

# 放射光を利用したポリオキソメタレート集合状態の研究

## Aggregations of Polyoxometalates Investigated by Synchrotron Radiations

尾関智二・東京工業大学大学院理工学研究科

モリブデン、タングステン、バナジウムなど前周期遷移金属元素のオキソ酸は、酸性溶液中で脱水縮合し、ポリ酸と呼ばれる様々な多核錯体を与える。ポリ酸は金属と酸素のみからなる純粋な無機化合物でありながら、数 nm に及ぶ大きさの分子を構築する点で構造化学的に興味を持たれると同時に、触媒・磁性材料・無機医薬などとして応用面でも注目されている化合物である。

ポリ酸は、しばしば酸化物の断片に擬せられるが、単なる断片ではなく、周囲の環境に呼応して、金属-酸素配位多面体そのものや、配位多面体の連結様式が柔軟に変化する。このようにして生成したポリ酸はさらに、水素結合などにより、自身あるいは他の分子と会合して、高次構造体を形成する。その会合は溶液中のみでなく、結晶化の際にも起きるため、ポリ酸の化学を理解するためには、分子構造に影響を与える周囲からの摂動であるイオン対形成・水素結合などや、その影響を受けたポリ酸自身の構造変化を十分な精度で見積もることが重要である。

ポリ酸の中でも特に、100を越える金属原子と300を越える酸素原子からなる環状混合原子価ポリ酸は、その構造の複雑さ故、単結晶構造解析以外に確実なキャラクタリゼーションの方法はない。そのような環状混合原子価ポリモリブデン酸の高精度解析のため、PF-AR NW2A ビームラインに CCD を検出器とする回折計を立ち上げた。アンジュレータービームラインから得られる高輝度・低発散のX線は、特に高角反射の強度積分の精度向上に有効で、複雑な化合物の直接法による構造決定および精密化を容易にした。この装置を用いた環状混合原子価ポリ酸の構造研究の詳細について述べる。また、溶液中におけるポリ酸の会合状態に関するX線小角散乱による研究についても紹介する。

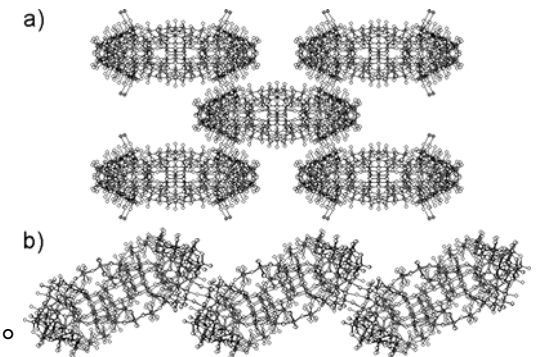


図2. 巨大環状  $\text{Mo}_{138}$  核ポリ酸の作る二次元ネットワーク構造 (a) および  $\text{Mo}_{152}$  核ポリ酸の作る一次元鎖状構造 (b)。これらの高次構造は、溶液中のポリ酸の構造に規定された分子間相互作用にもとづき構築されている。