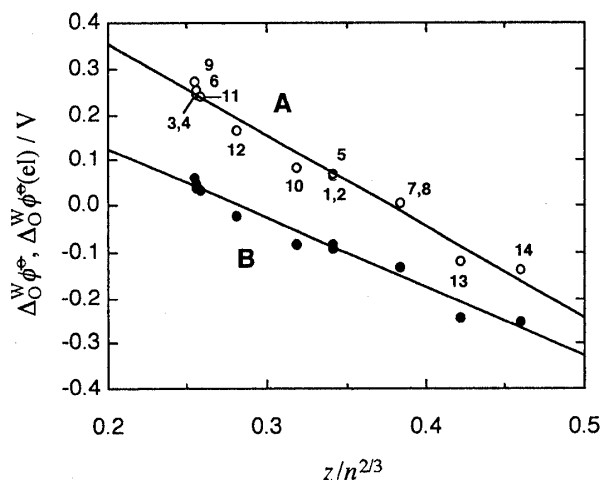


Fig. 11 Plots of (A) $\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*$ and (B) $\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*(\text{el})$ ($=\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^* - \Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*(\text{non-el})$) against $|z|/n^{2/3}$ (z , ionic valence; n , number of oxygen atoms) for the polyanion transfer at the NB/W interface

Numbers 1~14 corresponds to the polyanions listed in Table 1.

オンのイオン移動電位をプロットしたところ, Fig. 11 (A) に示すように明りょうな直線関係が得られた.

$$\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*(\text{V}) = -1.981(|z|/n^{2/3}) + 0.749 \quad (5)$$

このような明りょうな相関が得られたことは, 測定したポリ酸アニオンが, 電荷数, 大きさ, 構造において多岐にわたることを考えると驚くべきことである. 更に, このような一次の相関は 1,2-DCE/W 界面においても同様に見いだされた²⁵⁾.

このように, $\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*$ と $|z|/n^{2/3}$ の間に一対一の対応関係が見いだされたので, イオンの疎水性の尺度として用いられる $\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*$ の代わりに $|z|/n^{2/3}$ の値 (Table 1) をポリ酸アニオンの疎水性の尺度として利用することを提案した²⁶⁾.

$|z|/n^{2/3}$ の値により, ポリ酸アニオンを疎水性と親水性に分類することができる. $|z|/n^{2/3}$ の値が 0.3 よりも小さいポリ酸アニオン (Table 1 の 3, 4, 6, 9, 11, 12) は極めて疎水性であり, 水溶液中では不安定であるが, アセトンなどの水と混じり合う有機溶媒の添加により安定化される. 最近, 水・有機混合溶媒から新規に合成されたヘテロポリ酸錯体¹⁸⁾の多くはこのグループに属する. 一方, $|z|/n^{2/3}$ の値が 0.3 よりも大きいポリ酸アニオンは比較的親水性で, 水溶液中でも安定に生成するものが多い. このように, $|z|/n^{2/3}$ の値はポリ酸アニオンの溶液中の安定性を評価するのに有用であり, 第

5 章で詳しく述べるようにポリ酸錯体の生成反応の理解においても有用な指標となる.

更に, $|z|/n^{2/3}$ の値はポリ酸アニオンの溶媒抽出挙動を理解するのににも有効である. ケイ酸などの酸素酸の分析には, 古くからヘテロポリ酸の生成反応が利用されてきたが, その分析法には溶媒抽出過程が含まれることが多い. Keggin 型アニオンの酸による各種溶媒への抽出^{14)~16)}では, 同じ電荷数のアニオンの挙動は類似しており, 又, 溶媒の種類にかなり依存するものの, 三価のアニオン (3 と 4) が四価のアニオン (1 と 2) よりも一般に抽出されやすい (より少ない酸により抽出される) 傾向がある. 実際の複雑な溶媒抽出系を理解するためには, 第一にヘテロポリ酸錯体の生成過程を明らかにする必要があるが, 生成したポリ酸アニオンの界面移動過程の理解において, 提案した疎水性尺度が一定の指標になるであろう.

4 イオン溶媒和への新しいアプローチ²⁵⁾²⁶⁾³²⁾³³⁾

Fig. 11(A) に示した $\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*$ と $|z|/n^{2/3}$ に対する直線関係は, ポリ酸の化学にとどまらず, イオン溶媒和に関する興味ある事実を含んでいる.

イオンの溶媒間移行エネルギーの理論的取り扱いにおいては, 移行エネルギーを静電項と非静電項に分けて議論するのが便利である.

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O} \rightarrow \text{W}} = \Delta G_{\text{tr}}^{\text{O} \rightarrow \text{W}}(\text{el}) + \Delta G_{\text{tr}}^{\text{O} \rightarrow \text{W}}(\text{non-el}) \quad (6)$$

式(4)の関係から, $\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*$ も二つの項に分けられる.

$$\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^* = \Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*(\text{el}) + \Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*(\text{non-el}) \quad (7)$$

$$\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*(\text{el}) = -(\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O} \rightarrow \text{W}}(\text{el})/zF) \quad (8)$$

$$\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*(\text{non-el}) = -(\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O} \rightarrow \text{W}}(\text{non-el})/zF) \quad (9)$$

このように, 実測された $\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*$ には非静電的寄与の $\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi^*(\text{non-el})$ が含まれている. 一般に, 溶媒間移行エネルギーの非静電項は疎溶媒相互作用 (solvophobic interaction), つまり, イオンの入る空孔を媒体中に形成するためのエネルギー (cavity formation energy) として理解されている. その理論的計算のための式もいろいろ提案されているが, その一つに, Volkov ら³⁴⁾³⁵⁾が NB/W 界面での大きなカチオンの溶媒間移行エネルギーの疎溶媒相互作用のエネルギーを見積もるのに用いている Uhlig 式³⁶⁾ (半経験式) がある.

$$\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O} \rightarrow \text{W}}(\text{non-el}) = 4\pi N_A r^2 \sigma_{\text{O,W}} \text{sgn}(\sigma_{\text{O}} - \sigma_{\text{W}}) \quad (10)$$

ここで N_A はアボガドロ数, $\sigma_{o,w}$ は二つの溶媒間の界面張力, σ_O と σ_W はそれぞれ溶媒 (O) 又は溶媒 (W) と空気との間の表面張力であり, 又,

$$\text{sgn}(\sigma_O - \sigma_W) = \begin{cases} +1 & \sigma_O > \sigma_W \\ -1 & \sigma_O < \sigma_W \end{cases}$$

である. 著者らはこの式を用いて $\Delta G_{tr}^{*,O \rightarrow W}(\text{non-el})$ のおおよその値を見積もり, 式(7)と式(9)により真の静電的寄与である $\Delta^W \phi^*(\text{el})$ を評価してみた. Fig. 11 (B) に NB/W 系の結果を示したが, $\Delta^W \phi^*$ についての直線関係は, 非静電的寄与を補正して見積もった $\Delta^W \phi^*(\text{el})$ についても保持されることが分かった.

1,2-DCE/W 系²⁵⁾ の場合は, 油相溶媒の誘電率 ($\epsilon = 10.36$) が比較的小さいため, ポリ酸アニオンが油相中の支持電解質イオン (TPnA^+) とイオン対を生成し, この影響でポリ酸アニオンの見掛けの移動電位 ($\Delta^W \phi_{app}^*$) が支持電解質濃度によって変化した. しかし, 様々な支持電解質濃度で得た $\Delta^W \phi_{app}^*$ vs. $|z|/n^{2/3}$ のプロットはいずれも直線であり, しかも, どの直線の傾きも同じであった. このことは, 測定したポリ酸アニオンにおいては, イオン対生成のイオン移動電位に及ぼす影響が同程度であることを意味しており, この結果から, $\Delta^W \phi_{app}^*$ の $|z|/n^{2/3}$ による変化は, 真のイオン移動電位 ($\Delta^W \phi^*$) の変化に対応するものと結論することができた. そして, NB/W 界面と同様, 非静電的寄与の補正においても, $\Delta^W \phi^*(\text{el})$ の $|z|/n^{2/3}$ に対する直線関係が結論できた.

このように, NB/W 系と 1,2-DCE/W 系において, $\Delta^W \phi^*(\text{el})$ と $|z|/n^{2/3}$ との間に直線関係が見いだされた.

$$\Delta^W \phi^*(\text{el}) = -a(|z|/n^{2/3}) + b \quad (11)$$

ここで a と b は z にも n (つまり r) にも依存しない定数である. 従って, 式(4)の関係からイオン移動エネルギーの静電的部分は次式で表される.

$$\Delta G_{tr}^{*,O \rightarrow W}(\text{el}) = aF(z^2/n^{2/3}) - bzF \quad (12)$$

このように, $\Delta G_{tr}^{*,O \rightarrow W}(\text{el})$ は $1/n^{2/3}$, すなわち $1/r^2$ に対して直線的に依存することになったが, この関係はボルン型の静電的溶媒和エネルギー³⁷⁾では説明することができない. ボルン型のエネルギーは長距離型であり, $\Delta G_{tr}^{*,O \rightarrow W}(\text{el})$ は $1/r$ に依存しなければならない. 従って, ポリ酸アニオンの溶媒間移行エネルギーには, イオン-溶媒分子間の近距離相互作用³⁸⁾が最も大きく寄与しているものと結論することができる. 近距離相互作用

は, いわゆるドナー・アクセプター効果や水素結合などを意味するもので, $\Delta G_{tr}^{*,O \rightarrow W}(\text{el})$ は“静電的”な相互作用というよりは, むしろ“化学的”な相互作用とみなすべきであろう.

以上の結果はポリ酸アニオンだけについて得られたものであるが, 著者らは標準イオン移動電位の表面電荷密度に対する一次の依存性が, 他の一般的なイオンについても成り立つかどうか検討した³²⁾. Fig. 12 に, イオン移動ボルタンメトリー又は溶媒抽出から得られた種々のカチオン (Δ) 及びアニオン ($\circ$, $\bullet$ はポリ酸アニオン) の $\Delta^W \phi^*$ ³⁹⁾ を, 結晶イオン半径 (r_c) を用いて計算した表面電荷密度に対してプロットした.

アニオンについては, ポリ酸アニオン以外でイオン半径の大きなものは TBP^- だけであるが, そのプロットは図のようにポリ酸アニオンの作る直線上に乗っている. 一方, イオン半径の比較的小さなアニオンは直線からずれる傾向が見られた. カチオンについては, Et_4N^+ よりも大きなものは, ポリ酸アニオンと同様に直線的依存性が確認されたが, Et_4N^+ よりも小さなものでは, 図のように大きく直線からずれた.

ここで注目すべきことは, 一価から一六価のすべてのアニオンと, 十一価と十二価 (Ca^{2+} と Ba^{2+}) のすべてのカチオンが, それぞれ一本の線の上に乗ったということであり, 言い換えると, $\Delta^W \phi^*$ がイオンの表面電荷密度によって, ほぼ一義的に決まるということである. これまで, イオンの溶媒和エネルギー (又はこれに関係する諸量) とイオンを特徴づける量 (大きさや電荷数など) との相関を明らかにするため数多くのプロットが試みられてきたが, 様々な電荷数のカチオン又はアニオンのデータがそれぞれ一本の線の上に乗るような例は, 我々の知るかぎり Fig. 12 の他に見当たらない.

なお, Fig. 12 において小さなイオン (特にカチオン) が大きなイオンの作る直線からずれることは, 図中に示すようにイオンが水和したまま界面を移動すると考えると一応の説明がつく. つまり, 小さなイオンの場合は水和イオン半径 (r_h) を用いて表面電荷密度を見積るべきで, Fig. 12 のプロットでは, 表面電荷密度を過大に評価したため直線からのずれが生じたものと解釈される. この考えは, イオンの溶媒抽出において水分子が共抽出される事実^{40)~43)}によって支持されるであろうが, 更なる実験的及び理論的検証が必要であろう.

以上述べたように, ポリ酸アニオンのイオン移動電位の解析から, 普遍的にイオンの標準移動電位 (すなわち溶媒間移行エネルギー) が表面電荷密度のみの関数として表現できることが明らかになったが, この事実は従来

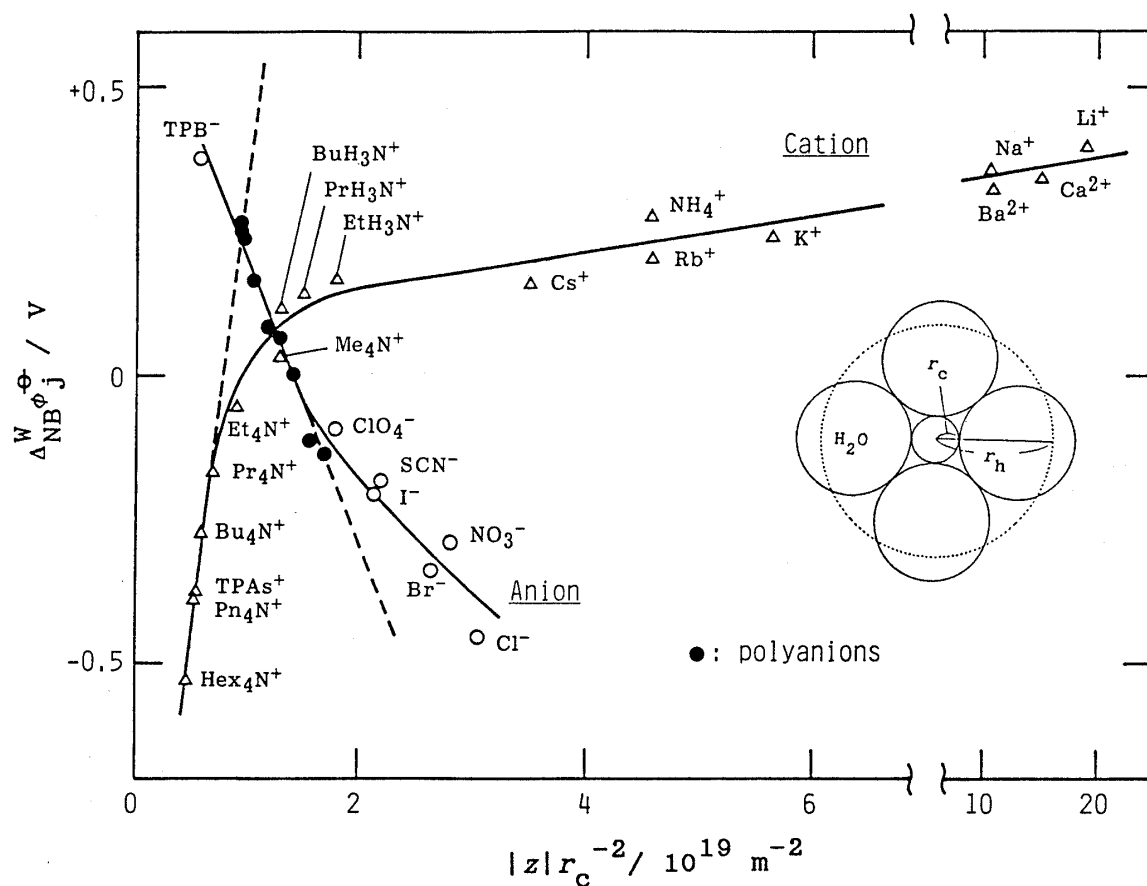


Fig. 12 Plots of $\Delta_{NB}\phi_j^*$ against $|z|r_c^{-2}$ (z , ionic valence; r_c , crystal ionic radius) for the transfer of various cations and anions at the NB/W interface

の静電理論に基礎を置く溶媒和エネルギーの理論では解釈できない。従って、イオン-溶媒分子の近接相互作用について、そのイオン電荷依存性を考慮した新しい理論(量子化学的アプローチ)が不可欠であると思われる。

5 水溶液中のポリ酸錯体の研究⁴⁴⁾⁴⁵⁾

これまでラマン分光法, NMR, X線回折法, 紫外・可視分光光度法などが用いられてきたが, 水溶液中のポリ酸錯体の生成反応は一般に複雑であり, 溶存イオン種の同定すら容易ではない¹⁾。著者らは, イオン移動ボルタンメトリーが水溶液中でのポリ酸錯体の研究法として有効であるかを確かめるため, 以下のような測定を行った。

一例として, 4.0 mM Mo(VI) 及び 0.333 mM 正リン酸イオンを含む W 相 (pH 0~5, 支持電解質として 0.05 M MgCl₂ と 0.5 M MgSO₄ を含む) と NB 相との界面を用いて得られた CV を Fig. 13 に示す⁴⁴⁾⁴⁵⁾。初期電位 0.45 V より負に掃引すると, 4.5 > pH > 1.0 の範囲で三つの連続した負電流ピーク (I_c, II_c, III_c) が現

れた(ただし, pH < 1.0 でピーク III_c は消滅した)。このことは, W 相中に少なくとも 3 種類のポリ酸アニオンが生成し, 界面を横切って NB 相側に移動したことを意味している。なお, 電位を 0.10 V から正に返すと, NB 相に移動したポリ酸アニオンが W 相に戻るのに対応する三つの正電流ピーク (I_a, II_a, III_a) が得られている。ピーク I_c は pH 3 付近で最大になり, この条件下ではこのピークを示すイオン種が最も優勢であることが分かった。そして, そのイオン種は次のような手順により, lacunary 型アニオン ([H₃PMo₁₁O₃₉]⁴⁻) であることが確認された。

120 mM Mo(VI) と 10 mM 正リン酸を含む水溶液 (pH 3.1) から [H₃PMo₁₁O₃₉]⁴⁻ を TBA 塩として単離²³⁾, これを NB 相に加えて CV の測定を行ったところ, [H₃PMo₁₁O₃₉]⁴⁻ の NB→W→NB の移動に対応するピーク対が得られた(ただし W 相中での部分的分解の影響は見られた)⁴⁵⁾。中点電位は pH によって変化した, その pH 依存性は Fig. 13 におけるピーク対 I_c 及び I_a の中点電位のものと一致した。従って, この

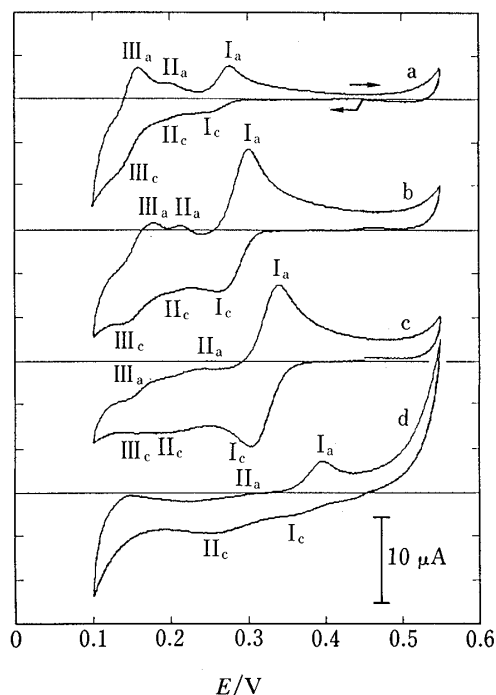


Fig. 13 Cyclic voltammograms of the transfer across the NB/W interface of the heteropoly- and isopolyanions formed in the W phase ($[P] = 3.33 \times 10^{-4} \text{ M}$ and $[Mo] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$)⁴⁵⁾

pH: (a) 4.3, (b) 3.8, (c) 3.0, (d) 1.2; Supporting electrolytes: 0.1 M TPnATPB in NB; 0.05 M $MgCl_2 + 0.5 \text{ M } MgSO_4$ in W. Voltage scan rate: 0.02 V s^{-1}

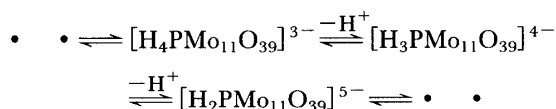
ピーク対を示すイオン種は $[H_3PMo_{11}O_{39}]^{4-}$ であると結論することができた。

ピーク対 II_c 及び II_a を示すイオン種は、溶液から単離できなかったため、現在のところ同定できていないが、ピーク対 III_c 及び III_a については正リン酸イオンのない溶液でも観察されるため、イソポリ酸アニオン ($[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$) であると考えられる。このようなイオン移動ボルタンメトリーによる測定結果に加えて、2, 3 の補助的測定 (通常の炭素電極を用いるボルタンメトリーと紫外・可視分光光度法) による結果と文献の情報を考察することにより、上の二つのポリ酸アニオン以外に $\alpha\text{-A-}[H_pPMo_9O_{34}]^{(9-p)-}$ ($p=3, 4$) と $\beta\text{-}[Mo_8O_{26}]^{4-}$ (又はその類縁アニオン) の生成が示唆された。

結局、著者らの調べた溶液 ($[P] = 3.33 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[Mo] = 4.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, pH 0~5) からは Keggin 型アニオン ($[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$) は検出されなかったが、この結果は、先述の疎水性尺度を用いて次の

ように理解することができる。

$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ は $|z|/n^{2/3} = 0.248$ であり非常に疎水性である。このため、このアニオンは水溶液中で存在しにくく、これに代わって $[H_3PMo_{11}O_{39}]^{4-}$ ($|z|/n^{2/3} = 0.348$) のように比較的親水性の lacunary 型アニオンやイソポリ酸アニオンが生成するものと考えられる。lacunary 型アニオン (構造は成書¹⁾を参照) は、完全な構造の Keggin 型アニオンとは異なり、次のような反応に従って水溶液中でエネルギー的に有利な電荷数を持つことができる。



このように、イオン移動ボルタンメトリーはポリ酸溶液のキャラクタリゼーションと複雑な溶液平衡の理解に有効であることが明らかになった。現在、Si, Ge, As などを含む他の系についての研究も進めている。なお、本法はヘテロポリ酸錯体の生成過程の研究にも有効である⁴⁶⁾。

6 ボルタンメトリー型リン酸センサー⁴⁷⁾

2・3・1 節で述べた $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ の界面移動に伴うヘテロポリ酸錯体 ($[H_3PMo_{11}O_{39}]^{4-}$) の生成反応に基づくボルタンメトリー型リン酸センサーを試作し、その特性を調べた⁴⁷⁾。

Fig. 14 にセンサーの模式図を示す。分極性の NB/W 界面が親水性の透析膜の内側表面に形成されている。NB 相中には $(TPnA)_2[Mo_6O_{19}]$ の粉末を大過剰に加えて飽和させてある。ボルタンメトリー測定はコンピュータ制御システム⁴⁸⁾を用いて行った。G と I の Ag/AgCl 電極間の電位を自作のポテンショスタットを用いて規制し、界面を流れる電流を H と I の電極を用いて検出した。

Fig. 15 に、試験溶液に 0.4 mM のリン酸がある場合 (—) と無い場合 (---) のサイクリックボルタモグラムを示す。初期電位 290 mV から 350 mV の掃引において、 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ の油相から水相 (透析膜内部) への移動による正の電流 ①が観察されている。引き続き負側への逆掃引において、 $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ の油相への戻りに対応する負電流が流れないことから、このアニオンが水相中で速やかに分解したことが分かる。本測定では、後続のヘテロポリ酸錯体の生成に十分な量の Mo (VI) を供給するため、電極電位を 350 mV に一定時間 (Fig. 15 では 30 s) 保持した。試験溶液中にリン酸を含

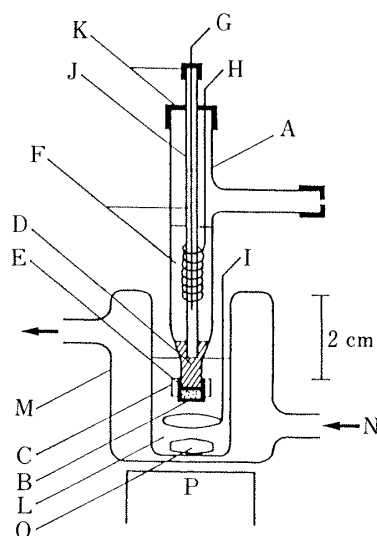


Fig. 14 Scheme of the phosphate sensor system⁴⁷⁾

A: glass tube, B: dialysis membrane, C: Teflon tube, D: 0.1 M TPnATPB NB solution, E: (TPnA)₂[Mo₆O₁₉], F: internal solutions (0.02 M TPnACl + 0.1 M MgSO₄), G, H, I: Ag/AgCl electrodes, J: Luggin capillary, K: rubber caps, L: test aqueous solution (x mM KH₂PO₄ + 0.5 M MgCl₂, typically pH 3.5), M: water-jacketed vessel, N: thermostated water (25 ± 0.1°C), O: stirring bar, P: magnetic stirrer

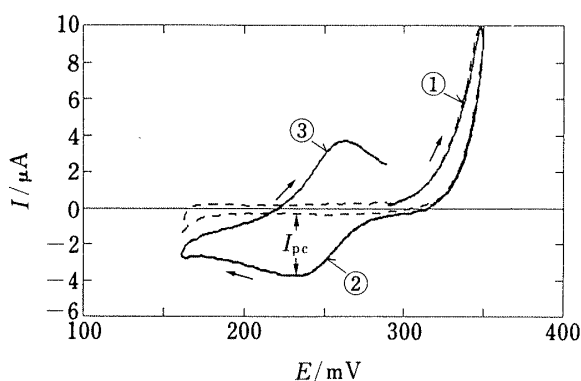


Fig. 15 Cyclic voltammograms obtained with the phosphate sensor (Fig. 14) in the presence (—) and absence (---) of 0.4 mM phosphate ion in the test solution (pH 3.5)⁴⁷⁾

The potential was held at 350 mV for 30 s. Voltage scan rate: 20 mV s⁻¹. The voltammetric currents (1), (2), and (3) are due to the transfer of [Mo₆O₁₉]²⁻ from NB to W (dialysis membrane), the transfer of [H₃PMo₁₁O₃₉]⁴⁻ formed in the W phase from W to NB, and its transfer back to NB, respectively.

む場合は, 図に示すように 250 mV 付近に明りょうな波が得られた. ピーク(2)と(3)は, 水相中の界面近傍で生成したヘテロポリ酸アニオン ([H₃PMo₁₁O₃₉]⁴⁻) の, それぞれ水相から油相及びその逆の移動によるものである.

電流応答に与える pH 及び電位保持時間 (τ) の影響を検討したところ, pH=3.5 及び τ=30 s が最適であり, この条件では(2)のピーク電流値 (I_{pc}) は 0.02~0.5 mM のリン酸濃度に比例した. なお, ケイ酸はリン酸の定量を妨害するが, ヒ酸とゲルマニウム酸はほとんど妨害しなかった.

このボルタンメトリー型センサーは測定電流がイオン濃度に直接比例するため, 測定電位がイオン活量の対数に依存する従来のポテンシオメトリー型イオン選択性電極よりも正確な定量に向いていると思われる.

イオン移動ボルタンメトリーによる測定に基づいて, 著者らはポリ酸アニオンの疎水性尺度を提案した. この疎水性尺度はポリ酸の関与する様々なケミストリー (錯体化学, 触媒化学, 分析化学など) において, 新しい一つの指標として活用されていくことを期待するものである. 又, 本研究で得られたイオン溶媒和についての知見は, 本文で述べたように溶媒和エネルギーについての旧来の静電理論に与するものではなく, イオン-溶媒分子の近接相互作用を基礎とする新しい溶媒和理論の構築の糸口となることが期待される.

本論文中, 特に第 4 章のイオン溶媒和についての議論においては, 千田 貢教授 (福井県大生物資源), 木原壯林博士 (京大化研), 渡辺 巖博士 (阪大理), 坂本一光博士 (島根大教育), 蛭名邦禎博士 (神戸大発達科学) をはじめ, 多くの方々から大変貴重な御意見や御批判を頂きました. 記して感謝の意を表します. 又, 実験から議論まで大変御協力頂いた神戸大自然科学, 前田耕治博士 (現福井県大生物資源) と大学院生の片野肇君にも深く感謝いたします.

文 献

- 1) M. T. Pope: "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", (1983), (Springer-Verlag, Berlin).
- 2) I. V. Kozhevnikov, K. I. Matreiev: *Appl. Catal.*, **5**, 135 (1983).
- 3) M. Misono: "Proceedings of the Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum", Edited by H. F. Barry and P. C. H. Mitchell, p. 289 (1982), (Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Michigan).
- 4) M. Misono: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **29**, 269 (1987).
- 5) I. V. Kozhevnikov: *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)*, **56**, 811 (1987).
- 6) P. Souchay, R. Contant: *C. R. Acad. Sci., Ser. C*,

- 265, 723 (1967).
- 7) J. M. Fruchart, P. Souhay: *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **266**, 1571 (1968).
 - 8) G. A. Tsigdinos, C. J. Hallada: *J. Less-Common Metal.*, **36**, 79 (1974).
 - 9) D. N. Bernhart, A. R. Wreath: *Anal. Chem.*, **27**, 440 (1955).
 - 10) A. Halász, E. Pungor: *Talanta*, **18**, 56 (1971).
 - 11) T. Fujinaga, M. Koyama, T. Hori: *Talanta*, **18**, 960 (1971).
 - 12) T. Hori, T. Fujinaga: *Talanta*, **30**, 925 (1983).
 - 13) T. Hori, T. Fujinaga: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1380 (1985).
 - 14) C. Wadelin, M. G. Mellon: *Anal. Chem.*, **25**, 1668 (1953).
 - 15) M. Ishibashi, M. Tabushi: *Bunseki Kagaku*, **8**, 588 (1956).
 - 16) S. J. Simon, D. F. Boltz: *Anal. Chem.*, **47**, 1758 (1975).
 - 17) Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa: *J. Org. Chem.*, **53**, 3587 (1988).
 - 18) 堀 智孝, 姫野貞之: 分析化学, **40**, 507 (1991).
 - 19) J. Koryta: *Electrochim. Acta*, **24**, 293 (1979); *ibid.*, **29**, 445 (1984); *ibid.*, **33**, 189 (1988).
 - 20) M. Senda, T. Kakiuchi, T. Osakai: *Electrochim. Acta*, **36**, 253 (1991).
 - 21) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito: *Anal. Sci.*, **5**, 771 (1989).
 - 22) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **302**, 145 (1991).
 - 23) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1313 (1991).
 - 24) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **332**, 169 (1992).
 - 25) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, K. Maeda, H. Katano: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, in press.
 - 26) T. Osakai, H. Katano, K. Maeda, S. Himeno, A. Saito: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **66**, 1111 (1993).
 - 27) Y. Liu, E. Wang: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **277**, 291 (1990).
 - 28) S. Himeno, T. Osakai, A. Saito, T. Hori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 799 (1992).
 - 29) S. Himeno, N. Ishii, M. Hasegawa, A. Saito: *Inorg. Chim. Acta*, **131**, 11 (1987).
 - 30) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, T. Hori: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **285**, 209 (1990).
 - 31) T. Kurucsev, A. M. Sargeson, B. O. West: *J. Phys. Chem.*, **61**, 1567 (1957).
 - 32) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito: *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **37**, 75 (1991).
 - 33) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, K. Maeda, H. Katano: *Extended Abstracts of the 183rd Meeting of The Electrochemical Society*, p. 2540 (1993), Honolulu.
 - 34) A. A. Kornyshev, A. G. Volkov: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **180**, 363 (1984).
 - 35) V. S. Markin, A. G. Volkov: *Electrochim. Acta*, **34**, 93 (1989).
 - 36) H. H. Uhlig: *J. Phys. Chem.*, **41**, 1215 (1937).
 - 37) M. Born: *Z. Phys.*, **1**, 45 (1920).
 - 38) Y. Marcus: "Ion Solvation", p. 44 (1985), (Ellis Horwood, Chichester).
 - 39) 大堺利行: ドーজনニュース, No. 60, p. 3 (1991).
 - 40) S. Burchett, C. E. Meloan: *Separ. Sci.*, **3**, 119 (1968).
 - 41) D. R. Gere, C. E. Meloan: *Separ. Sci.*, **3**, 297 (1968).
 - 42) Y. Yamamoto, T. Tarumoto, T. Tarui: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1466 (1973).
 - 43) T. Iwachido, M. Minami, M. Kimura, A. Sadakane, M. Kawasaki, K. Toei: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 703 (1980).
 - 44) 大堺利行, 姫野貞之, 斎藤篤義: 日本分析化学会第39年会講演要旨集, p. 312 (1990).
 - 45) H. Katano, K. Maeda, T. Osakai, S. Himeno, A. Saito: in preparation.
 - 46) 片野 肇, 大堺利行, 前田耕治, 姫野貞之, 斎藤篤義: *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **38**, 65 (1992).
 - 47) T. Osakai, S. Himeno, A. Saito, H. Katano: *Electroanalysis*, **5**, 215 (1993).
 - 48) 大堺利行, 布 俊晴, 山本行隆, 斎藤篤義, 千田貢: 分析化学, **38**, 479 (1989).



Solution chemistry of polyanions: An approach using ion-transfer voltammetry. Toshiyuki OSAKAI, Sadayuki HIMENO and Atsuyoshi SAITO (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University, 1-1, Rokkodai, Nada-ku, Kobe-shi, Hyogo 657)

Heteropolyanions are widely used as acid and redox catalysts for various synthetic reactions. Also, their formation reactions have been the basis of the widely utilized methods for the determination of such oxoanions as phosphate and silicate ions. In such analytical processes, either water-immiscible or water-miscible organic solvents have been used very effectively as extraction solvents and auxiliary solvents for stabilizing heteropoly complexes. Although many heteropolyanions possess hydrophobic characteristics, there

has been no available measure for evaluating the affinity of heteropolyanions to organic solvents. Over the past several years, we employed ion transfer voltammetry to study the transfer of heteropoly- and isopolyanions at the oil/water interfaces, *viz.*, nitrobenzene/water and 1,2-dichloroethane/water interfaces. The standard ion transfer potentials ($\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ}$) of the polyanions tested were found to depend linearly on the quantity $|z|/n^{2/3}$ (z , ionic valence, n , number of oxygen atoms), which can be regarded as being proportional to the surface charge density of a spherical polyanion. On the basis of this result, we proposed the value $|z|/n^{2/3}$ to be used for a hydrophobicity scale of polyanions. This scale may provide a useful criterion for evaluating the hydrophobic (or hydrophilic) properties of polyanions, including the stability in solutions and extractability into organic solvents. The linear dependence of $\Delta_{\text{O}}^{\text{W}}\phi^{\circ}$ on the surface charge density provides significant information regarding ion solvation energy as well. This dependence means that the Gibbs transfer energy depends linearly on $1/r^2$ (r , ionic radius), and it cannot be accounted for by the Born-type electrostatic solvation energy, which should depend on $1/r$. Such a non-Bornian solvation energy may be considered as the short-range interactions of an ion with solvent molecules (*i.e.*, donor-acceptor effects or hydrogen bonds), which seem to play the most important role in the ion transfer energy. In addition to the contribution to solution chemistry, a few contributions have been made to coordination chemistry and electroanalytical chemistry, *i.e.*, the characterization of aqueous polyanion solutions and the development of a novel voltammetric phosphate sensor.

(Received September 22, 1993)

Keyword phrases

transfer of heteropoly- and isopolyanions at the oil/water interface; ion transfer voltammetry; hydrophobicity scale of polyanions; ion transfer energy; voltammetric phosphate sensor.