

機関番号：14701

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・教授

研究者番号：50237947

研究成果の概要(和文): タングステンの過酸化物を積み上げて大きな陰イオン性集合体(ペルオキソポリタングステート)を形成するために重要な条件について、主に溶媒と陽イオンに注目して検討を行った。その結果、試みた範囲内では溶媒の構成は集合体形成に目立った影響は与えないものの、反応時に共存する陽イオンは、価数と大きさ、静電相互作用により形成される集合体の組み合わせ、立体構造、形成量に大きな影響を与えることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文): A peroxopolytungstate is an anionic aggregate of tungsten peroxides. Effects of solvent compositions and coexisting cations to build up peroxopolytungstates were examined. Solvents did not affect so much in the range of the present work. On the other hand coexisting cations showed significant effects on the composition, structure and amount of the anion.

交付決定額

(金額単位: 円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：無機合成・構造・溶液化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：ポリオキソメタレート、金属過酸化物、タングステン、溶液内錯形成反応、結晶構造、構造制御、多核NMR、自己集積化

## 1. 研究開始当初の背景

ポリオキソメタレートは第5族・6族元素であるV、Nb、Ta、Mo、Wの酸素酸が脱水縮合により多量化した陰イオン性金属酸化物集合体である。独特な物理的・化学的性質を解明し利用していくため、これまでに多くの研究が為されてきた。一方、ポリオキソメタレートにペルオキソ基を導入したペルオキソポリオキソメタレートについては、反応系と生成物の不安定さと複雑さのため、従来あまり扱われてこなかった。しかしながら、通常のポリオキソメタレートに見られない構造的特徴を有することが示されつつあり、その

ことは酸化的性質や新たな酸化物材料の前駆体、その他多くの利用可能な特性を持たせることにつながる。こうしたことから、ペルオキソポリオキソメタレート構築を左右する因子を見出す試みを行なうこととした。

## 2. 研究の目的

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どのような条件が強い影響を与えるのかを、特に反応溶媒の種類と反応系中に共存する陽イオンに着目し、溶液内アニオン形成反応と形成アニオンの単離結晶化・構造解析により検討することを目的と

した。ヘテロ原子としては反応の追跡を容易にするために主P(V)を用い、その他にS(VI)、B(III)も用いた。また、比較研究としてヘテロ原子を含まないペルオキソイソポリタングステート系および、タングステンの代わりにモリブデンを用いたペルオキソヘテロ/イソポリモリブデート系も検討した。研究を行なうに当たっては、特に次の二点に着目した。

#### (1) アニオン構築と結晶構築における共存陽イオン依存性

ポリオキソメタレートは陰イオンであるため、正電荷をもつ共存陽イオンから大きな影響を受けることが想定される。また、特にアルカリ金属やアルカリ土類金属、アンモニウムは静電相互作用や水素結合により、アニオン構成や結晶中における三次元構造構築に積極的に関与することが期待される。これらのことから、様々な陽イオンを共存させたときに溶液内でのアニオン形成反応がどうなるか、ヘテロ原子または陽イオンのNMRを用いて解明を試みた。さらに、単結晶X線構造解析法により、これら陽イオンが固相中でのアニオンの構造やコンフォメーション、結晶全体に及ぶ三次元ネットワークにどのような効果を及ぼすかを検討した。

#### (2) アニオン形成の溶媒組成依存性

ポリオキソメタレートは、通常は水溶液中でプロトン化と脱水縮合の繰り返しにより形成される。水/有機混合溶媒とすることで、溶液内のプロトンなどの活量に変化が起こり、結果として形成されるアニオンが変わることが想定される。有機溶媒は溶解度調整と言う働きもあるが、ここでは活量調整を目的として検討した。溶媒としては水と任意の割合で混合するものの中から、特にアセトニトリル、アセトン、エタノールを中心に用いた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 一般的事項および陽イオン依存性

ポリオキソメタレートは結晶構造解析を行なうにあたって乱れ構造や軽原子の検出困難など問題点が多い。また反応系については、ペルオキソ基導入のために用いる過酸化水素の安定性が低いことと、過酸化水素の分解に伴い溶液の酸強度(pH)が変化してしまうことから、制御可能な条件設定に時間を要する。そのため、研究期間を四年間とした。

ポリオキソメタレートの形成には、一般的に次に示す条件が影響する；酸強度(pH)、原料試薬、原料混合比、原料全濃度、温度。ペルオキソポリオキソメタレート系では、ペルオキソ源として安価かつ取り扱い容易な過酸化水素を用いることが多く、本研究でもこれを用いた。過酸化水素と原料の比は反応系に極めて大きな影響を与えるが、特にタングステン系では過酸化水素の分解が著しく、制御が極めて困難である。結晶化を行なう際に

は対陽イオンを上手く選ぶことが重要であるが、本研究ではこの対陽イオンの役割が研究課題となっている。

アニオンの骨格を形成する元素としては、タングステンを用いた。モリブデンは、対照研究として用いた。ヘテロ原子としては、NMRによる評価が容易なP(V)を主に用い、オルトリン酸と二リン酸を主なソースとした。その他に、S(VI)として硫酸、B(III)としてホウ酸も用いた。

#### (2) アニオン形成の溶媒組成依存性

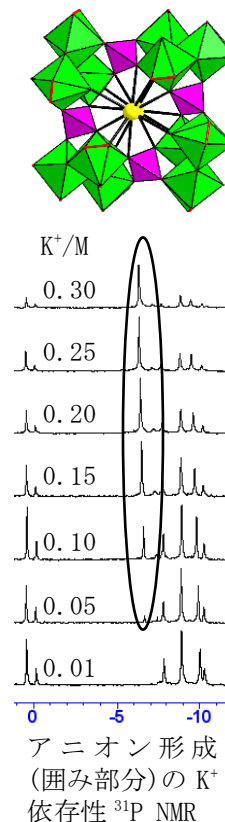
アニオン形成のための溶媒は水を基本とする。ここに水と任意の割合で混合する有機溶媒としてアセトニトリル、アセトン、エタノールを混合し、水/有機混合溶媒系としてアニオン形成を検討する。反応系により沈殿形成や反応溶液の二相分離などの問題が生じるため、有機溶媒量は状況を考慮しつつ、0~80 v/v%で行なった。

### 4. 研究成果

主な反応系ごとに結果の概要を記す。

#### (1) $[X_2H_n\{PW_3O_{10}(O_2)_3(OH_2)\}_4]^{(10-n)-}$ (X=K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)系

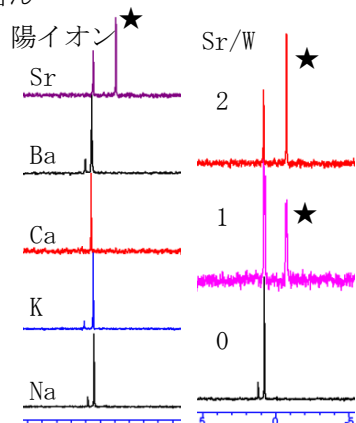
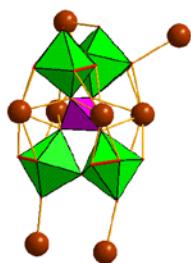
このアニオンは右図に示す構造をとり、中心に陽イオンXが嵌っている。このアニオンの形成に対する陽イオンの種類、濃度の影響を、pH、過酸化水素量、P/W混合比とともに<sup>31</sup>Pおよび<sup>183</sup>W NMRにより検討した。その結果、明らかな陽イオン依存性が観察された。溶液内のアニオン形成は特にK<sup>+</sup>によって促進される。明確なK<sup>+</sup>濃度依存性があり、アニオン形成量はK<sup>+</sup>濃度の指標としても利用可能である(右図<sup>31</sup>P NMR)。Rb<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、結晶は与えるものの、溶液内でのアニオン生成量はあまり多くない。特にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>では殆ど形成されず、結晶化に伴ってアニオンが形成されていくことを示唆している。これは、イオンサイズ他、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>ではアニオンとの相互作用(水素結合)に方向性があり、水素結合ができやすい方向とアニオン中の酸素原子の配置とが上手く合致していないことが原因であると思われる。上記三種類以外の陽イオンでは、



アニオン形成は全く検出されなかった。陽イオンが捉えられる様子を  $^{39}\text{K}$  または  $^{87}\text{Rb}$  NMR でも観察を試みたが、四極子の効果によるブロードニングの他、アニオン形成によるシフトも見られず、結果は得られなかった。 $\text{NH}_4^+$  塩に対して  $^{15}\text{N}$  NMR も行なったが、 $^{31}\text{P}$  NMR 同様アニオン形成の影響は見られなかった。

(2)  $[(\text{PO}_4)(\text{W}_2\text{O}_7(\text{O}_2)_2)_2]^{7-}$  系

このアニオンは、リン酸四面体をペルオキソタングステート二量体が挟み込む構造をとっている。 $\text{Ba}^{2+}$  塩または  $\text{Sr}^{2+}$  塩として得られ、結晶中ではこれらの陽イオンが右図のようにアニオンを取り囲んでいる。このことから、アニオン構成に  $\text{Ba}^{2+}$  または  $\text{Sr}^{2+}$  が影響を与えることが予想された。このため、主に  $^{31}\text{P}$  NMR により陽イオン依存性を調査した。その結果、 $\text{Ba}^{2+}$  では沈殿



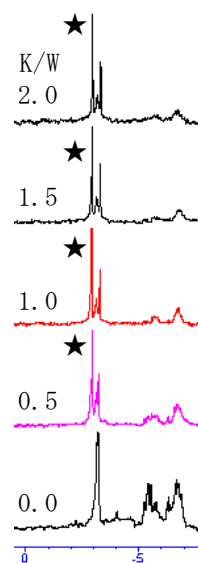
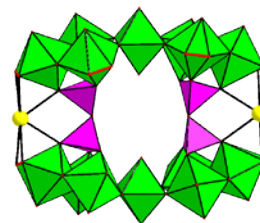
生成が激しくその沈殿も  $^{31}\text{P}$  MAS NMR の結果

タイトルのアニオンのものとは異なり、アニオン形成の  $\text{Ba}^{2+}$  依存性は見られなかった。しかし、 $\text{Sr}^{2+}$  の場合には明確な  $\text{Sr}^{2+}$  依存性が見られた。イオンサイズが近い 1+ の陽イオンや、サイズの違う 2+ の陽イオンではアニオン形成を示さず、 $\text{Sr}^{2+}$  の電荷と大きさの両方が重要であることが明らかとなった。(上図  $^{31}\text{P}$  NMR) このアニオンは、酸化反応における活性酸素キャリアとして知られる「Ishii-Venturello 型」アニオンと強い関連性がある。そのため、有機溶媒相に溶解可能な陽イオン(有機アンモニウムなど)を用いて単離し、反応活性を比較する試みを現在行なっている。

(3)  $[(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{WO}(\text{OH}_2))(\text{W}_3\text{O}_9(\text{O}_2)_2)_2]^{16-}$  系

このアニオンは、右図のように板状のペルオキソヘプタタングステートを 2 つの二リン酸が架橋した構造を有している。二リン酸の P-O-P 部分およびヘプタタングステートの中央のタングステートと隣接するタングステンとの結合はいずれも頂点共有となっており、ポリオキソメタレートとしては比較的珍

しいフレキシブルな構造となっている。アニオンの両脇部分には、図にあるように陽イオンを取り込んでいる。この陽イオンは、構造解析できた範囲では  $\text{K}^+$  または  $\text{Rb}^+$  である。また、アニオンのサイドにも  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  が相互作用し、アニオン構造の安定化とコンフォメーションの制御という役割を果たしている。 $\text{NH}_4^+$  についても合成を行い、結晶構造決定も行なったが、多量に存在する  $\text{H}_2\text{O}$  との区別が容易ではなく、 $\text{NH}_4^+$  の位置を特定することは出来なかった。これらの構造学的情報をもとにして、アニオン形成の陽イオン依存性を主に  $^{31}\text{P}$  NMR により調査した。このアニオンは負電荷が 16- と大きく、タングステン骨格中に頂点共有による連結があるためにその部分が加水分解を受けやすく、溶液内ではアニオン構造の半分程度のフラグメントで存在する可能性がある。実際、結晶の  $^{31}\text{P}$  MAS NMR と溶液の  $^{31}\text{P}$  NMR とを比較しても、シフトがうまく一致するシグナルは見つからなかった。アニオン形成に及ぼす陽イオンの影響を pH、過酸化水素量、二リン酸/W 比とともに詳細に検討したところ、特に  $\text{K}^+$  が存在する場合に強い陽イオン依存性を示すシグナルが観察された。(上図  $^{31}\text{P}$  NMR) 類似のシグナルは  $\text{Rb}^+$  でも観察され、同様に依存性を示した。これらのシグナルは、結晶化とともに強度が大きく減少したため、タイトルのアニオンまたはそのフラグメントであると判断した。同様のシグナルは  $\text{K}^+$  または  $\text{Rb}^+$  がなければ観察されないことから、このアニオンまたはそのフラグメントの形成には  $\text{K}^+$  または  $\text{Rb}^+$  が大きな影響を与えるという結論に達した。この結論は、これら二つのイオンのいずれかがアニオンの両脇に入り込んで構造を支えているという事実とも矛盾しない。なお、結晶化の際に  $\text{K}^+$  と  $\text{Rb}^+$  の両方を同時に共存させると、両脇に挟まれる陽イオンは、 $\text{K}^+$  と  $\text{Rb}^+$  のディスオーダーとなった。 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  のかわりに  $\text{NH}_4^+$  を用いた場合は、結晶中で  $\text{NH}_4^+$  の位置が特定できなかっただけでなく、溶液中でも  $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  で観察されたこのアニオンまたはそのフラグメントのシグナ



アニオンまたはそのフラグメント形成(★)の K/W 比依存性  $^{31}\text{P}$  NMR

しいフレキシブルな構造となっている。アニオンの両脇部分には、図にあるように陽イオンを取り込んでいる。この陽イオンは、構造解析できた範囲では  $\text{K}^+$  または  $\text{Rb}^+$  である。また、アニオンのサイドにも  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  が相互作用し、アニオン構造の安定化とコンフォメーションの制御という役割を果たしている。 $\text{NH}_4^+$  についても合成を行い、結晶構造決定も行なったが、多量に存在する  $\text{H}_2\text{O}$  との区別が容易ではなく、 $\text{NH}_4^+$  の位置を特定することは出来なかった。これらの構造学的情報をもとにして、アニオン形成の陽イオン依存性を主に  $^{31}\text{P}$  NMR により調査した。このアニオンは負電荷が 16- と大きく、タングステン骨格中に頂点共有による連結があるためにその部分が加水分解を受けやすく、溶液内ではアニオン構造の半分程度のフラグメントで存在する可能性がある。実際、結晶の  $^{31}\text{P}$  MAS NMR と溶液の  $^{31}\text{P}$  NMR とを比較しても、シフトがうまく一致するシグナルは見つからなかった。アニオン形成に及ぼす陽イオンの影響を pH、過酸化水素量、二リン酸/W 比とともに詳細に検討したところ、特に  $\text{K}^+$  が存在する場合に強い陽イオン依存性を示すシグナルが観察された。(上図  $^{31}\text{P}$  NMR) 類似のシグナルは  $\text{Rb}^+$  でも観察され、同様に依存性を示した。これらのシグナルは、結晶化とともに強度が大きく減少したため、タイトルのアニオンまたはそのフラグメントであると判断した。同様のシグナルは  $\text{K}^+$  または  $\text{Rb}^+$  がなければ観察されないことから、このアニオンまたはそのフラグメントの形成には  $\text{K}^+$  または  $\text{Rb}^+$  が大きな影響を与えるという結論に達した。この結論は、これら二つのイオンのいずれかがアニオンの両脇に入り込んで構造を支えているという事実とも矛盾しない。なお、結晶化の際に  $\text{K}^+$  と  $\text{Rb}^+$  の両方を同時に共存させると、両脇に挟まれる陽イオンは、 $\text{K}^+$  と  $\text{Rb}^+$  のディスオーダーとなった。 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  のかわりに  $\text{NH}_4^+$  を用いた場合は、結晶中で  $\text{NH}_4^+$  の位置が特定できなかっただけでなく、溶液中でも  $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$  で観察されたこのアニオンまたはそのフラグメントのシグナ

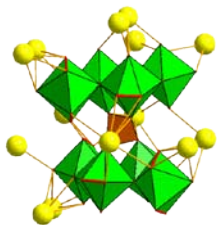
ルに相当するシグナルは観察されなかった。これは、(1)の例と同様、アンモニウムとアニオンとが相互作用する場合に NH 結合の向きによる方向性があり、これがアニオン内の酸素原子の配列とうまくマッチしないことが原因であると考えている。

これらのイオンは隣接するアニオンどうしを架橋する役割も果たしている。煩雑であるため図を示すことは出来ないが、極めて複雑かつ多様な一次元・二次元・三次元構造の実現に貢献している。このアニオンは大きな負電荷を持つためか、複数種の陽イオンを組み合わせさせて結晶化させることが殆どである。K<sup>+</sup>または Rb<sup>+</sup>と他の陽イオンを様々な比で組み合わせるのであるが、組み合わせる陽イオンの種類と混合の割合に応じて結晶内での配列が決まっているようである。結晶の際に取り込む結晶水の数も多く、これも水素結合などにより結晶内での配列決定に寄与している。様々な条件での合成と得られた結晶の構造解析を行なったが、陽イオンと結晶構造に関して明確な傾向は見られなかった。

この系の結晶構造解析では、大きな負電荷に伴い陽イオンの数が多くなることから、全ての陽イオン(特にアンモニウムや有機アンモニウム)が X 線により決定できないことが多い。また、元素分析と結晶構造解析の結果が一致しないこともしばしばである。そのため、結果の最終的なとりまとめと論文が現在のところ困難であり、この問題の解決に向けて現在も検討を続けている。

#### (4) $[(B(OH)_4)\{W_4O_{13}(O_2)_2\}]^{9-}$ 系

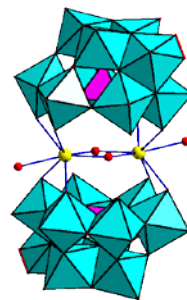
この系では、陽イオンを K<sup>+</sup>としたときに右図に示すアニオンが得られた。Rb<sup>+</sup>や NH<sub>4</sub><sup>+</sup>など K<sup>+</sup>と半径の近い陽イオンが共存しても、あるいは K<sup>+</sup>がかなり微量であっても、K<sup>+</sup>のみを選択的に取り込んで結晶化する。K<sup>+</sup>(図中の球)はアニオンを取り囲むように配列していることから、K<sup>+</sup>によりアニオン形成が促進されていることが予想される。このため、<sup>11</sup>B NMR を用いてアニオン形成の検討を行ったが、このアニオンとはっきり同定できるシグナルを観察することが出来なかった。合成にはタングステンに対して大過剰のホウ酸を使用するため、アニオンのシグナルが小さく観察できないのかもしれないが、詳細は不明である。



#### (5) $[PMo_{10}O_{37}(O_2)]^{7-}$ 系

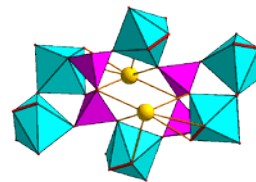
このアニオンは、三欠損 $\alpha$ -ケギン型構造にモノペルオキソモリブデートがキャップした珍しい構造をとっている(右図)。K<sup>+</sup>-グアニジニウム塩、エチレンジアンモニウム-グア

ニジニウム塩、Na<sup>+</sup>-ブチルアンモニウム塩の3種類の結晶が得られる。K<sup>+</sup>は図のように二つのアニオンにサンドイッチされており、エチレンジアンモニウムも同様である。このアニオン形成には K<sup>+</sup>やエチレンジアンモニウム依存性があることが想定され、<sup>31</sup>P NMR により検討した。エチレンジアンモニウムでは沈殿形成のため十分な検討は出来なかったが、K<sup>+</sup>については陽イオン濃度依存性が見られた。シグナルは、<sup>31</sup>P MAS NMR データと比較して同定した。しかしながら、アニオン形成は弱く、シグナルはあまり大きく現れなかったため、詳細な検討はできなかった。



#### (6) $[Cs_2(P_2O_7)_2Mo_6O_6(O_2)_{12}]^{6-}$ 系

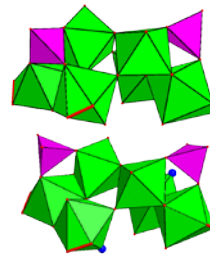
アニオンは右図に示す構造であり、Cs<sup>+</sup>を2個取り込んでいる(図中の球)。このことから、Cs<sup>+</sup>がテンプレートとして機能して



いることが想定される。そこで、アニオン形成の Cs<sup>+</sup>依存性を pH、二リン酸/W 比とともに <sup>31</sup>P、<sup>133</sup>Cs NMR により検討した。しかしながら、このアニオンの形成が明らかとなったのが研究期間終了2ヶ月前であったため、詳細な検討には至らなかった。<sup>31</sup>P NMR では Cs<sup>+</sup>濃度依存性を示すシグナルが観察されたが、本アニオンとの同定は出来ていない。<sup>133</sup>Cs NMR では、アニオン形成に伴うと思われるシグナル変化は現在までのところ観察されていない。アニオン形成反応の追跡と検討は、現在も継続して行っている。

#### (7) $WO_4^{2-} - SO_4^{2-} - H_2O_2$ 系

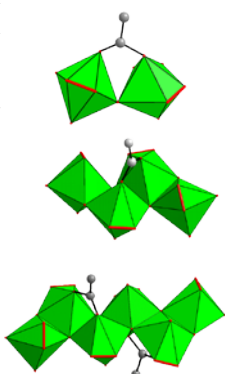
この系において、同一合成条件で陽イオンに Cs<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>を用いた場合、水溶液では Rb<sup>+</sup>塩は得られず Cs<sup>+</sup>では  $[(SO_4)_2W_3O_7(O_2)_2]^{6-}$  (右図上) が得られた。水/アセトニトリル混合溶媒では、Cs<sup>+</sup>では水溶液と同じものが得られたが、Rb<sup>+</sup>では  $[(SO_4)_2W_3O_7(O_2)_2(OH)_2]^{6-}$  (右図下) が得られた。両者の主な違いは、Cs<sup>+</sup>塩では硫酸基が三座で配位しているのに対し、Rb<sup>+</sup>塩では二座で配位しているという点である。溶媒、陽イオンの両方の影響がアニオン形成に現れてい



ると考えられる。 $^{33}\text{S}$  NMR による検討は四極子によるブロードニングのため不可能であった。 $^{133}\text{Cs}$ 、 $^{87}\text{Rb}$  NMR による検討からも情報は得られず、合成的な観察のみに留まった。

(8)  $\text{WO}_4^{2-} - \text{CH}_3\text{COO}^- - \text{H}_2\text{O}_2$  系

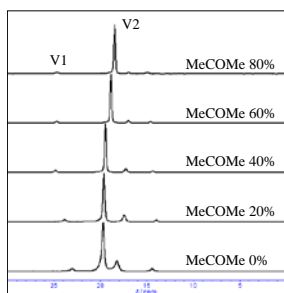
この系では、右図に示す二核(上)、四核(中)、六核(下)の三種類のアニオンが同じ  $\text{K}^+$  塩として得られる。合成条件の一つとして溶媒の影響が見られたため、その検討を試みた。 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR による検討では、溶媒のシグナルの影響や錯形成によるシフトの小ささにより情報は得られなかった。二核錯体については



については  $^{183}\text{W}$  NMR により検討し、アニオン形成挙動を明らかにすることが出来た。四核錯体も水溶液系であるが、濃度の問題から  $^{183}\text{W}$  NMR による検討はできなかった。六核錯体は水/有機混合溶媒から得られ、試みた範囲ではリン酸トリメチルが最も良い再現性と収率を与えた。NMR による検討はうまくいかず、合成的な情報を得るに留まった。

(9)  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}_3)_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4]^{2-}$  系

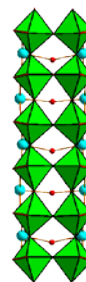
このアニオンは右図に示す二欠損 Ishii-Venturello 型構造を有する。水/有機混合溶媒下でジブチルアンモニウム塩として得られた。そのため、溶媒依存性を  $^{31}\text{P}$  NMR により調査した。溶媒としては、アセトニトリルおよびアセトンが良好な結果を与えた。アセトンの例を右図に示す。このアニオン(V2)以外のシグナルが、アセトン量が増えるにしたがって減少し、劇的な変化ではないものの、このアニオンが優先的に形成されることが明らかとなった。



(10)  $[(\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$  系

ペルオキシタングステート二量体のポリマーである本アニオンは、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  及び  $\text{K}^+$  塩として得られた。 $\text{K}^+$  を用いると、水/有機混合溶媒系から右図に示す構造の良好な結晶を与えた。他の陽イオンでは極めて結晶性が悪く、結晶構造も異なっていた。一方水溶液系からは  $\text{K}^+$  であってもディスクリートな二

量体ユニットが得られた。多量化に有機溶媒の存在が影響することが予想されたため、その検討を試みた。 $^{183}\text{W}$  NMR による検討は、溶液内に二量体ユニットの存在を示すのみであった。合成的に調べたところ、調査の範囲内ではエタノールが最も良い結果を与えた。また、陽イオンの影響としては、 $\text{K}^+$  のイオンサイズが特に影響していることが考えられる。



(11) 総括

今回の結果の範囲では、有機溶媒の効果についてはあまりはっきりとした結果は得られなかった。一方陽イオンについては、大きさと電荷に応じてテンプレートや構造安定化の役割を果たし、ペルオキシメタレート形成に大きな効果があることが明らかとなった。この結果を今後の構造設計に活かしていくとともに、機能的陽イオンとの組み合わせによる新たなアニオン構築と機能発現を目指した研究を開始した。

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)

[学会発表] (計 26 件)

- 橋本 正人、Polymeric Peroxometalates、環太平洋化学国際会議 2010、2010 年 12 月 19 日、ハイアット・リージェンシー・ワイキキ (ホノルル)
- 橋本 正人、Novel Octaperoxophosphatotetrateungstate、環太平洋化学国際会議 2010、2010 年 12 月 18 日、ハワイアンコンベンションセンター (ホノルル)
- 橋本 正人、Novel peroxohexatungstate、環太平洋化学国際会議 2010、2010 年 12 月 18 日、ハワイアンコンベンションセンター (ホノルル)
- 橋本 正人、二リン酸を含むペルオキシポリタングステートの合成と構造解析および  $^{31}\text{P}$  NMR による溶液内挙動の追跡、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪国際交流センター (大阪)
- 橋本 正人、P をヘテロ原子とした水/有機混合溶媒系で生成するヘテロポリモリブデートの合成および  $^{31}\text{P}$  NMR、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 28 日、大阪国際交流センター (大阪)
- 橋本 正人、水溶液系での新規ポロペルオキシタングステートの合成と構造、第 60 回錯体化学討論会、2010 年 9 月 27 日、大阪国際交流センター (大阪)
- 橋本 正人、二リン酸を含むペルオキシモ

- リブデートの<sup>31</sup>P NMRによる溶液内挙動の追跡、第60回錯体化学討論会、2010年9月27日、大阪国際交流センター（大阪）
8. 橋本 正人、有機ペルオキシドを用いたポリオキシメタレート合成条件と溶液内挙動、第60回錯体化学討論会、2010年9月27日、大阪国際交流センター（大阪）
  9. 橋本 正人、水/有機混合溶媒系におけるペルオキシヘテロポリタングステートの合成条件と溶液内挙動、第60回錯体化学討論会、2010年9月27日、大阪国際交流センター（大阪）
  10. 橋本 正人、水溶液系で生成するカルボン酸配位子をもつ二・四核ペルオキシタングステン酸の合成反応経路の検討および<sup>183</sup>W NMR、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎大学（長崎）
  11. 橋本 正人、ピロリン酸を含むヘテロポリタングステートの合成と構造決定、第59回錯体化学討論会、2009年9月26日、長崎大学（長崎）
  12. 橋本 正人、ホウ素を含む新規ペルオキシタングステートの合成と構造、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日、長崎大学（長崎）
  13. 橋本 正人、ピロリン酸を含むペルオキシヘテロモリブデートの溶液内挙動、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日、長崎大学（長崎）
  14. 橋本 正人、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、2009年9月25日、長崎大学（長崎）
  15. 橋本 正人、水/有機混合溶媒系におけるペルオキシホスホモリブデートの溶液内挙動、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日、長崎大学（長崎）
  16. 橋本 正人、カルボン酸で架橋されたペルオキシモリブデン酸の合成条件と構造決定、第59回錯体化学討論会、2009年9月25日、長崎大学（長崎）
  17. 橋本 正人、Novel peroxodiphosphatotungstates, ポリオキシメタレート国際会議、2009年7月29日～8月1日、ヤコブ大学（ブレーメン）
  18. 橋本 正人、A brief introduction of peroxoheteropolytungstates at low peroxide/W ratio (招待講演)、ポリオキシメタレート国際会議、2009年7月30日、ヤコブ大学（ブレーメン）
  19. 橋本 正人、カルボン酸配位子を有する二・四・六核ペルオキシタングステン酸の合成と構造、第58回錯体化学討論会、2008年9月21日、金沢大学（金沢）
  20. 橋本 正人、<sup>31</sup>P NMRによる $[X_2H_n\{PW_3O_{10}(O_2)_3(OH_2)_4\}]^{(10-n)-}$  (X=K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)の溶液内形成反応の解析、第58回錯体

化学討論会、2008年9月20日、金沢大学（金沢）

21. 橋本 正人、同型の結晶構造をもつ $[PMo_{10}O_{35}(O_2)]^{7-}$ 塩の構造特性と溶液内挙動の比較検討、第58回錯体化学討論会、2008年9月20日、金沢大学（金沢）
22. 橋本 正人、Simple peroxovanadate-amino acid complexes (招待講演)、第6回国際バナジウム会議、2008年7月17日、カールスト・グルベンキア基金会館（リスボン）
23. 橋本 正人、 $[X_2\{PW_3O_{9.5}(O_2)_3(OH)_{0.5}(OH_2)\}_4]^{8-}$  (X=K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)の構造及び<sup>31</sup>P NMR、第57回錯体化学討論会、2007年9月26日、名古屋工業大学（名古屋）
24. 橋本 正人、ピロリン酸を含む環状ヘテロポリタングステートのカチオン条件による集積化の解析、第57回錯体化学討論会、2007年9月26日、名古屋工業大学（名古屋）
25. 橋本 正人、<sup>31</sup>P NMR study of peroxoheteropolytungstates in aqueous/acetonitrile mixed media, アメリカ化学会第234回年会、2007年8月21日、ボストンコンベンションセンター（ボストン）
26. 橋本 正人、Characterization and <sup>31</sup>P NMR study of  $[X_2\{PW_3O_{9.5}(O_2)_3(OH)_{0.5}(OH_2)\}_4]^{8-}$  (X=K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), アメリカ化学会第234回年会、2007年8月21日、ボストンコンベンションセンター（ボストン）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.wakayama-u.ac.jp/~mh1043/top1.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

橋本 正人 (HASHIMOTO MASATO)

和歌山大学・システム工学部・教授

研究者番号：50237947

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：