

令和元年6月7日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26286001

研究課題名(和文) ナノサイズ球状ポリ酸からなるイオン結晶におけるナノ空間の構築と動的構造制御

研究課題名(英文) Design and dynamic control of nano-space in the ionic crystals of nano-sized spherical polyoxometalates

研究代表者

尾関 智二 (OZEKI, Tomoji)

日本大学・文理学部・教授

研究者番号：60214136

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：直径約3nmの球状構造を示し、132個のモリブデン原子、504個の酸素原子などからなる化合物であるナノサイズ球状ポリ酸の結晶が、水を吸収・放出して膨張・収縮する現象を見出し、その現象が繰り返し起きることを単結晶放射光X線回折により明らかにした。あわせて、このナノサイズ球状ポリ酸が水溶液中では準安定状態にあり、時間の経過とともに102個のモリブデン原子などからなる、一回り小さな球状ポリ酸へと変化することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

モリブデン132原子などからなるナノサイズ球状ポリ酸は、分子貯蔵材料や触媒として注目を集めている化合物である。その結晶の可逆的な水の吸収・放出現象を明らかにした本研究は、この化合物の分子貯蔵材料としての機能発現機構の解明に資するとともに、機能向上の方針を与えるものとなる。また、溶液中での安定性を解明した成果は、注目を集めていながら未だに性質が詳らかになっていないこの化合物が、本質的に不安定なものであることを明らかにしたという学術的意義がある上に、この化合物を触媒として用いる際の条件設定に対して重要な情報を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：Reversible water absorption and desorption was observed for the crystals of a spherical polyoxometalate composed mainly of 132 molybdenum and 504 oxygen atoms whose diameter approximates to 3 nm. Single crystal synchrotron X-ray diffraction revealed that this phenomenon is reversible and takes place repeatedly. The stability of the spherical polyoxometalate with 132 molybdenum atoms was examined in its aqueous solutions, revealing that it is metastable and decomposes into a smaller spherical polyoxometalates with 102 molybdenum atoms.

研究分野：無機化学

キーワード：ナノ構造 ポリオキソメタレート 結晶構造制御

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

前周期遷移金属元素の縮合酸素酸であるポリ酸は、多段階の化学的・光化学的・電気化学的酸化還元および多段階のプロトン付加脱離に基づく触媒作用・生理活性作用・磁性など、多様な機能を持つ分子性陰イオンであり、固体状態では対カチオンとイオン結晶を形成する。そのため、ポリ酸を基盤とする固体材料を開発するためには、ポリ酸自体への機能付与に加え、ポリ酸が作るイオン結晶を合理的に設計することによって、結晶中での分子の配列や分子間に構築される空間の構造を制御する方法論を確立することが必須である。

無機イオン結晶の構造は、陽イオンと陰イオンが持つ電荷とサイズが決定するという理論が 20 世紀前半に確立し、圧倒的な成功を収めている。しかし、対象となるのは単原子イオンの結晶のみであった。多原子イオンからなる結晶の構造構築原理は未だ確立されておらず、結晶構造の合理的設計に成功した例も、有機物の構造規定能力を利用したものに限定されている。形状・相互作用ともに球対称である単原子イオンに対し、多原子イオンは形状・相互作用いづれも異方性を持つため、取扱いが一気に複雑になるためである。

我々はポリ酸の結晶構造に関して蓄積してきた知見を基に、1998 年に Müller らによって初めて報告されたナノサイズ球状ポリ酸  $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$  (図 1、以降  $\{\text{Mo}_{132}\}$  と略す) を用いれば、ナノ空間を持つ結晶構造の合理的設計が可能になると考えた。約 3.2 nm という巨大な球状分子である  $\{\text{Mo}_{132}\}$  を結節点とする格子を用いることにより、ナノ空間創製の大きな障害要因となる相互貫入型格子の形成が本質的に除外されると予想したためである。実際、対イオンとして  $\text{Sr}^{2+}$  を用いると  $\{\text{Mo}_{132}\}$  がカゴメ型格子を作り、直径約 3 nm のチューブ状水チャンネルが形成されるという予備的成果を得ていた。<sup>[2]</sup>

また、 $\{\text{Mo}_{132}\}$  のアンモニウム塩合成条件を検討する過程で、その結晶が湿度に応じて構造変化を起こすという予備的データも得ていた(図 2)。これらの知見を組み合わせることにより、結晶中にナノ空間を構築し、その構造を動的に制御する研究を着想するに至った。

[1] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman and F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3360-3363.

[2] M. Saito and T. Ozeki, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9846-9848.

### 2. 研究の目的

本研究は、予備的実験の成果を踏まえ、以下の点について明らかにすることを旨とした。

#### (1) $\{\text{Mo}_{132}\}$ の水溶液中での安定性の評価

対象として用いるナノサイズ球状ポリ酸  $\{\text{Mo}_{132}\}$  の結晶化条件を最適化するための前提となる、 $\{\text{Mo}_{132}\}$  自身の溶液中での安定性を評価することを目指した。

$\{\text{Mo}_{132}\}$  は混合原子価分子であり、分子中の 132 個の Mo 原子のうち、72 個は +6 価、60 個は +5 価の酸化状態にある。そのため、 $\{\text{Mo}_{132}\}$  は  $\text{Mo}^{\text{V}}$  から  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  への原子価間電荷移動(Inter-valence charge transfer, IVCT)に基づく強い吸収を 450 nm 付近に持っており、濃い茶色に着色している。その水溶液を長時間置くと、特徴的な茶色の着色が薄くなることから、水溶液中で  $\{\text{Mo}_{132}\}$  は分解することが知られていた。しかし、その挙動は空气中で確認されていたため、その分解反応は  $\text{Mo}^{\text{V}}$  が空气中の酸素に酸化されることにより引き起こされていると広く考えられていた。

そこで本研究では、嫌気性雰囲気下において  $\{\text{Mo}_{132}\}$  水溶液の吸収スペクトルの経時変化を測定することにより、 $\{\text{Mo}_{132}\}$  の本質的な安定性を評価することを目指した。

#### (2) $\{\text{Mo}_{132}\}$ の結晶化手法の確立

$\{\text{Mo}_{132}\}$  と強く相互作用するアルカリ土類金属イオン、相互作用の弱いアルカリ金属イオンなどを利用して  $\{\text{Mo}_{132}\}$  を結晶化し、構造を解析する。その結果をもとに、カチオンのイオン半径やアニオンとの相互作用が結晶構造・結晶内ナノ空間構造に与える影響を評価し、 $\{\text{Mo}_{132}\}$  の結晶構造・結晶内ナノ空間を合理的に設計する手法を確立することを目指した。

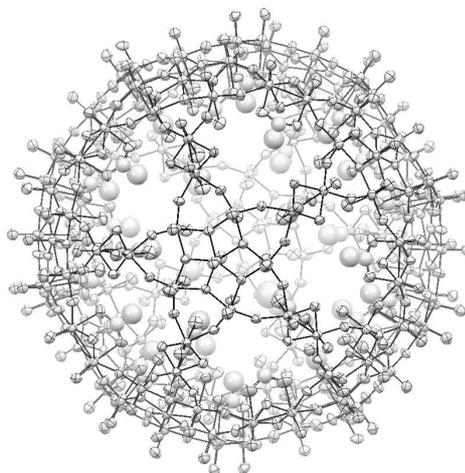


図 1. ナノサイズ球状ポリ酸  $[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]^{42-}$  (本文中では  $\{\text{Mo}_{132}\}$  と略す) の構造。<sup>[1]</sup> 直径はおよそ 3.2 nm。

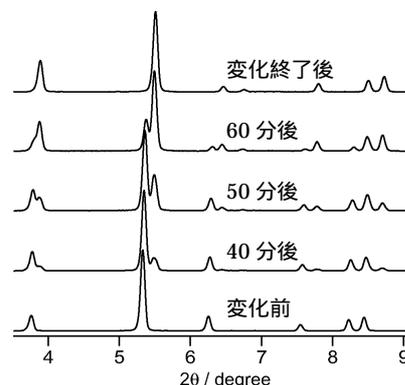


図 2.  $\{\text{Mo}_{132}\}$  アンモニウム塩の粉末 X 線回折パターンの時間変化。試料の乾燥にともない、高角側に新たなピークが現れ、低角側のピーク強度が減少する。

### (3) {Mo<sub>132</sub>}の湿度応答構造変化の追跡

粉末 X 線回折により湿度応答挙動が見られていた{Mo<sub>132</sub>}結晶について、単結晶 X 線回折による湿度応答挙動を動的に測定する。粉末回折では、多数の微小結晶の集合的挙動しか見ることが出来ないため、単一の結晶の挙動を追跡できる単結晶 X 線回折を用い、{Mo<sub>132</sub>}結晶の湿度応答挙動の可逆性や構造変化速度などを見積もることを目指した。

## 3. 研究の方法

前項で述べたそれぞれの目的に対して、以下の方法により研究を進めた。

### (1) {Mo<sub>132</sub>}の水溶液中での安定性の評価

目的の項でも述べたとおり、空気中の酸素による混合原子価化合物{Mo<sub>132</sub>}の酸化分解の可能性を排除するため、窒素雰囲気下で{Mo<sub>132</sub>}水溶液の吸収スペクトルの経時変化を測定した。

具体的には、窒素ガスを吹き込むことにより脱気した蒸留水を、窒素雰囲気下で様々な温度に設定し、真空乾燥した{Mo<sub>132</sub>}アンモニウム塩結晶を溶解した。溶解直後から、ペリスタルティックポンプを用いて反応容器中の溶液を紫外可視分光光度計の試料室内の温度制御したフローセルに導入し、一定時間間隔で紫外可視吸収スペクトルを測定した。スペクトル測定後の溶液は反応容器に戻し、溶液を循環させた。溶液の濃度は 5 μmol/L および 50 μmol/L とし、溶液の温度を 40 °C ~ 90 °C とした。

研究の進展に伴い、溶液の濃茶色が単純に薄くなるだけではなく、反応の途中で溶液が赤橙色や青色を帯びることが判明した。これは実験を行った条件では{Mo<sub>132</sub>}が単に分解しているだけではなく、複数の中間体を経由する複雑な反応が起きていることを示している。そこで、それらの中間体を特徴づけることを目的として、それらの結晶化も試みた。赤橙色の溶液からは沈殿は得られたものの、構造解析が可能な良質の単結晶を得ることはできなかった。一方、青色の溶液からはアンモニウム塩及びテトラブチルアンモニウム塩の微小結晶が得られた。高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設 (PF) にて単結晶 X 線回折実験を行い、結晶構造を解析した。

### (2) {Mo<sub>132</sub>}の結晶化手法の確立

{Mo<sub>132</sub>}と強く相互作用するアルカリ土類金属イオン、相互作用の弱いアルカリ金属イオンを利用して{Mo<sub>132</sub>}を結晶化し、構造を解析した。非常に複雑な構造であるため、構造解析のための単結晶 X 線回折データは高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光実験施設 (PF) にて測定した。構造解析の結果をもとに、カチオンのイオン半径やアニオンとの相互作用が、結晶構造・結晶内ナノ空間構造に与える影響を評価した。

### (3) {Mo<sub>132</sub>}の湿度応答構造変化の追跡

洗气瓶を用いて加湿した窒素ガスと乾燥窒素ガスを、流量を調整しながら混合することにより、任意の湿度に調整した窒素ガスを得る方法を確立した。それを用いて、放射光ビームラインの回折計にマウントした単結晶に湿度調整窒素 airflow を吹き付けつつ X 線回折測定を行い、回折パターンを解析することにより Bravais 格子及び格子定数を決定した。

## 4. 研究成果

### (1) {Mo<sub>132</sub>}の水溶液中での安定性の評価

図 3 に 80 °C における 50 μmol/L {Mo<sub>132</sub>}水溶液の紫外可視吸収スペクトルの経時変化を示す。反応開始後 9 時間後に 320 nm 付近に、25 時間後に 750 nm 付近に新たな種の生成を示す吸収極大が見られた。320 nm に極大吸収波長をもつものは結晶化できなかったが、750 nm に極大吸収波長をもつ溶液からは、濃青色の微小単結晶を得た。放射光を利用してその構造解析を行ったところ、図 4 b に示すように、出発物質である 132 個のモリブデン原子を含むポリ酸より一回り小さな、102 個のモリブデン原子を含む球状ポ

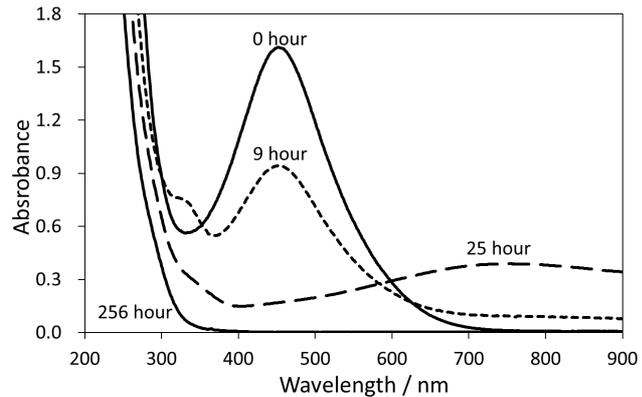


図 3 . 80 °C におけるナノサイズ球状ポリ酸[Mo<sub>132</sub>-O<sub>372</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>30</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>72</sub>]<sup>42-</sup>水溶液の吸収スペクトルの経時変化。

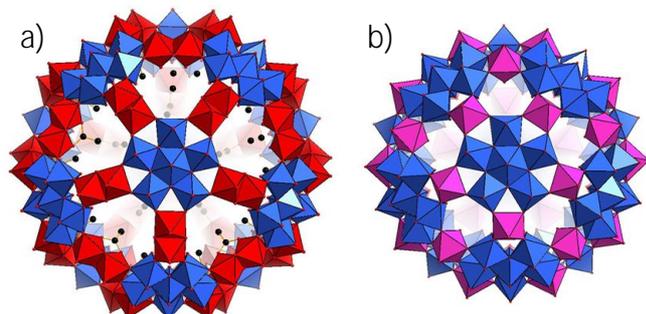


図 4 . 2 原子のリンカー (赤色) が五角形ユニット (青色) を連結する{Mo<sub>132</sub>} (a) と 1 原子のリンカー (紫色) が五角形ユニットを連結する{Mo<sub>102</sub>} (b)。

り酸（以降{Mo<sub>102</sub>}と略す）であることが明らかになった。{Mo<sub>102</sub>}も Mo<sup>VI</sup>と Mo<sup>V</sup> からなる混合原子価化合物であり、平均酸化数は出発物質である{Mo<sub>132</sub>}と同程度であった。

以上のとおり、{Mo<sub>132</sub>}は酸化を受けない条件においても分解反応が進行する、本質的に準安定な化合物であることが明らかになった。

### (2) {Mo<sub>132</sub>}の結晶化手法の確立

K<sup>+</sup>や Rb<sup>+</sup>などのアルカリ金属イオンを用いて{Mo<sub>132</sub>}を結晶化したところ、いずれもアンモニウム塩と同形の面心立方格子を示す結晶が得られ、結晶構造のカチオン依存性は見られなかった。一方、アルカリ土類金属イオンを対イオンとして用いたところ、Mg<sup>2+</sup>の場合は図5 a)に示す擬単純立方格子の、Ca<sup>2+</sup>の場合は図5 b)に示す擬体心立方格子の結晶が得られた。このように、{Mo<sub>132</sub>}と強い相互作用を示す多価の対イオンを用いると、イオン半径に応じて{Mo<sub>132</sub>}のパッキング様式が変化すること、すなわち、対イオンの選択により{Mo<sub>132</sub>}の間に生成する空隙の形及び体積を制御できることが明らかになった。

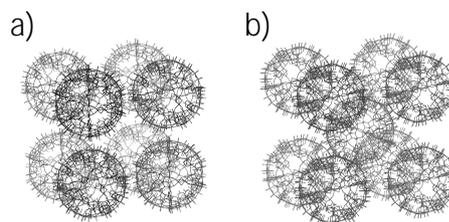


図5 .本研究で見いだされた巨大球状ポリ酸の新たなパッキングパターン。  
a) Mg 塩で得られた擬単純立方格子；  
b) Ca 塩で得られた擬体心立方格子。

### (3) {Mo<sub>132</sub>}の湿度応答構造変化の追跡

室温にて{Mo<sub>132</sub>}単結晶に湿度調整した窒素気流を吹き付けながらX線回折実験を行い、湿度応答挙動を測定した。実験中を通して面心立方格子を保っていたものの、格子定数は高湿度条件下では約 46.5 Å、低湿度条件下では初回は約 45 Å、二回目以降は約 43 Å となった。図6にみられるように、この変化は数分未満のタイムスケールで進行する現象であり、繰り返し起きることが明らかになった。湿度が変化しても{Mo<sub>132</sub>}自体の構造は変化しないと考えられるため、格子定数の変化は{Mo<sub>132</sub>}の間に生成する空隙の体積の変化を反映していると考えられる。すなわち、{Mo<sub>132</sub>}結晶中の空隙は、湿度を調整することにより、動的かつ可逆的に制御できることが明らかになった。

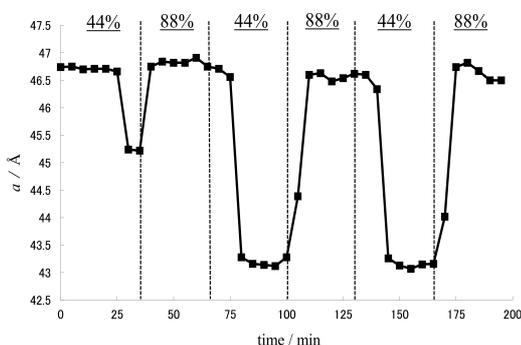


図6 .{Mo<sub>132</sub>}アンモニウム塩単結晶の湿度応答格子定数変化。PF-AR NW2A ビームラインにて測定。上の数字は試料に吹き付ける窒素気流の相対湿度を示す。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 8 件)

1. T. Ozeki, A. Yagasaki "Fully protonated B-type hexamolybdoplatinate [H<sub>6</sub>PtMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>]<sup>2-</sup> and its adduct formation with [Pt(OH)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>" *IUCrData* 査読有 **2017**, 2, x171752.  
DOI: 10.1107/S2414314617017527
2. J. Imai, T. Ozeki, A. Yagasaki "Reaction of the Hydrogen-bonded Hexamolybdoplatinate Tetramer [H<sub>23</sub>(PtMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)<sub>4</sub>]<sup>9-</sup> with Methanol: Formation of the Methylated Hydrogen-bonded Hexamolybdoplatinate Trimer [(H<sub>4</sub>Me<sub>2</sub>PtMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)(H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>PtMo<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)<sub>2</sub>]<sup>6-</sup>" *Chem. Lett.* 査読有 **2016**, 45, 19-20.  
DOI: 10.1246/cl.150897
3. S. Tamari, K. Ono, M. Hashimoto, T. Ozeki "Control over the preference for binding sites of polyoxometalates to silver ethynide clusters by surface charge modification" *Dalton Trans.* 査読有 **2015**, 44, 19056-19058.  
DOI: 10.1039/C5DT02972D
4. M. Kurasawa, F. Arisaka, T. Ozeki "Asymmetrically Fused Polyoxometalate–Silver Alkynide Composite Cluster" *Inorg. Chem.* 査読有 **2015**, 54, 1650-1654.  
DOI: 10.1021/ic502644v
5. S. Onaka, Y. Sakai, T. Ozeki, T. Nakamoto, Y. Kobayashi, M. Takahashi, R. Ogiso, T. Takayama, M. Shiotsuka "Synthesis, structure and valence-trapping vs. detrapping for new trinuclear iron pentafluoro benzoate complexes: possible recognition of organic molecules by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy" *Dalton Trans.* 査読有 **2014**, 43, 6711-6719.  
DOI: 10.1039/c3dt53623h
6. M. Saito, T. Ozeki "Formation of a Kagome Lattice with Huge Channels by Very Large Spherical Anions" *Photon Factory Activity Report 2012 Part A, Highlights and Facility Report* 査読有 (invited) **2014**, 36-37.  
URL: [http://pfwww.kek.jp/acr2012pdf/part\\_a/12ah3\\_4.pdf](http://pfwww.kek.jp/acr2012pdf/part_a/12ah3_4.pdf)

7. N. Shimizu, T. Ozeki, H. Shikama, T. Sano, M. Sadakane "Synthesis and Structural Characterization of Isomers of Ru-Substituted Keggin-Type Germanotungstate with dmsO Ligand" *J. Cluster Sci.* 査読有 **2014**, 25, 755-770.  
DOI: 10.1007/s10876-013-0641-9
8. 尾関智二 "ポリオキシメタレートイオンの対称性と結晶構造" *触媒 査読有 (invited)* **2014**, 56, 330-335.  
URL: <https://www.shokubai.org/jnl/top?volume=56&issue=6>

[学会発表](計 32 件)

1. 塩川優一, 大橋賢二, 尾関智二, Keplerate型球状ポリ酸の分解生成物の解明, 日本化学会第99春季年会, 甲南大学岡本キャンパス(兵庫県神戸市東灘区), 2019/3/16-19.
2. 高柳真由, 森谷峻, 岡安志人, 大橋賢二, 尾関智二, ヘキサモリブドクロム酸塩の擬多形, 日本化学会第99春季年会, 甲南大学岡本キャンパス(兵庫県神戸市東灘区), 2019/3/16-19.
3. 大橋賢二, 尾関智二, 4核マンガン錯体を含むサンドイッチ型ポリ酸と銀エチニド錯体からなる二種の新規ポリ酸-銀クラスター複合体の合成とその構造, 日本化学会第99春季年会, 甲南大学岡本キャンパス(兵庫県神戸市東灘区), 2019/3/16-19.
4. 堀明日佳, 大橋賢二, 尾関智二, 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, 日本化学会第99春季年会, 甲南大学岡本キャンパス(兵庫県神戸市東灘区), 2019/3/16-19.
5. 尾関智二, SAXSによるポリオキシメタレート溶存状態の研究, PF研究会「多様な物質・生命科学に広がる小角散乱 ～多(他)分野の小角散乱を学ぼう!」, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所(茨城県つくば市), 2018/12/20-21.
6. T. Ozeki, Crystal and solution structures of polyoxometalates and related clusters, AsCA 2018/CRYSTAL 32, a combined conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA) and the Society of Crystallographers in Australia and New Zealand (SCANZ), The University of Auckland The City Campus, Auckland, New Zealand, 2018/12/2-5.
7. Y. Shiokawa, K. Ohashi, T. Ozeki, Decomposition products of the spherical Keplerate type polyoxometalate, AsCA 2018/CRYSTAL 32, a combined conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA) and the Society of Crystallographers in Australia and New Zealand (SCANZ), The University of Auckland The City Campus, Auckland, New Zealand, 2018/12/2-5.
8. K. Ohashi, T. Ozeki, Development of the hydrogen production catalyst using the polyoxometalate—silver ethynide composite cluster, International symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilities, College of Humanities and Sciences, Nihon University, Setagaya, Tokyo, Japan, 2018/8/5-8.
9. T. Ozeki, K. Ohashi, H. Shikama, Crystals of polyoxometalate and related compounds exhibiting twinning by merohedry, International symposium on Metal-Oxo Cluster Sciences: Exploring Novel Possibilities, College of Humanities and Sciences, Nihon University, Setagaya, Tokyo, Japan, 2018/8/5-8.
10. K. Ohashi, T. Ozeki, Photocatalytic hydrogen evolution reaction using the polyoxometalatesilver ethynide composite cluster, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, Sendai International Center, Sendai, Miyagi, Japan, 2018/7/30-8/4.
11. T. Ozeki, K. Ohashi, M. Kurasawa, S. Tamari, Y. Umamoto, Y. Onuma, T. Yamamura, K. Kurita, S. Morikawa, Surface electron densities of polyoxometalates probed by composite cluster formation with silver ethynides, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, Sendai International Center, Sendai, Miyagi, Japan, 2018/7/30-8/4.
12. Y. Shiokawa, K. Ohashi, T. Ozeki, Synthesis of the Keplerate type polyoxometalate containing mono-molybdates as an inner ligand, 43rd International Conference on Coordination Chemistry, Sendai International Center, Sendai, Miyagi, Japan, 2018/7/30-8/4.
13. 塩川優一, 大橋賢二, 尾関智二, 水溶液中におけるボール型ポリ酸の分解過程の解明, 錯体化学会第68回討論会, 仙台国際センター(宮城県仙台市青葉区), 2018/7/28-30.
14. 山村拓, 大橋賢二, 尾関智二, Weakley型ポリ酸[M<sub>4</sub>(L)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup>を用いた新規-銀クラスター複合体の合成, 錯体化学会第68回討論会, 仙台国際センター(宮城県仙台市青葉区), 2018/7/28-30.
15. 塩川優一, 大橋賢二, 尾関智二, ボール型ポリ酸の分解過程の解明, 日本化学会第98春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2018/3/20-23.
16. 山村拓, 大橋賢二, 尾関智二, Weakley型ポリ酸を用いた新規ポリ酸-銀クラスター複合体の合成, 日本化学会第98春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2018/3/20-23.
17. 大橋賢二, 尾関智二, ポリ酸-銀エチニド複合クラスターによる水素生成光触媒反応機構の解明, 日本化学会第98春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス(千葉県船橋市), 2018/3/20-23.

18. 尾関智二, ポリ酸の結晶構造と溶液構造 (招待講演), 平成29年度日本結晶学会年会, JMS アステールプラザ(広島県広島市), 2017/11/23-24.
19. T. Ozeki, The pH driven nuclearity growths of nano-scale polyoxomolybdates and their structure directed crystallization (招待講演), International Forum in Metal Oxide Cluster Science, Kaifeng Zhongzhou Hotel, Kaifeng, Henan, China, 2017/8/24-27.
20. T. Ozeki, Analyses of the dimensions of nano-scale polyoxometalates in their solutions, Frontiers in Metal Oxide Cluster Science, Song-Yuan Hotel, Changchun, Jilin, China, 2017/8/21-24.
21. T. Ozeki, Polyoxometalate – Silver Ethynide Composite Clusters (招待講演), International Symposium on Frontiers in Metal Oxide Cluster Science: From Fundamentals to Environmental Applications, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, China, 2017/8/18.
22. T. Ozeki, Evaluation of Results (Invited), 14th Conference of the Asian Crystallographic Association, Satellite Meeting II, School of Single Crystal Structure Determination, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam, 2016/12/3-4.
23. 尾関智二, 小角散乱を用いたポリオキソメタレート溶液内会合状態の研究, PF研究会「徹底討論! 小角散乱の魅力~基礎・応用・産業利用」, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所(茨城県つくば市), 2016/3/30-31.
24. K. Ohashi, T. Kojima, M. Sadakane, M. Hashimoto, T. Ozeki, The stability difference of  $\text{MO}_4^{2-}$  (M = Mo, W) encapsulating silver(I) ethynide clusters, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス(京都府京田辺市), 2016/3/24-27.
25. K. Ohashi, T. Kojima, M. Sadakane, M. Hashimoto, T. Ozeki,  $[\text{MO}_4]^{2-}$  (M = Mo, W) encapsulating silver(I) ethynide clusters formed by template exchange reactions abstracting  $[\text{MO}_4]^{2-}$  groups from the Keggin-type polyoxometalates, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/15-20.
26. T. Ozeki, M. Kurasawa, F. Arisaka, Designer polyoxometalate - silver alkynide chimera cluster, The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2015/12/15-20.
27. K. Ohashi, T. Kojima, M. Sadakane, M. Hashimoto, T. Ozeki, Template effects on the formation and stabilities of silver tetracos clusters, 錯体化学会第65回討論会, 奈良女子大学(奈良県奈良市), 2015/9/21-23.
28. 尾関智二, ポリ酸の化学ー結晶構造が解き明かす酸化物の多彩な姿 (招待講演), KEK一般公開, 高エネルギー加速器研究機構(茨城県つくば市), 2014/9/13.

〔図書〕(計 1 件)

1. 国立天文台, 気象庁, 久我隆弘, 西原寛, 須貝俊彦, 小澤一仁, 藤井俊嗣, 瀧澤一起, 田口聡, 石井守, 浅島誠, 脇岡靖明, 尾関智二ほか, 理科年表 2019 (分担) 丸善出版 ISBN 978-4-621-30332-0 pp 511-512.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://dep.chs.nihon-u.ac.jp/chemistry/ozeki1.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者  
なし

(2)研究協力者  
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。