

ケギン型ポリタングステン酸イオンにおける 多段階電子移動の量子化学的研究

¹神戸大院理, ²理研R-CCS

○高崎亜希¹, 枝和男¹, 大塚利行¹, 中嶋隆人²

Quantum Chemical Study of Multi-Step Electron Transfer on Keggin-Type Polyoxometalates

○Aki Takazaki¹, Kazuo Eda¹, Toshiyuki Osakai¹, Takahito Nakajima²

¹ Graduate School of Science, Kobe University, Japan

² RIKEN Center for Computational Science, Japan

【Abstract】 In this study, we investigated the first four steps of one-electron transfer processes on Keggin-type polyoxotungstates using first-principles electronic structure calculations. The calculations reproduced the experimental results in which the redox potential exhibits the linear dependence, especially showing almost the same slope regardless of which step of the one-electron transfer process, on the $\mu_4\text{-O-W}$ bond valence. We tried to discuss the reason why the linear dependence of each step showed the same slope, using electron population analysis. The findings obtained in this study will lead to the comprehension of the mechanism of their multi-electron transfer and then to the development of multi-electron transfer catalysts.

【序】ケギン型ポリタングステン酸イオン(Keggin-POM)はタングステンの酸素酸が脱水縮合することによりできたヘテロポリ酸の一種 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^z$ ($X = \text{P, As, Si, etc.}$)であり, プロトン共役多電子移動反応を促進する触媒の有力な候補である. 電子付加によって自身の分子構造を壊さない Keggin-POM は, 中性溶媒中で多段階の電子移動を示し, 酸性溶媒中ではプロトンの共役に伴う電位逆転により多電子移動(2~4 電子程度)への転換を示す[1]. このため, Keggin-POM の多段階の電子移動プロセスは多電子移動メカニズムの理解へとつながる重要な研究対象である. これまでに, 酸化還元波のデジタルシミュレーションの結果などから, Keggin-POM の各段階の 1 電子酸化還元電位は X の原子種によって変化する $\mu_4\text{-O-W}$ 結合の結合原子価^{*1} に線形に依存し, その依存係数はどの段階で起こる酸化還元であるかに関わらず同一であることが明らかにされている[1]. この挙動を理解するため, 本研究では電子を付加させた Keggin-POM の第一原理電子状態計算を行い, その電子構造を調べた.

(*1 結合原子価とは結合上の電子数 s を意味し, その値は Brown の式, $s = \exp[(r_0 - r)/B]$ を用いて算出された. r は $\mu_4\text{-O-W}$ 結合長であり, r_0 と B は経験的に決定された定数で, それぞれ, 1.917Å, 0.37 Å である.)

【計算方法】

第一原理計算は量子化学計算ソフトウェア NTCChem[2]を用いて、DFT 法により計算レベル ω B97XD/def2-SVP(W 原子のみ有効内核ポテンシャルを使用)で行った。計算対象とした Keggin-POM は $[XW_{12}O_{40}]^z$, $X = P, As, Si, Ge, B, Al, Ga$ の 7 種で、計算には対称性の制約を加えずに最適化した構造を用いた。なお、それらの n 電子還元体 $[XW_{12}O_{40}]^{z-n}$ ($n = 1\sim 4$)についても同様に計算を行った。電子密度解析には NBO6.0 を用いた。

【結果・考察】

n 段目 ($n = 1\sim 4$) の 1 電子酸化還元電位に関わる量として、計算された n 電子還元体 $[XW_{12}O_{40}]^{z-n}$ と $n-1$ 電子還元体 $[XW_{12}O_{40}]^{z-n+1}$ の全エネルギー差 (n 段目の 1 電子付加前後の全エネルギー差) に -1 をかけた量 $-\Delta E_{\text{total}}^{\text{nth}}$ を求めた。Fig. 1 に $\mu_4\text{-O-W}$ 結合原子価 s に対する $-\Delta E_{\text{total}}^{\text{nth}}$ のプロットを示した。Fig. 1 の破線は実験的に求めた酸化還元電位の $\mu_4\text{-O-W}$ 結合原子価 s への依存係数 1.067 V/s [1]と同じ傾きをもつ線が描かれており、各 Keggin-POM の $-\Delta E_{\text{total}}^{\text{nth}}$ 値はイオン電荷ごとに同じ破線上に位置する。このことは、計算結果が実験の線形依存をよく再現することを示す。当日の発表では、各段の $-\Delta E_{\text{total}}^{\text{nth}}$ が結合原子価に対して同一の線形依存性を示す起源を議論する。

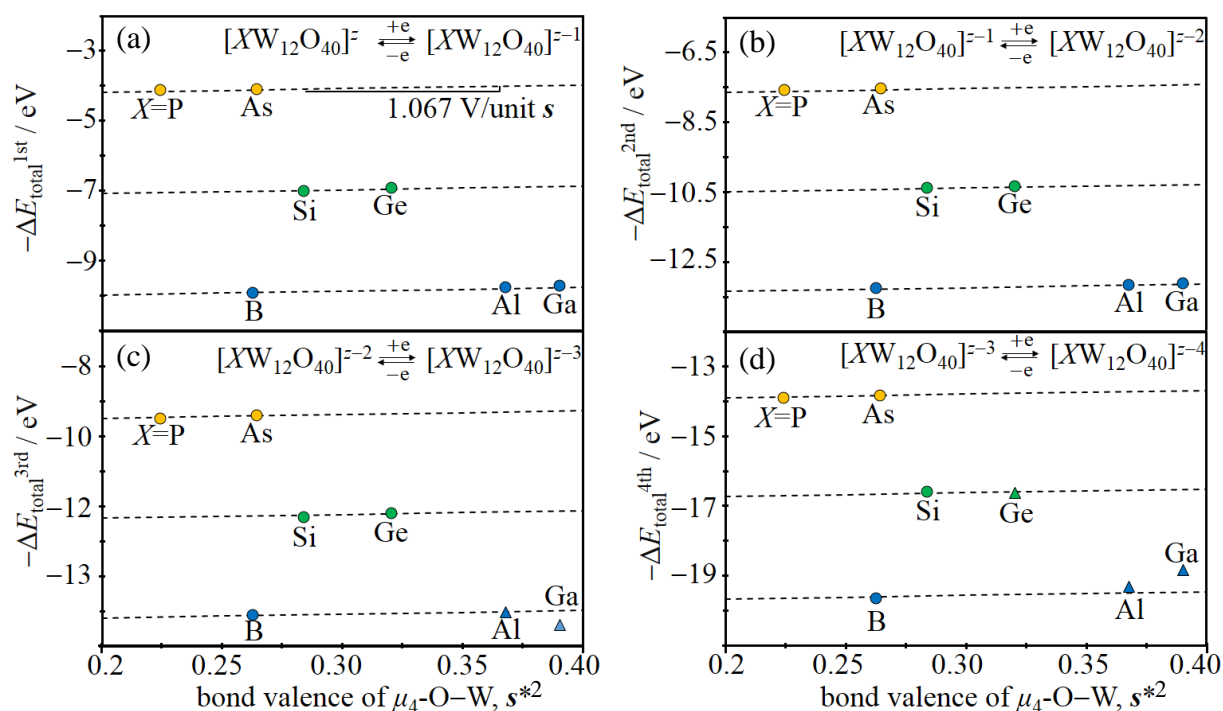


Fig. 1. Plots of $-\Delta E_{\text{total}}^{\text{nth}}$ ($n = 1\sim 4$) against the $\mu_4\text{-O-W}$ bond valence^{*2}: $n = 1$ (a), $n = 2$ (b), $n = 3$ (c), $n = 4$ (d).
* 2 The bond valence was evaluated from the $\mu_4\text{-O-W}$ bond length in the oxidized form ($[XW_{12}O_{40}]^z$).

【参考文献】

[1] K. Eda, T. Osakai, *Inorg. Chem.* **54**, 2793 (2015).

[2] T. Nakajima, M. Katouda, M. Kamiya, Y. Nakatsuka, *Int. J. Quant Chem.* **115**, 349 (2015).