

2025年度 各務記念材料技術研究所共同研究報告書

研究課題名	ポリオキシメタレートの物性予測システム構築を基盤とした高効率物質変換反応の開発
重点課題	III-A, III-B, III-C
新規・継続	継続
研究代表者 氏名	フリガナ ウエダ タダハル 上田 忠治
所属機関・ 部局・職名	高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門・教授
研究分担者 (氏名・所属機 関・部局・職名)	研究代表者 上田忠治・高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門・教授 研究分担者 小河脩平・高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門・准教授
研究所側 受入教員名	関根 泰

研究目的

ポリオキシメタレート(POM)の組成および構造を制御した高機能性環境触媒材料を合成するとともに、その化学的性質を計算化学による理論的な解析と実験的なデータとの比較によって、POMの物性予測可能なシステムを構築する。これによって、目的の反応に対して適切な触媒を理論的に選択することが可能となることから、本研究は省エネルギーに資する研究を展開する。

高い酸性度および高い酸化力を示すPOMを利用した触媒反応開発は、活発に行われているが、使用されているPOMの種類は非常に限定されている。本共同研究によって創出されるPOMの物性予測システムを使えば、目的の化学反応に最適なPOMを選択出来るようになるとともに、その触媒反応効率も飛躍的に向上することが予想される。つまり、高い酸性度と高い酸化力を有する触媒が必要不可欠な物質変換反応が含まれるバイオマス、創薬化学、石油化学等の分野の研究との融合が推進できる。

実験内容と研究成果

実験内容

(A) 新規 M-S-POM の電気化学的酸化還元測定および定量的解析

当研究室で合成法を開発した新規 POM ($[S_2MW_{17}O_{61}]^{n-}$, $[SMW_{11}O_{40}]^{n-}$)を中心に、有機溶媒およびイオン性液体などにおける電気化学的酸化還元挙動を、サイクリックボルタンメトリー(CV)やフーリエ変換交流ボルタンメトリー(FT-ACV)によって詳細に調べ、電子移動速度等の電気化学パラメータを算出する。

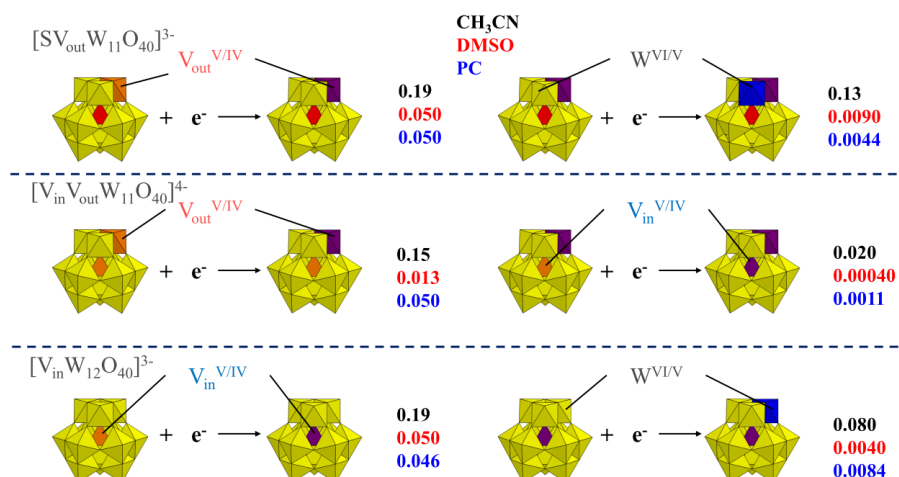
(B) POM の量子化学計算による電気化学的酸化還元反応機構の解析

POM 自身の量子化学計算を行って、POM の電子状態を明らかにする。POM の組成および構造による酸化還元電位の差、各種イオンおよび分子との相互作用する部位の特定を行う。これらの量子化学計算は、実験から得られるデータを最大限利用して行う。

研究成果

支持電解質として 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ を含む有機溶媒(CH_3CN , DMSO, PC)に 0.5 mM $[\text{SVW}_{11}\text{O}_{40}]^{3-}$ (SVW_{11}), $[\text{V}_{\text{in}}\text{V}_{\text{out}}\text{W}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ ($\text{V}_{\text{in}}\text{V}_{\text{out}}\text{W}_{11}$) および $[\text{V}_{\text{in}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($\text{V}_{\text{in}}\text{W}_{12}$) をそれぞれ溶かして、CV および FT-ACV によって電気化学的酸化還元挙動を調べた。作用電極にグラッシーカーボン電極、対極に Pt 線、参照電極には Ag 線あるいは Pt 線を用いて測定した。 $\text{SV}_{\text{out}}\text{W}_{11}$ の第 1 波は $\text{V}_{\text{out}}^{\text{V/IV}}$, 第 2 波は $\text{W}^{\text{VI/V}}$, $\text{V}_{\text{in}}\text{V}_{\text{out}}\text{W}_{11}$ の第 1 波は $\text{V}_{\text{out}}^{\text{V/IV}}$, 第 2 波は $\text{V}_{\text{in}}^{\text{V/IV}}$, $\text{V}_{\text{in}}\text{W}_{12}$ の第 1 波は $\text{V}_{\text{in}}^{\text{V/IV}}$, 第 2 波は $\text{W}^{\text{VI/V}}$ の還元それぞれに対応している (Fig. 1)。FT-AC ボルタモグラムのシミュレーションから、それぞれの電極反応速度を算出した (Fig. 1)。ただし、DMSO 中における $\text{V}_{\text{in}}\text{V}_{\text{out}}\text{W}_{11}$ の 2 波目の還元に関しては、CV のシミュレーションから算出した。どの溶媒でも 2 波目の還元における電極速度定数が小さくなった。特に $\text{V}_{\text{in}}\text{V}_{\text{out}}\text{W}_{11}$ の 2 波目の還元に関しては、どの溶媒中においても極端に小さい値となった。これは、1 波目で骨格部分の V が還元されている状態で、2 波目の電子が中心部分の V に到達するためには、他の POM よりも反発力を受けやすいからであると示唆される。

様々なイオン液体中におけるフェロセンの電気化学的酸化還元において、フェロセンの酸化還元が外圏型電子移動と仮定した場合、その電子移動速度（電極反応速度）の対数は、溶媒の粘度の対数と比例関係にあることが報告されている (*J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 16516–16525)。この関係を、本研究で得られた電極反応速度定数の対数と、有機溶媒の粘度の対数との関係を調べたところ、直線関係になることが分かった。つまり、調査した一連の POM の酸化還元反応は外圏型電子移動反応であることが示された。以上のことから、当初予定していた POM の電気化学的酸化還元反応における定量的な解析は実施することができた。来年度以降は、電気化学的酸化還元特性の POM の組成依存性について、量子化学計算によって解析を進めていくと共に、これまで得られた研究結果をもとに、グリーンケミストリーに資する触媒反応開発および POM を含む高機能性複合材料開発を行う予定である。



研究成果の公表状況（論文・国際・国内会議、学会発表、特許等の知財）

国際会議

1. T. Ueda, S. Azuma, S. Ogo, Voltammetric Behavior of Keggin-type Vanadium-containing Polytioxometalates: Redox Sites and Redox Kinetics, 20th Asian Chemical Congress, Bangkok, Thailand (2025/6/23-27).

国内会議

1. 上田 忠治, 東 慎也, 小河 脩平, G. Kennedy, J. Zhang, A.M. Bond, ポリオキソメタレート of 電気化学的酸化還元における電極反応速度に及ぼす溶媒効果, 日本分析化学会第 74 年会, 北海道, (2025/9/24-26).

