

研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2007～2010
課題番号：19550065
研究課題名(和文) ペルオキソヘテロポリタングステートの構造制御—溶媒と陽イオンが担う役割とは？
研究課題名(英文) Structural control of peroxoheteropolytungstates: the role of the solvent and counter cations
研究代表者
橋本 正人 (HASHIMOTO MASATO)
和歌山大学・システム工学部・准教授
研究者番号：50237947

研究代表者の専門分野：無機化学
科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学
キーワード：ヘテロポリオキソメタレート、タングステン、ペルオキソ錯体、結晶構造、錯形成反応、溶媒、対陽イオン、自己集積化

1. 研究計画の概要

本研究では、ペルオキソヘテロポリタングステートの形成に陽イオンおよび反応溶媒がどのような影響を与えるかを、主に NMR による溶液内反応の追跡と結晶構造解析により検討することを目的とする。また、予備的にモリブデートについての検討も行う。

(1) 共存陽イオンの影響について

アルカリ・アルカリ土類イオンの反応鑄型・リンカーとしての性質、有機系陽イオンのスペーサー・反応鑄型・水素結合としての性質に注目し、これらがアニオン生成にどのような影響を与えるかを検討する。

(2) 溶媒の影響について

反応溶媒の水に有機溶媒を混合することにより、極性や活量を変化させることが出来る。このことがアニオン形成にどのような影響を与えるかを検討する。

2. 研究の進捗状況

(1) 共存陽イオンの影響について

二リン酸 - タングステン系で、構造(アニオン構造、アニオンの立体配座、結晶構造)上明らかなアルカリ金属イオン(ナトリウム、カリウム、ルビジウム)依存性を示すアニオンが得られた。溶液内錯形成反応も明らかにしつつある。また、リン酸 - タングステン酸でも陽イオン(カリウム、ルビジウム、アンモニウム)依存性を示すアニオンが得られ、アニオン形成反応の陽イオン依存性を明らかにした。その他、バリウムを用いたリン酸 - タングステン系、ナトリウムとセシウムを用いた二リン酸 - タングステン系、カリウム

を用いたホウ酸 - タングステン系など、特定の陽イオンをアニオン形成に必要とすると考えられるものを見出した。現在、アニオン形成反応の詳細を検討中である。また、アニオン形成とは性格が異なるが、有機アンモニウム陽イオンをゲストイオンとする包接化合物型結晶を与えるアニオンをタングステン系において見出し、結晶構造制御の可能性について現在検討している。

(2) 溶媒の影響について

幾つかの系では、有機溶媒(アセトニトリル)の割合を 80%(v/v)まで上げて、合成上あるいは NMR スペクトルで水溶液系と大差ない結果が得られた。一方、硫酸 - タングステン系では、溶媒と陽イオン両方の影響で異なるアニオンが得られることを示した。二リン酸 - モリブデン、タングステン系や、フェニルホスホン酸 - モリブデン、タングステン系では、現れる NMR シグナルの種類に溶媒組成依存性が見られ、現在詳細を検討中である。また、ヘテロ原子を含まない系においては、有機溶媒(アセトニトリル、エタノール、リン酸トリメチルなど)の共存により不純物生成の抑制や秩序構造の形成、新規構造の形成など、有益な効果が得られることがわかった。

3. 現在までの達成度

② おおむね順調に推移している。

これまでに、対陽イオンの影響あるいは溶媒組成の影響により、アニオン構造が組み上げられる例を幾つか見出し、NMR による追跡が可能なものについては、アニオン形成の状態を明らかにすることが出来た。この点では

順調といえる。然るに、過酸化水素(あるいはペルオキシ基)の分解に伴う反応系の低い安定性と複雑さにより、反応追跡や合成の再現性が困難なものがあり、論文化になかなか至らない。この分を差し引いて、指定の四段階の中では「おおむね順調」に相当すると判断した。

4. 今後の研究の推進方策

最終年度にあたり、研究の範囲をあまり広げるのではなく、本研究の総括に必要なもののまだ測定できていない溶液内反応のデータ収集(主としてNMRによる)と、生成アニオン種の結晶としての単離・構造決定を中心に研究を遂行する。ただし、ヘテロ原子としてはこれまでの四面体型または三角錐型のものだけでなく八面体型のものも導入する試みを行う。その上で、研究成果の論文化を図りたい。

本研究での最大の問題点は、溶液内反応の追跡、合成と単結晶化において、再現性がかなり悪いということである。これは、過酸化水素(あるいはペルオキシ基)が、様々な条件に依存して、時間とともに分解するという、本研究のターゲットが抱える本質的な問題である。さらにこの分解に伴い、溶液の pH や生成アニオンの分布が変化する。このこと自体がそれだけで研究対象となりうるものであるが、現時点では、この点を十分にコントロールできていない。上述のように、これまでの研究経過でも信頼性の高いデータの収集や論文化の妨げにもなっている。今後の本研究課題の遂行においても、この分解の影響を完全に克服することは不可能であると思われるが、可能な限り影響を小さくする方策を講じていきたい。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 18 件)

① 文珠 広樹、橋本 正人、桶矢 成智、ホウ素を含む新規ペルオキソタングステートの合成と構造 (第 59 回錯体化学討論会、長崎、2009. 9. 25).

② 岡村 弦、橋本 正人、桶矢 成智、水/有機混合溶媒系におけるヘテロポリタングステートの合成と溶液内アニオン挙動 (第 59 回錯体化学討論会、長崎、2009. 9. 25).

③ M. Hashimoto, A brief introduction of peroxoheteropolytungstates at low peroxide/W ratio (International Polyoxometalate Symposium in Bremen, Bremen, 2009. 7. 30).

④ Y. Hirata, K. Kihara, M. Hanano, M. Hashimoto, S. Okeya, Novel peroxo-

diphosphatotungstates (International Polyoxometalate Symposium in Bremen, Bremen, 2009. 7. 29).

⑤ 北浦 慎也、橋本 正人、桶矢 成智、 ^{31}P NMR による $[\text{X}_2\text{H}_n\{\text{PW}_3\text{O}_{10}(\text{O}_2)_3(\text{OH}_2)\}_4]^{(10-n)-}$ ($\text{X}=\text{K}^+$, Rb^+ , NH_4^+) の溶液内形成反応の解析 (第 58 回錯体化学討論会、金沢、2008. 9. 20).