

所属・資格 化学科・教授

申請者氏名 尾関 智二

研究課題		ポリオキソメタレート結晶の pH 応答色調変化機構の解明
報告の概要	研究目的 および 研究概要	申請者は Cr(III)を含む Anderson 型ポリオキソメタレートが pH に応答して異なる構造に結晶化し、それぞれの結晶が異なる色調を示すことを見出した。本研究では、Anderson 型ポリオキソメタレートのヘテロ原子について、これまでに試みた Cr(III)に加え、それ以外の三価金属イオンを用いて、この傾向が他の金属イオンにおいてもみられるかを検証する。さらに、それぞれの系について、結晶構造解析とともに結晶の吸収スペクトルを測定し、色調変化機構を結晶構造と関連付けて解明することを目指す。
	研究の結果	本年は Al(III)を含む化合物の合成・構造解析を行うとともに、Cr(III)を含む化合物の結晶構造解析の再検討を行った。Cr(III)を含む化合物の結晶構造を精査した結果、中性側で析出する結晶には Na が含まれていることが明らかとなり、EDX による元素分析を行うことにより Na の存在を確認した。また、Cr(III)の場合と同様、Al(III)を含む Anderson 型ポリオキソメタレートが pH に応じて異なる構造に結晶化することを確認し、それぞれの結晶構造を解析した。Al(III)は無色であるため、色調の変化は明瞭ではないが、結晶の拡散反射スペクトルを測定することにより、紫外部の吸収が異なることが明らかになった。
	研究の考察・反省	Cr(III)および Al(III)を含む化合物の構造解析および EDX による元素分析の結果、中性側で得られる結晶は $[H_6XM_o_6O_{24}]^{3-}$ の $[(C_6H_5)_4P]_2Na$ 塩、酸性側で得られる結晶は $[H_7XM_o_6O_{24}]^{2-}$ の $[(C_6H_5)_4P]_2$ 塩であることが明らかになった (X は Cr または Al を示す)。従って、色調変化の原因は、ポリオキソメタレートのプロトン化によるものであると考えられる。今後、さらに他の種類の三価金属イオンを用いることにより、この傾向が広く一般にみられるものであることを確認するとともに、プロトン化がなぜ色調変化を引き起こすのかを理論的に解明する必要がある。
研究発表 学会名 発表テーマ 年月日/場所	研究成果物 テーマ 誌名 巻・号 発行年月日 発行所・者	<p>※この欄は、本報告書提出時点で判明している事項についてご記入ください。</p> <p>日本化学会第 99 春季年会, ヘキサモリブドクロム酸塩の擬多形, 2019 年 3 月, 甲南大学</p> <p>日本化学会第 99 春季年会, Keplerate 型球状ポリ酸の分解生成物の解明, 2019 年 3 月, 甲南大学</p> <p>日本化学会第 99 春季年会, タングステン原子導入に伴う 132 核 Keplerate 型球状ポリモリブデン酸のスペクトル変化, 2019 年 3 月, 甲南大学</p> <p>AsCA 2018/CRYSTAL 32, Crystal and solution structures of polyoxometalates and related clusters, 2018 年 12 月, The University of Auckland</p> <p>AsCA 2018/CRYSTAL 32, Decomposition products of the spherical Keplerate type polyoxometalate, 2018 年 12 月, The University of Auckland</p> <p>錯体化学会第 68 回討論会, 水溶液中におけるボール型ポリ酸の分解過程の解明, 2018 年 7 月, 仙台国際センター</p> <p>錯体化学会第 68 回討論会, Weakley 型ポリ酸 <math>[M_4(L)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}</math> を用いた新規-銀クラスター複合体の合成, 2018 年 7 月, 仙台国際センター</p> <p>43rd International Conference on Coordination Chemistry, Surface electron densities of polyoxometalates probed by composite cluster formation with silver ethynides, 2018 年 8 月, 仙台国際センター</p> <p>International symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilities, Crystals of polyoxometalate and related compounds exhibiting twinning by merohedry, 2018 年 8 月, 日本大学文理学部</p>