

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月31日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550056

研究課題名（和文） 水素結合によるポリ酸アニオン会合体の安定性に与えるイオン対形成の影響

研究課題名（英文） Investigation of the effect of ion-pair formation on the stability of hydrogen-bond-assisted polyoxometalate aggregates

研究代表者

尾関 智二 (OZEKI TOMOJI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60214136

研究成果の概要（和文）：

プロトン化したデカバナジン酸イオンの非水溶媒中における会合挙動を、小角 X 線散乱および多核 NMR を用いて追跡した。アセトン、アセトニトリルなど水素結合を受容しない溶媒はデカバナジン酸の二量体形成を促進し、1,4-ジオキサンやジメチルスルホキシドなど、水素結合受容性の溶媒は、二量体を解離させる。このように、デカバナジン酸の会合挙動は、溶媒の水素結合形成能に依存することが明らかになった。さらに、二量体の安定性に対する、対カチオンの影響を検討した。

研究成果の概要（英文）：

The hydrogen-bond assisted dimerization behavior of protonated decavanadate anions has been investigated by using small angle X-ray scattering and NMR spectroscopy. In protophobic solvents such as acetone and acetonitrile, the decavanadate anions form hydrogen-bonded dimers, whereas the dimers dissociate into monomers in protophilic solvents such as 1,4-dioxane and dimethyl sulfoxide. The dimerization behavior of the decavanadate was proved to depend on the protophilic/protophobic nature of the solvents. The stability of the dimers in the presence of tetrapentyl-, tetraoctyl- and tetradecyl-ammonium cations as the counter cations was also investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			0
年度			0
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：多核錯体

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、プロトン付加したデカバナジン酸 $[H_nV_{10}O_{28}]^{(6-n)-}$ ($n = 2, 3, 4$)の有機アン

モニウム塩を有機溶媒を用いて結晶化すると、溶媒分子を取り込みながら結晶化し、その際、取り込んだ有機分子の性質に応じて水

素結合の組み替えが起きることを見いだした。アセトンなど水素結合受容性でない溶媒から結晶化すると、デカバナジン酸は自己相補的に水素結合した二量体を形成し、溶媒分子はその周囲に取り込まれる。一方、1,4-ジオキサンなど水素結合受容性分子を含む溶媒から結晶化すると、デカバナジン酸同士の水素結合は切断され、有機分子と水素結合したデカバナジン酸単量体が結晶化する。これは、水素結合受容能のない分子は、共存する分子がプロトンを露出することを嫌うため、デカバナジン酸が自身の持つプロトンをも有機分子から隠すように自己会合するのに対し、水素結合受容性の分子は、共存する分子がプロトンを露出すること好むため、二量体が解離してデカバナジン酸のプロトンが外側に露出し、デカバナジン酸と有機分子との間の水素結合錯体が形成するためと考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、液相中でのデカバナジン酸の会合状態を明らかにする手法を確立し、液相におけるデカバナジン酸の会合状態に与える溶媒の影響を明らかにすることを目的とする。さらに、デカバナジン酸の対カチオンとして、様々なアルキル鎖長の四級アンモニウムカチオンを用い、二量体生成量を定量的に評価することにより、デカバナジン酸の水素結合自己会合体に与えるイオン対形成の影響を見積もることを目的とする。

3. 研究の方法

デカバナジン酸二量体の結晶構造は 1987 年に Klemperer らによって最初に報告された。彼らはアセトニトリル中の⁵¹V NMR スペクトルが結晶構造と矛盾しないものであったため、溶液中でもデカバナジン酸が二量体として存在していると推論した。我々は、液相におけるデカバナジン酸二量体の存在を直接的に証明するため、小角 X 線散乱法を利用した。Guinier 近似によると、小角領域における X 線の散乱強度 $I(q)$ は、散乱ベクトル q と散乱体粒子の回転半径 R_g を用いて

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{1}{3} R_g^2 q^2$$

と近似される。結晶構造解析の結果を元に二量体 $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2^{6-}$ および単量体 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ の回転半径を求めると、5.1 Å および 3.5 Å となり、これらが小角 X 線散乱により容易に区別できることがわかる。放射光を用いた統計精度の高い小角 X 線散乱データと、⁵¹V および ¹H NMR スペクトルとを組み合わせることにより、デカバナジン酸の溶液中での会合状態を高い確度で識別した。

各種有機溶媒に対する溶解度を確保するため、十分なアルキル鎖長を持つ四級アンモ

ニウムイオン $[(n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1})_4\text{N}]^+$ ($m=5, 8, 10$) を対カチオンとする塩を合成した。それらをおよびアセトン、アセトニトリル、クロロホルム、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびそれらの混合溶媒に溶解し、溶媒の混合比を変化させ、小角 X 線散乱および NMR 測定を行った。また、その過程で得られた結晶 $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 1.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_2[\text{H}_4\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ について、結晶構造解析を行った。

4. 研究成果

図 1 に単結晶 X 線回折により求めたデカバナジン酸の単量体および二量体の構造を示す。二量体においては、デカバナジン酸イオンが 6 本の水素結合により結びつけられている。

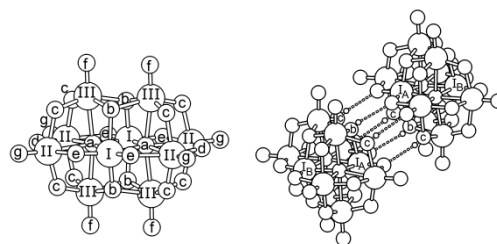


図 1. デカバナジン酸単量体 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (左) および水素結合二量体 $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]_2^{6-}$ (右) の構造

図 2 に、アセトン/1,4-ジオキサン混合溶媒に $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ を溶解した溶液の小角 X 線散乱から求めた回転半径を示す。溶媒の混合比をアセトン 100% (図の左端) から、ジオキサン 80% (図の右端) まで変化させると、回転半径がデカバナジン酸二量体に対応する 5.7 Å から、単量体に対応する 3.2 Å へと連続的に変化する様子が見て取れる。

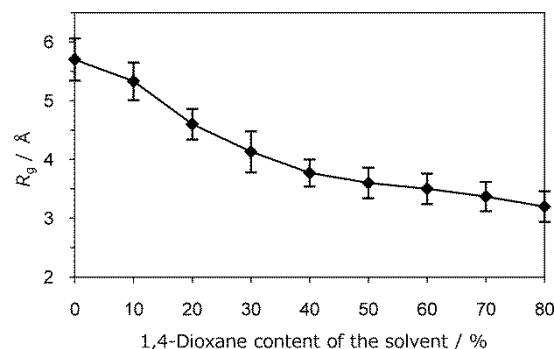


図 2. アセトン/1,4-ジオキサン混合溶媒に溶解した $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ 溶液の、小

角X線散乱から求めた回転半径

図3は、同様に調整した溶液（ただし、溶媒は重水素化したものを用いた）の ^{51}V および ^1H NMRスペクトルである。図2の結果と合わせて考えると、デカバナジン酸二量体は、 ^{51}V NMRスペクトルにおいて-400 ppm付近に2本に分裂したピークを与え、 ^1H NMRスペクトルにおいて9.58および6.85 ppm付近に2本に積分強度比2:1のピークを与えることがわかる。一方、デカバナジン酸単量体においては、 ^{51}V NMRスペクトルの-400 ppm付近のピークは分裂しておらず ^1H NMRスペクトルは8.8~7.0 ppm付近に複雑に分裂したピークを与えることが明らかになった。

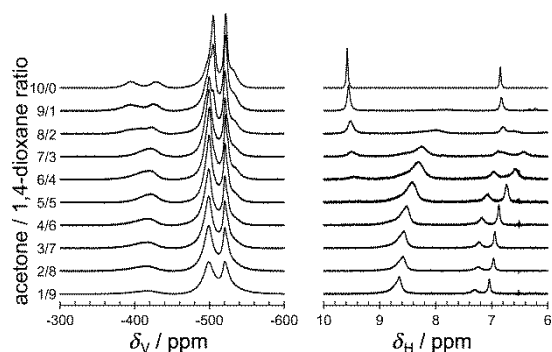


図3. アセトン/1,4-ジオキサン混合溶媒に溶解した $[(n\text{-C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ 溶液の ^{51}V および ^1H NMRスペクトル

以上の知見を基に、アセトン、1,4-ジオキサンのに加え、アセトニトリル、クロロホルム、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドおよびそれらの混合溶媒中におけるデカバナジン酸の会合挙動をX線小角散乱および ^{51}V および ^1H NMRにより追跡した。その結果、アセトン、アセトニトリル、クロロホルム、トルエンおよびジエチルエーテルはデカバナジン酸の二量体形成を促進する事が明らかになった。一方、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシドおよびジメチルホルムアミドは、デカバナジン酸二量体を単量体へと解離させる効果を示した。さらに、テトラヒドロフラン中では、デカバナジン酸は高濃度領域では二量体を形成し、低濃度領域では単量体となっていることが明らかになった。このように、溶媒の性質に応じて、デカバナジン酸が会合・解離する挙動が示された。

さらに、対カチオンである四級アンモニウムイオン $[(n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1})_4\text{N}]^+$ のアルキル鎖長を5, 8, 10としたデカバナジン酸塩を合成し、アセトン/1,4-ジオキサン混合溶媒におけるデカバナジン酸の会合挙動を追跡した。図4にそれぞれの化合物について、小角X線散乱から求めた回転半径を、溶媒の混合比に対して

プロットした図を示す。

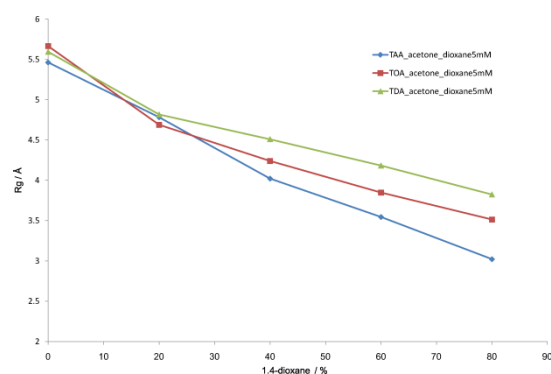


図4. アセトン/1,4-ジオキサン混合溶媒に溶解した $[(n\text{-C}_m\text{H}_{2m+1})_4\text{N}]_3[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ 溶液の、小角X線散乱から求めた回転半径

アセトン100%溶液中では、テトラペンチルアンモニウム塩、テトラオクチルアンモニウム塩、テトラデシルアンモニウム塩いずれもほぼ等しい回転半径を示すが、1,4-ジオキサンの混合割合を増加させるにつれ、アルキル鎖長が短いカチオンを持つものほど回転半径の減少が顕著に見られている。その原因としては、①デカバナジン酸二量体の安定性が対カチオンとして用いる四級アンモニウムカチオンのアルキル鎖長に依存する②デカバナジン酸アニオンと四級アンモニウムイオンとのイオン対形成のために、アルキル鎖長の長いカチオンを用いた場合には回転半径が大きく見積られる、という二種類の解釈が可能である。どちらの効果がより強く働いているかを明らかにするためには、さらなる実験が必要である。

以上述べたように、プロトン化したデカバナジン酸イオンの非水溶媒中における会合挙動を、小角X線散乱および多核NMRを用いて明らかにした。アセトン、アセトニトリルなど水素結合を受容しない溶媒中ではデカバナジン酸は水素結合により会合した二量体を形成する。一方、1,4-ジオキサンやジメチルスルホキシドなど、水素結合受容性の溶媒中では、二量体は解離して単量体となった。このように、デカバナジン酸の会合挙動は、溶媒の水素結合形成能に依存することが明らかとなった。また、アルキル鎖長が5から10までの有機アンモニウムを対イオンとして用いた実験をおこなうことにより、対カチオンのサイズも、デカバナジン酸二量体の安定性に影響を与える可能性があることが示唆された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計16件)

1. S. Ogo, N. Shimizu, T. Ozeki, Y. Kobayashi, Y. Ide, T. Sano, M. Sadakane, Determination of α -Keggin structure of $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$. Reaction of $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ with dimethyl sulfoxide to form $[\text{GeW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}(\text{dmsO})]^{5-}$ and their structural characterization, *Dalton Trans.* (査読有) **42**, **2013**, 2540-2545, DOI:10.1039/C2DT32038J
2. T. Asai, S. Otsuki, H. Sakurai, K. Yamashita, T. Ozeki, Y. Oshima, Benzophenones from an Endophytic Fungus, *Graphiopsis chlorocephala*, from *Paeonia lactiflora* Cultivated in the Presence of an NAD^+ -Dependent HDAC Inhibitor, *Org. Lett.* (査読有) **15**, **2013**, 2058-2061, DOI:10.1021/ol400781b.
3. S. Tsukada, Y. Shibata, R. Sakamoto, T. Kambe, T. Ozeki, H. Nishihara, Ir_3Co_6 and Co_3Fe_3 Dithiolene Cluster Complexes: Multiple Metal–Metal Bond Formation and Correlation between Structure and Internuclear Electronic Communication, *Inorg. Chem.* (査読有) **51**, **2012**, 1228-1230, DOI:10.1021/ic202548g.
4. M. Saito, T. Ozeki, Crystallization of a Keplerate-type polyoxometalate into a superposed kagome-lattice with huge channels, *Dalton Trans.* (査読有) **41**, **2012**, 9846-9848, DOI:10.1039/C2DT30582H.
5. Y. Ohgo, S. Neya, D. Hashizume, T. Ozeki, M. Nakamura, Unusual electronic structure of bis-isocyanide complexes of iron(III) porphyrinoids, *Dalton Trans.* (査読有) **41**, **2012**, 3126-3129, DOI:10.1039/c2dt12249a.
6. T. Morimoto, M. Ito, K. Koike, T. Kojima, T. Ozeki, O. Ishitani, Dual Emission from Rhenium(I) Complexes Induced by an Interligand Aromatic Interaction, *Chem. Eur. J.* (査読有) **18**, **2012**, 3292-3304, DOI:10.1002/chem.201102698.
7. T. Asai, S. Morita, N. Shirata, T. Taniguchi, K. Monde, H. Sakurai, T. Ozeki, Y. Oshima, Structural Diversity of New C_{13} -Polyketides Produced by *Chaetomium mollipilium* Cultivated in the Presence of a NAD^+ -Dependent Histone Deacetylase Inhibitor, *Org. Lett.* (査読有) **14**, **2012**, 5456-5459, DOI:10.1021/ol302539s.
8. T. Asai, Y.-M. Chung, H. Sakurai, T. Ozeki, F.-R. Chang, K. Yamashita, Y. Oshima, Tenuipyronone, a Novel Skeletal Polyketide from the Entomopathogenic Fungus, *Isaria tenuipes*, Cultivated in the Presence of Epigenetic Modifiers, *Org. Lett.* (査読有) **14**, **2012**, 513-515, DOI:10.1021/ol203097b.
9. T. Asai, Y.-M. Chung, H. Sakurai, T. Ozeki, F.-R. Chang, Y.-C. Wu, K. Yamashita, Y. Oshima, Highly oxidized ergosterols and isariotin analogs from an entomopathogenic fungus, *Gibellula formosana*, cultivated in the presence of epigenetic modifying agents, *Tetrahedron* (査読有) **68**, **2012**, 5817-5823, DOI:10.1016/j.tet.2012.05.020.
10. 尾関智二, 環状混合原子価ポリ酸の生成機構および高次構造形成に関する結晶学的研究, *日本結晶学会誌* (査読有) **53**, **2011**, 371-379, DOI:10.5940/jcrsj.53.371.
11. K. Wasanasuk, K. Tashiro, M. Hanesaka, T. Ohhara, K. Kurihara, R. Kuroki, T. Tamada, T. Ozeki, T. Kanamoto, Crystal Structure Analysis of Poly(L-lactic Acid) α Form On the basis of the 2-Dimensional Wide-Angle Synchrotron X-ray and Neutron Diffraction Measurements, *Macromolecules* (査読有) **44**, **2011**, 6441-6452, DOI:10.1021/ma2006624.
12. M. Sadakane, N. Rinn, S. Moroi, H. Kitatomi, T. Ozeki, M. Kurasawa, M. Itakura, S. Hayakawa, K. Kato, M. Miyamoto, S. Ogo, Y. Ide, T. Sano, Preparation and Structural Characterization of Ru^{II} -DMSO and Ru^{III} -DMSO-substituted α -Keggin-type Phosphotungstates, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{II}}\text{DMSO}]^{5-}$ and $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ru}^{\text{III}}\text{DMSO}]^{4-}$, and Catalytic Activity for Water Oxidation, *Z. Anorg. Allg. Chem.* (査読有) **637**, **2011**, 1467-1474, DOI:10.1002/zaac.201100213.
13. T. Kojima, M. R. Antonio, T. Ozeki, Solvent-Driven Association and Dissociation of the Hydrogen-Bonded Protonated Decavanadates, *J. Am. Chem. Soc.* (査読有) **133**, **2011**, 7248-7251, DOI:10.1021/ja110781f.
14. T. Ito, K. Mikurube, K. Hasegawa, M. Kurasawa, H. Naruke, T. Ozeki, Polyoxomolybdate-Surfactant Hybrid Layered Crystal with Unusually Long Periodicity, *Chem. Lett.* (査読有) **40**, **2011**, 626-628, DOI:10.1246/cl.2011.626.
15. Q.-F. Sun, J. Iwasa, D. Ogawa, Y. Ishido, S. Sato, T. Ozeki, Y. Sei, K. Yamaguchi, M. Fujita, Self-Assembled $\text{M}_{24}\text{L}_{48}$ Polyhedra and Their Sharp Structural Switch upon Subtle Ligand Variation, *Science* (査読有) **328**, **2010**, 1144-1147, DOI:10.1126/science.1188605.
16. T. Ito, K. Mikurube, Y. Abe, T. Koroki, M. Saito, J. Iijima, H. Naruke, T. Ozeki, Hybrid Inorganic Organic Crystals Composed of Octamolybdate Isomers and Pyridinium Surfactant, *Chem. Lett.* (査読有) **39**, **2010**, 1323-1325, DOI:10.1246/cl.2010.1323.

[学会発表] (計 31 件)

1. 玉利翔, 尾関智二 「ニオブ置換ポリタングステン酸とエチニル銀からなるキメラ型クラスターの合成」 *日本化学会第93春季年会*, 立命館大学, 滋賀県草津市, 3.22-3.25, **2013**.
2. 松下信之, 大原高志, 荒木孝誠, 尾関智二, 田中伊知朗, 日下勝弘, 細谷孝明, 山田太郎, 栗原和男, 新村信雄 「単結晶フォトクロミック白金錯体の暗所下での単結晶中性子構造解析」 *日本化学会第93春季年会*, 立命館大学, 滋賀県草津市, 3.22-3.25, **2013**.
3. 尾関智二 「ポリオキシメタレートを示すイオン間相互作用」 *第28回日本イオン交換研究発表会*, 東京工業大学, 東京都目黒区, 10.18-10.19, **2012**.
4. 倉澤真理子, 尾関智二 「多核銀クラスターによって修飾されたNb置換ポリ酸の合成と結晶構造」 *第2回CSJ化学フェスタ*, 東京工業大学, 東京都目黒区, 10.14-10.17, **2012**.
5. 杉山晴紀, 鈴木紀雄, 尾関智二 「高濃度酢酸条件下での六核ヘテロポリ酸の合成とその結晶構造」 *第2回CSJ化学フェスタ*, 東京工業大学, 東京都目黒区, 10.14-10.17, **2012**.
6. 尾中証, 酒井陽一, 尾関智二, 中本忠宏, 高橋正, 小林雄介, 坂村雅啓, 伊藤光宏, 小木曾了, 塩塚理仁, 高山努 「フッ素置換安息香酸Feクラスターの新展開 原子価局在一非局在と⁵⁷Fe-メスbauer一分光法による有機蒸気センシングの可能性」 *錯体化学会 第62回討論会*, 富山大学, 富山県富山市, 9.21-9.23, **2012**.
7. 倉澤真理子, 尾関智二 「ポリ酸-多核銀クラスター間に結合を有する非対称ハイブリッド化合物の合成と結晶構造」 *錯体化学会 第62回討論会*, 富山大学, 富山県富山市, 9.21-9.23, **2012**.
8. 齋藤真毅, 尾関智二 「巨大球状ポリ酸をビルディングブロックとする新規サンドイッチ型ポリ酸の合成と構造」 *日本化学会第92春季年会*, 慶應大学, 神奈川県横浜市, 3.25-3.28, **2012**.
9. 倉澤真理子, 尾関智二 「多核銀クラスターを含む新規ポリ酸化合物の合成と結晶構造」 *日本化学会第92春季年会*, 慶應大学, 神奈川県横浜市, 3.25-3.28, **2012**.
10. 小島達弘, M. R. Antonio, 尾関智二 「デカバナジン酸をプローブとして用いた水素結合による自己集合を支配する溶媒効果の検討」 *日本化学会第92春季年会*, 慶應大学, 神奈川県横浜市, 3.25-3.28, **2012**.
11. 鹿釜秀康, 尾関智二 「キレート剤と希土類元素を用いたポリ酸化合物の合成とフォトクロミズム」 *日本化学会第92春季年会*, 慶應大学, 神奈川県横浜市, 3.25-3.28, **2012**.
12. 尾関智二 「放射光を利用したポリオキシメタレート集合状態の研究」 *第29回PFシンポジウム*, つくば国際会議場, 茨城県つくば市, 3.15-3.16, **2012**.
13. 尾関智二, 大原高志, 下野貴弘, 田中伊知朗, 日下勝弘, 細谷孝明, 山田太郎, 栗原和男, 新村信雄, 定金正洋, 上田渉, W. Feng 「単結晶中性子回折によるモリブデンオキシ錯体中の水素結合の解析」 *第3回MLFシンポジウム*, いばらき量子ビーム研究センター, 茨城県東海村, 1.19-1.20, **2012**.
14. T. Kojima, M. R. Antonio, T. Ozeki 「The effect of solvents on the dissociation and association of decavanadates」 *XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2011)*, Municipal Conference Centre, Madrid, Spain, August 22-30, **2011**.
15. T. Ozeki 「The pH dependent nuclearity variation of {Mo_{154-x}} type polyoxomolybdates and on their aggregation patterns in their crystals」 *The 9th Taiwan-Japan Joint Seminar on Crystallography*, National Taiwan University, Taipei, Taiwan, November 6-9, **2011**.
16. T. Ozeki 「The pH driven nuclearity growths of mixed-valence polyoxomolybdates and their structure directed aggregations」 *2011 Tsinghua-Tokyo Tech Nano-materials Symposium*, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen, China, November 17-18, **2011**.
17. 齋藤真毅, 尾関智二 「球状モリブデン酸アニオンのアルカリ土類金属塩の結晶構造」 *平成23年度日本結晶学会年会*, 北海道大学, 北海道札幌市, 11.24-11.25, **2011**.
18. 鹿釜秀康, 尾関智二 「Keggin型ポリ酸と希土類元素を用いたジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)塩の構造比較」 *平成23年度日本結晶学会年会*, 北海道大学, 北海道札幌市, 11.24-11.25, **2011**.
19. 小島達弘, M. R. Antonio, 尾関智二 「プロトン付加デカバナジン酸の水素結合による溶液内の自己集合へ及ぼす溶媒の効果」 *錯体化学会 第61回討論会*, 岡山理科大学, 岡山県岡山市, 9.17-9.19, **2011**.
20. 尾関智二, 小島達弘 「プロトン付加デカバナジン酸の塩基性溶媒による脱プロトン化に伴う構造変化」 *日本化学会第91春季年会*, 神奈川大学, 神奈川県横浜市, 3.26-3.29, **2011**.

21. 樽井亮介, 山脇拓人, 飯田昭文, 尾関智二 「第一系列遷移金属と1価のカチオンを含むデカバナジン酸塩の構造比較」 *日本化学会第91春季年会*, 神奈川県横浜市, 3.26-3.29, **2011**.
22. 大橋賢二, 尾関智二 「ポリ酸-金属クラスター混和系における新規化合物の合成研究」 *日本化学会第91春季年会*, 神奈川県横浜市, 3.26-3.29, **2011**.
23. T. Ozeki, T. Koroki, A. Iida 「Neutral polyoxovanadate with pendant aquo-hydroxo-copper groups」 *The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)*, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, **2010**.
24. T. Kojima, T. Ozeki 「Effect of basic solvents on dissociation of the protonated decavanadate dimers into the monomers by using ^{51}V -NMR」 *The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem)*, Honolulu, Hawaii, USA, December 15-20, **2010**.
25. 齋藤真毅, 尾関智二 「ボール型巨大ポリ酸内部の酢酸配位子交換反応の粉末X線回折法による追跡」 *平成22年度日本結晶学会年会*, 大阪大学, 大阪府吹田市, 12.3-12.5, **2010**.
26. 尾関智二 「環状混合原子価ポリ酸の生成機構および高次構造形成に関する結晶学的研究」 *平成22年度日本結晶学会年会*, 大阪大学, 大阪府吹田市, 12.3-12.5, **2010**.
27. 小島達弘, 尾関智二 「塩基性溶媒によるプロトン付加デカバナジン酸の自己集合の制御」 *平成22年度日本結晶学会年会*, 大阪大学, 大阪府吹田市, 12.3-12.5, **2010**.
28. T. Ozeki, Y. Kato, T. Shimono 「Controlling the coordination numbers of lanthanoid atoms by the use of multidentate polyoxometalate ligands」 *The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2010)*, Busan Exhibition & Convention Center (BEXCO), Busan, Korea, October 31-November 3, **2010**.
29. T. Kojima, T. Ozeki 「The mechanism of the phase transition of tetraalkylammonium salt of decavanadate containing 1,4-dioxane molecules」 *The 10th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2010)*, Busan Exhibition & Convention Center (BEXCO), Busan, Korea, October 31-November 3, **2010**.
30. 尾関智二 「大環状ポリ酸の核数変化と高次構造」 *日本化学会 第4回関東支部大会*, 筑波大学, 茨城県つくば市, 8.30-8.31, **2010**.
31. T. Ozeki 「Coordination Numbers of Lanthanoid Cations Chelated by

Multidentate Polyoxometalate Ligands」
Frontiers in Metal Oxide Cluster Science, IAS (The Institute for Advanced Studies) - ISF (Israel Science Foundation) Conferences, Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel, September 11-16, **2010**.

〔図書〕 (計2件)

1. 巽和行, 西原寛, 穂田宗隆, 酒井健 監訳, 穂田宗隆, 石井洋一, 石田斉, 上野圭司, 尾関智二, 加藤昌子, 酒井健, 棚瀬知明, 坪村太郎, 西原寛, 長谷川美貴, 水田勉 訳, 「ハウスクロフト無機化学」 pp 275-314 および 478-520, 東京化学同人, **2012**.
2. 石黒慎一, 尾関智二, 海崎純男, 神崎亮, 齋藤一弥, 坂本良太, 寺岡淳二, 西原寛, 「金属錯体の機器分析(上)」 pp 183-246, 三共出版, **2010**.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.polyoxo.cms.titech.ac.jp/>

アウトリーチ活動情報

1. 工大祭研究室公開 (2011年10月22日)
2. 駒込高等学校大学見学会 (2012年6月15日)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾関 智二 (OZEKI TOMOJI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号: 60214136

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし