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

東京工業大学大学院理工学研究科 尾関智二

Tomoji OZEKI: Crystallographic Studies on the Mechanisms of the Cluster Formation and the Higher Order Structure Evolution of Mixed-valence Polyoxometalates

The advantages of the use of synchrotron radiation for single crystal X-ray diffraction experiments were exploited to obtain a deeper understanding of the chemistry of polyoxometalates through structural investigations. The pH dependence of the structures of $\{\text{Mo}_{154-x}\}$ mixed-valence oxomolybdate clusters were investigated by analyzing the structures of systematically prepared compounds containing wheel-shaped mixed-valence polyoxometalates with 138, 142, 148, 150, or 152 molybdenum atoms. Direct correlation was observed between the nuclearity of the clusters with the pH of the mother liquor. On the other hand, the geometries of extended structures do not show apparent correlation with the pH. They turned out to be determined by the structures of the constituent polyoxometalate. The pH of the mother liquor exerts influence on the extended structure through the structures of the constituent clusters. Such systematic preparation—structure determination study was enabled by the use of synchrotron radiation.

1. はじめに

ポリ酸*1は、金属と酸素を圧倒的主成分とする純粋な無機物でありながら、条件によっては千を超える原子からなる分子を構築する点で構造化学的に興味深いものであると同時に、触媒・磁性材料・無機医薬などへの応用面でも注目されている。¹⁾ これまでに報告されたポリ酸の中で最も原子数が多いものは $[\text{H}_x\text{Mo}_{368}\text{O}_{1032}(\text{H}_2\text{O})_{240}(\text{SO}_4)_{48}]^{48-}$ であり、²⁾ $[\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\text{O}_{252}(\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O}))_2(\text{Mo}_2\text{O}_8\text{H}_2(\text{H}_2\text{O}))(\text{CH}_3\text{COO})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{91}]$ は I_h 対称に配置した 30 個の Fe^{3+} に由来する特徴的な磁性を示す。³⁾ また、最近注目を集めた

応用例として、 $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ を触媒とする水の酸化反応が挙げられる。⁴⁾ ポリ酸の最初の報告例は 1826 年 (日本では文政年間) に遡る⁵⁾ とされているが、多数の金属および酸素原子からなるため、当時の化学的知識では構造の予測は不可能であった (現在の化学的知見をもってしても、構造の予測や分光学的データからの構造推定が可能なものは、既知構造の誘導体の一部に限られている)。さらに、上述の化学式にもあるように、ポリ酸は構造中に水分子を含む場合があるため、構造が不明である限り正確な組成を決定することすら不可能である。

したがって、ポリ酸の構造を決定するためには、X 線回折がほとんど唯一の手法となる。ポリ酸の構造が明らかになったのは Keggin による $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の解析が最初の例であり、⁶⁾ その結果は Pauling による構造予測⁷⁾ を覆すものであった。その後、研究の対象となるポリ酸の構造はますます複雑になり、解析結果も精度の高いものが求められるようになってきている。そのような要求に対応するため、筆者は大強度・高指向性・高エネルギー (短波長) の X 線を利用することのできる放射光施設に、リダンダンシーの高いデータを迅速に測定するシステムを構築した。その結果、独立な原子数が 800 を超える構造や、 $\text{MoK}\alpha$ 特性線を用いた場合には線吸収係数が 26.6 mm^{-1} にも及ぶ構造を、高い精度で解析することに成功した。ここではそれらの成果について紹介する。

*1 言葉が本来もつ意味からすれば、多数の酸の集合体はすべからず「ポリ酸」と呼ばれうる。しかし、無機化学の分野において単に「ポリ酸」と言う場合は、前周期遷移金属元素 (主に 5 族および 6 族) の酸素酸が脱水縮合して得られる多核錯体を指すことが多い。「ポリ」とはいつても酸の価数はただだか数十であり、多くは一桁である。ポリ酸のうち、前周期遷移金属元素および酸素原子のみからなるもの (水素原子を有するものも含めることが多い) をイソポリ酸、それ以外の元素を含むものをヘテロポリ酸と呼ぶ。英語ではそれぞれに対して、isopoly acid および heteropoly acid の用語が使われていた。しかし、結晶中においても溶液中においても錯体が酸の形で存在することは稀で、解離した陰イオンとして存在することがほとんどであること (遊離酸として単離できないこともしばしばある) と、ヘテロ種とイソ種を区別することに本質的意味がないことが理由で、近年は polyoxometalate という語が好んで用いられている。一方、それに対応する日本語の用語はまだない。カタカナ表記の「ポリオキソメタレート」を用いる例も見られるが、現在も「ポリ酸」の名称が広く用いられており、本稿もそれに倣う。

2. ポリ酸の結晶構造解析と放射光

前項でも述べたとおり、ポリ酸が示す多彩な化学を理解するためには、X線回折によりその構造を明らかにすることが必須であるが、それは必ずしも容易ではない。本項ではポリ酸の結晶構造解析を行うにあたって課題となる点を挙げるとともに、放射光の利用がそれらの問題の有効な解決策となりうることを示す。なお、以下に挙げる各項目の多くは、生体高分子の解析においては以前から問題になっていた点であり、最近では化学的に合成される有機化合物・有機金属化合物・錯体・無機化合物の解析においても、多かれ少なかれ同じ問題を抱えている。いわゆる「低分子」に分類されるものに限っても、70万に迫る数の結晶構造(CSDに登録された構造54万余、ICSDに登録された構造14万余)が解析されている現在、合成・試料のハンドリング・解析のすべてが容易である結晶はすでに解析されている可能性が非常に大きい。したがって、研究の対象となる化合物の結晶構造解析が困難なく進められることを期待しても、それがかなえられる確率はかなり低いと予想するのが自然であろう。

2.1 ポリ酸の結晶構造解析にあたっての課題

有機化合物と比較したとき、無機化合物、特にポリ酸の示す構造的特徴として、結晶中に見られる結合の次数が広い範囲(特に結合次数の小さな領域)になだらかで連続的な分布を示すことが挙げられる。図1は、ケンブリッジ結晶構造データベース(CSD)に収録されているデータを基に、ポリ酸中のモリブデン-酸素間距離の分布をまとめたものである。二重結合に相当する1.70 Å付近の分布と単結合に相当する1.95 Å付近の分布に加え、2.1から2.5 Å程度の広い範囲にわたって連続的な分布が見られる。これはMo原子に配位するH₂O、2個以上の原子を架橋する

図1 ポリ酸中のMo-O距離の分布。(A histogram for the Mo-O distances in polyoxometalates.) 単結合に相当する領域には、擬Jahn-Teller効果により伸張あるいは収縮した結合、それらがディスオーダーした結果として見かけ上中間的な距離をとるもの、擬Jahn-Teller効果を示さない結合が混在するため、それらの分布の重ね合わせが見られる。

OH⁻や3個以上の原子を架橋するO²⁻とMo原子との間の距離であり、ポリ酸の構造を特徴付けるものである(タンゲステンやバナジウムなど、ポリ酸を形成するモリブデン以外の元素も同様の傾向を示す)。したがって、この領域の金属-酸素間結合距離を正確に評価することがポリ酸の構造の理解、ひいてはポリ酸の化学の理解にとって非常に重要である。それに加え、ポリ酸中のMoやW原子の配位数は、4~7と、多様な値を取ることが知られている。そのため、ポリ酸においては部分的な構造すら正確に予想することは困難である。すなわち、ポリ酸の構造解析においては、典型的な結合距離を用いて原子間距離に制約をかけることは不可能である。以上の理由から、ポリ酸の化学を議論するためには、構造に関する前提を用いることなく、溶媒領域以外に存在する非水素原子を1つ残らず決定することが必須となる。

前項で紹介した[H_xMo₃₆₈O₁₀₃₂(H₂O)₂₄₀(SO₄)₄₈]⁴⁸⁻など、近年新たに合成されるポリ酸には、巨大な構造のものが増加しつつある。その多くは、通常の実験室の回折計で単結晶構造解析を行うには不十分な大きさの結晶しか得られない。また、ポリ酸自身や溶媒領域のディスオーダーが激しく、回折角度の高い領域の強度が不十分な試料が頻繁に見られる。これら高角の弱い反射の強度を可能な限り数多く精度良く測定することが、ポリ酸の構造決定・精密化において非常に重要である。

また、タンゲステンはX線吸収断面積が大きいと、MoKα特性線(X線吸収効果が大きな化合物に対して、実験室で現実的に利用可能な唯一の波長)に対して、吸収係数が20 mm⁻¹を超えるポリタンゲステン酸塩も頻繁に見られる。もちろん吸収補正は可能であるが、薄片状の結晶ではその厚さを正確に見積もることは困難である。また、結晶の安定性(風解性など)やマウント方法によっては、結晶形状の測定が不可能になる場合もある。大きな吸収効果を適切に補正できない場合には、温度因子の挙動が不安定になることが広く知られているが、影響が深刻な場合には軽原子の位置を差フーリエ合成から見つけ出すことすら困難になる。試料によるX線吸収の効果自体を軽減することができれば、解析結果の信頼性が飛躍的に向上する。

2.2 放射光の利用

前項に示すような問題点をもつポリ酸の構造解析を行うために、筆者は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光科学研究施設のPF-ARおよびSPring-8を利用して研究を行ってきた。図2に筆者らがPF-AR NW2Aビームラインに設置したCCDを検出器とする回折計を示す。この装置は、本稿で述べる混合原子価ポリ酸の解析⁸⁾のほか、自己集合性多核錯体の構造解析⁹⁾などに威力を発揮している。また、図3に筆者らがSPring-8 BL04B2ビームラインに設置したイメージングプレートを検出器とする回折計¹⁰⁾を示す。こちらの装置では、非線形光学効果を

図2 KEK PF-AR NW2A ビームラインの回折計。(The CCD diffractometer on the NW2A beamline of PF-AR ring in KEK.)

図3 SPring-8 BL04B2 ビームラインにおけるワイセンベルグ型イメージングプレート回折計。(The image plate diffractometer on the BL04B2 beamline of SPring-8.)

示すポリタングステン酸の構造解析¹¹⁾のほか、Al-Re-Pd 系準結晶¹²⁾やAu-Ag 混合貴金属クラスターの解析¹³⁾などに効果を挙げた。

放射光の特徴としてしばしば挙げられる利点に大強度・高指向性・波長の選択自由度の高さがある。その中でも大強度であることが最も広く知れ渡っているが、大強度であることの恩恵は、試料に入射するX線の強度が向上するという直接的な効果にとどまらない。桁違いに大きな強度の線源を用いることによって、桁違いに波長純度が高く平行性が高いビームを、現実的な(あるいはそれ以上の)強度で利用できるようになる。このことは、入射X線強度の向上に劣らない効果がある。試料への入射X線の波長純度および平行性が高いことにより、結晶からの回折斑点が鋭くなる。筆者の経験では、同じ試料・同じ回折計を用いた場合、放射光における回折斑点の半値幅は、実験室の線源を用いた場合の半分以下であった。その結果、放射光を用いた場合には、入射X線強度の強さと相まって、特に高角側の反射の測定精度が向上する。PF-AR

図4 放射光および実験室のX線源を用いて、同一試料について測定した回折データにおける $I > 3\sigma(I)$ の条件を満たす反射の割合。(Percentage of the reflections with $I > 3\sigma(I)$ plotted against the resolution.) 実線はPF-AR NW2A ビームラインでの測定。点線は回転対陰極型X線発生装置を用いた測定。

図5 X線の光子エネルギーに対するタングステンの質量吸収係数の変化。(Mass attenuation coefficient of W plotted against the photon energy.)

NW2A ビームラインと回転対陰極型X線発生装置(MoK α 特性線とグラファイトモノクロメータの組み合わせ)の2種類のX線源を用いて、同一の試料および同等の回折計・検出器により収集した回折データについて、各分解能領域における測定可能な独立反射数に対する $I > 3\sigma(I)$ を満たす反射の割合(Completeness)をプロットしたグラフを図4に示す。図から明らかなように、放射光を用いた場合、特に高分解能側(回折角度が大きい領域)で $I > 3\sigma(I)$ を満たす反射の割合が顕著に増加している。測定精度の高い反射数の増加は、構造精密化における最小二乗計算の安定化をもたらす。それにも増して効果があるのは、直接法による構造決定の際に正解を得やすくなることである。SheldrickはSHELXのマニュアルにおいて「分解能が1.1~1.2 Åの領域において半分以上の反射が $I > 2\sigma(I)$ の条件を満たさない場合には直接法がうまくいかないことが多い」と述べている。¹⁴⁾ 実際、後述の138~152核*2の環

*2 複数の金属原子を含む錯体(多核錯体)では、錯体中に含まれる金属原子の数を「核数」と呼び、 n 個の金属を含む錯体を n 核錯体と呼ぶ。

状ポリ酸は複雑な構造を取っているが、放射光の利用が功を奏し、SHELXS-97を用いた直接法によりまったく問題なく初期位相を決定することができた。また、実験室の装置で収集したデータでは見出すことができなかったディスプレイの存在が、放射光で得られたデータを用いることにより確認でき、各サイトの原子座標・温度因子・占有率の精密化が可能になった例が多数ある。これも、有意な反射数が増加したことによる効果である。

もう1つの利点として、波長の選択自由度の高さが挙げられる。SPring-8にて筆者が利用したBL04B2ビームラインは、フォトンエネルギーが37.8 keV (波長としては0.328 Å)あるいはそれ以上の高エネルギーX線の利用に特化したビームラインである。放射光施設以外では、このような短波長のX線を複雑な化合物の単結晶構造解析に利用することは現実的ではない。物質によるX線の吸収は、吸収端近傍の不連続な変化を除けば、X線のフォトンエネルギーが大きくなるにつれて、吸収が小さくなる。図5に、タングステンの質量吸収係数をX線のフォトンエネルギーに対してプロットしたグラフを示す。その値は、SPring-8 BL04B2ビームラインで利用できる37.8 keVのX線においては12.4 cm²/gであり、MoK α 特性線(17.4 keV)における93.8 cm²/gに対して、約1/7.5となっている。その結果、ポリタングステン酸塩に対しても、等価反射を利用した経験的な吸収補正を施すのみで、十分精度の高いデータを得ることが可能になった。

3. 環状混合原子価ポリ酸の生成と高次構造形成

放射光を利用したポリ酸の構造研究の成果として、本項では核数が100を超える環状混合原子価ポリ酸の生成と高次構造形成について述べる。金属原子数が10個程度と、比較的核数の少ないポリ酸については、生成過程がよく知られている。例えば、広い範囲の酸性水溶液中で安定に存在するヘプタモリブデン酸(パラモリブデン酸)イオンMo₇O₂₄⁶⁻の生成反応は

と、プロトンを消費する可逆な脱水縮合反応で表される。1960年代の電位差滴定法による研究により、MoO₄²⁻を含む水溶液に酸を加えていくと、水素イオン濃度の増加に伴って、単核のMoO₄²⁻が安定に存在する領域から、Mo₇O₂₄⁶⁻が安定に存在する領域へと直接移行し、中間的な核数の錯体が安定に存在する領域は見られないことが明らかになった。水素イオン濃度をさらに増加させると、錯体の核数が増えるのではなく、H_nMo₇O₂₄⁽⁶⁻ⁿ⁾⁻ (n = 1, 2, 3, 4)という、一連のプロトン付加体が生成する。¹⁵⁾このように、ポリ酸の核数は、Magic Numberともいべきいくつかの離散した値のみをとっている。

それに対して、5価および6価のモリブデン原子が100

個以上集合して形成する環状混合原子価ポリ酸は、溶液化学の手法で扱うことは不可能である。これらのポリ酸のうち、外径約3.4 nm程度の大きさのものは、おおまかな構造を維持したまま、138核のものから154核のものまで、ほぼ連続的な核数の一連の錯体が得られることが報告されている。それらの化合物の合成条件はさまざまであり、それぞれの合成条件に応じてさまざまな副次的原子・原子団が構造中に取り込まれている。それらの副次的成分の存在が、合成条件と得られる錯体のモリブデン原子数との因果関係を不明確にしており、ポリ酸の核数を決定する要因に対する統一的な理解を妨げていた。副次的成分を取り込んだ化合物が多数得られることはポリ酸の化学の多彩さを示しているが、裏を返せば、特定の化学種が安定に存在する領域が限られており、結晶化条件の変更に伴って、目的とする化学種そのものが安定に存在できなくなるおそれを常に抱えていることも示している。

また、核数が138～154のポリ酸のいくつかは、結晶中でポリ酸クラスター間にMo-O-Mo結合を形成して、ポリ酸が一次元・二次元・三次元方向に互いに結合した高次構造を形成する。この場合も、モリブデン原子数に関する考察と同様に、それぞれ異なる合成条件を高次構造形成の要因に帰するのみで、それらを統一的に解釈する考察は行われていなかった。これまでに、環状混合原子価ポリ酸の核数および高次構造形成に影響すると述べられきた要因を表1に列挙する。

このような状況をもたらした原因が、統一的な解釈の基盤となる統一された条件による構造研究の欠如にあることは明白である。そこでわれわれは、合成に用いる試薬をポリ酸生成に必要な不可欠なものに絞り、pH以外の条件を一定に保った条件で合成・結晶化を行うことにより、副次的に共存する成分による影響を排除し、ポリ酸の核数変化および高次構造形成に影響を与える本質的要因を明らかにすることを目指した。そのようにして採用される合

表1 混合原子価環状ポリ酸の構造に影響を与えるとされてきた要因。(Factors reportedly exerting influences on the structures of mixed-valence polyoxometalates.)

ポリ酸クラスター中のモリブデン原子数に影響を与える要因
pH
反応時間
反応温度
モリブデンの濃度
還元剤の種類とその還元電位
系内に存在するその他の物質
クラスター間結合生成に影響を与える要因
pH
末端Mo=O結合のMo-NOなどへの置換
Laなどの陽イオンの存在
尿素などによる水和構造の破壊

図6 a) $\{Mo_{154}\}$ の構造と b) その繰り返し単位を強調した拡大図. (Structure of a) $\{Mo_{154}\}$ and b) its repeating unit.) a) では、環の手前側7カ所の $\{Mo_2\}$ リンカーユニットを配位多面体で表示した.

成・結晶化条件は、必ずしも各化合物に対して最適であるとは限らない. そのため、結晶構造解析に適した結晶性・結晶サイズとは言い難い試料についても構造解析を行う必要があったが、放射光を利用することにより、議論に耐えうる精度で構造解析を行うことが可能になった.⁸⁾

3.1 環状ポリ酸の構造

対象とする一連の環状ポリ酸のうち、最も核数が多く対称性の高い154核錯体 $\{Mo_{154}\}$ の構造を図6に示す.*³ この錯体の対称性は理想的には D_{7d} であり、環の「軸」にあたる方向に7回反転軸、環の「輻(スポーク)」にあたる方向に7本の2回回転軸、そしてそれら7本の2回回転軸と直交する7枚の鏡面をもつ. したがって、全体の1/28が独立な領域となる. 図6bに、 $\{Mo_{154}\}$ の繰り返し単位であるモリブデン11原子で構成される $\{Mo_{11}\}$ 繰り返しユニットを強調した図を示した. このユニットが環の両面にそれぞれ7個、合計14個集合して154核錯体を形成する. このユニットは、五方両錐型7配位のモリブデン原子と、それを囲む5個の八面体型6配位のモリブデン原子、さらにその外側の5個の八面体型6配位のモリブデン原子からなる. Mo7は左隣のユニットのMo8(図中でMo8''と表記)とともに、左隣のユニットとの連結部となり、Mo8は右隣のユニットのMo7(図ではMo7'と表記)とともに右隣のユニットとの連結部となる. 以後、 $\{Mo_{11}\}$ 繰り返しユニットをつなぐこれらのMo7とMo8''やMo8とMo7'などのMo 2原子からなる部位を、 $\{Mo_2\}$ リンカーユニットと呼ぶ.

*3 これらのポリ酸を表記するにあたって、配位子となる酸化物質イオンや水分子などの種類や数は脇に置いて、主としてモリブデン原子数について議論する際には $\{Mo_x\}$ と略記することが多い. また、その部分構造についても同様に $\{Mo_2\}$ などの表記が用いられている. 本稿でもこの表記方法を適宜使用する.

3.2 環状ポリ酸の核数を決定する要因

対象とする環状ポリ酸 $\{Mo_{154-x}\}$ は5価と6価の混合原子価であり、ポリ酸生成は先述の核数の少ないものと同様、プロトン消費する脱水縮合反応と見なすことができる. ここで、出発原料としてモリブデン源の $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ (モリブデンの価数は6価)、還元剤の $N_2H_4 \cdot 2HCl$, そして酸としてHClのみを用い、塩酸の量を調整することによりpH 4.5~1.4の溶液を系統的に調整し、結晶化を行った. その結果、1~8の化合物が得られ、それらすべてについてPF-AR NW2A ビームラインにわれわれが立ち上げたCCDを検出器とする回折計を用いて単結晶X線構造解析を行った. 表2にそれらの析出pHと結晶学的データを示す. 解析の結果、化合物1~7の結晶は、それぞれ化学式が $[Mo_{138}O_{410}(OH)_{20}(OH_2)_{46}]^{40-}$ (1), $[Mo_{138}O_{410}(OH)_{20}(OH_2)_{38}]^{40-}$ (2), $[Mo_{138}O_{406}(OH)_{16}(OH_2)_{46}]^{28-}$ (3), $[Mo_{142}O_{400}(OH)_{52}(OH_2)_{38}]^{28-}$ (4), $[Mo_{142}O_{432}(OH_2)_{58}]^{40-}$ (5), $[Mo_{148}O_{436}(OH)_{15}(OH_2)_{56}]^{27-}$ (6), $[Mo_{150}O_{451}(OH)_5(OH_2)_{61}]^{35-}$ (7) で表されるポリ酸を含むことが明らかになった. また、化合物8の結晶は $[Mo_{150}O_{442.5}(OH)_{11.5}(OH_2)_{64}]^{24.5-}$ および $[Mo_{152}O_{446}(OH)_{20}(OH_2)_{54}]^{28-}$ で表される2種類のポリ酸を含んでいる. 1~8に含まれる $\{Mo_{138}\} \sim \{Mo_{152}\}$ の構造を図7~図11に示す.

表2から、析出する結晶中に含まれるポリ酸の核数が、母液のpHと強い相関があることがわかる. すなわち、副次的な成分を排除することにより、一連のポリ酸 $\{Mo_{154-x}\}$ の核数を決定する支配的要因が、母液のpHであることを明らかにすることができた. また、図7~図11に明瞭に示されているように、 $\{Mo_{154-x}\}$ の核数変化は $\{Mo_2\}$ リンカーユニットの増減がになっている. $\{Mo_2\}$ リンカーユニットが一カ所増加すると、モリブデン原子が2個、酸素原子が7個(2個のモリブデン原子を架橋する酸素原子1個と、それぞれのモリブデン原子のみに配位する酸素原子各3個、図6b参照)増加するため、その反応の化学式を立て

表2 化合物1～8の析出pHおよび結晶学的データ。(Crystal data for compounds 1-8 and the pH of their mother liquor.)

化合物	1	2	3	4	5	6	7	8
析出pH	4.5～3.0	3.3	3.0	3.3～2.5	2.2	1.7	1.4	1.4
モリブデン原子数	138	138	138	142	142	148	150	150 & 152
測定温度/K	35	123	123	35	123	123	123	123
晶系	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	triclinic
空間群	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/m</i>	<i>C2/c</i>	<i>C2/m</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
結晶サイズ/ μm	20×20×10	40×30×20	40×40×10	60×60×10	100×100×20	80×80×10	200×200×20	200×100×20
<i>Z</i>	2	2	2	2	2	4	2	1
<i>a</i> / Å	30.3344 (4)	26.9098 (6)	27.7619 (5)	42.148 (4)	42.0599 (7)	59.1887 (5)	33.4487 (5)	30.1630 (5)
<i>b</i> / Å	49.5012 (7)	42.9546 (14)	42.6994 (10)	40.138 (5)	40.0450 (5)	47.1521 (5)	53.5509 (10)	34.0804 (4)
<i>c</i> / Å	29.0565 (4)	29.4850 (9)	30.2459 (7)	26.191 (3)	22.5450 (3)	31.8640 (3)	26.6741 (5)	46.7339 (7)
α / °	90	90	90	90	90	90	90	93.9918 (7)
β / °	96.785 (1)	94.283 (1)	95.858 (1)	69.620 (4)	94.587 (1)	70.305 (1)	72.8254 (10)	94.4527 (9)
γ / °	90	90	90	90	90	90	90	95.3700 (10)
<i>V</i> / Å ³	43325 (1)	33987 (2)	35667 (1)	41535 (8)	37851 (1)	83726 (1)	45648 (1)	47542 (1)
<i>R</i> _{int}	0.0878	0.1069	0.0871	0.0979	0.0609	0.0863	0.0720	0.0712
<i>R</i> 1 [<i>F</i> _o ² > 2σ(<i>F</i> _o ²)]	0.0672	0.0695	0.0630	0.1201	0.0564	0.0838	0.0743	0.1209

図7 化合物1～3中のa) $\{\text{Mo}_{138}\}$ の構造とb) $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーユニットの分布。(a) Structure of $\{\text{Mo}_{138}\}$ in compounds 1-3 and b) a schematic representation of the distribution of $\{\text{Mo}_2\}$ linkers in $\{\text{Mo}_{138}\}$.) $\{\text{Mo}_{138}\}$ は $2/m$ の対称席を占める。化合物2および3ではa) で大きな球で示した酸素原子を介してクラスター間結合が形成される。b) において黒丸はその位置に Mo_2 リンカーが存在することを示し、白丸はその位置の $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーが欠損していることを示す。*で示したリンカー欠損部位2カ所に $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーを加え、時計回りに 51.4° ($360^\circ/7$) 回転させると、図8bの配置が得られる。

ると

となる。このように、 $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーの増加、つまり、 $\{\text{Mo}_{154-x}\}$ の核数増加はプロトンを消費する脱水縮合反応と見なしうる。このことは、核数増加が母液の水素イオン濃度増加と強い正の相関を示すことと整合している。

核数増加に伴う $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーの配置の変遷は、 $\{\text{Mo}_{154-x}\}$ の示す化学に関する示唆に富んでいる。図7に示す $\{\text{Mo}_{138}\}$ では、片面7カ所のリンカーサイトのうち、4カ所が欠損

図8 化合物4～5中のa) $\{\text{Mo}_{142}\}$ の構造とb) $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーユニットの分布。(a) Structure of $\{\text{Mo}_{142}\}$ in compounds 4-5 and b) a schematic representation of the distribution of $\{\text{Mo}_2\}$ linkers in $\{\text{Mo}_{142}\}$.) $\{\text{Mo}_{142}\}$ は $2/m$ の対称席を占める。

しているが、欠損サイトが隣接しているのは1カ所のみで、それ以外の3カ所では欠損サイトの間に $\{\text{Mo}_2\}$ ユニットが挟み込まれている。 $\{\text{Mo}_{138}\}$ に $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーが2個加わった $\{\text{Mo}_{142}\}$ (図8) では、 $\{\text{Mo}_{138}\}$ で見られた互いに隣接する欠損サイトを解消するように $\{\text{Mo}_2\}$ ユニットが片面に1カ所ずつ加わっている。これらの構造から、なるべく欠損サイト同士が隣接することを避けるように $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーが配置するという傾向が見て取れる。

図9に示す $\{\text{Mo}_{148}\}$ では、欠損サイトはディスオーダーしているため、その配置を断定することはできないが、上で見られた傾向を基に、以下の解釈が可能である。 $\{\text{Mo}_{148}\}$ では、図9bで斜線付きの丸印で示した6カ所のサイトの占有率がすべて50%となっている。したがって、合計で3個の $\{\text{Mo}_2\}$ リンカーが欠損している。欠損サイトが隣り合わないという制約に従うと、欠損サイトは環の片側に2カ所(図9bの1と3または4と6の場所)、反対側に1カ所存在することになる。6カ所の占有率がすべて等し

図9 化合物6中のa) $\{Mo_{148}\}$ の構造, b) $\{Mo_2\}$ リンカーユニットの占有率, c) およびd) 予想されるリンカーユニットの配置とe) 占有率と相容れないリンカーユニットの配置. (a) Structure of $\{Mo_{148}\}$ in compound 6, b) a schematic representation of the distribution of $\{Mo_2\}$ linkers in $\{Mo_{148}\}$, c) and d) plausible and e) impossible arrangements of $\{Mo_2\}$ linkers.) $\{Mo_{148}\}$ は $\bar{1}$ の対称席を占める. a) で大きな球で示した酸素原子を介してクラスター間結合が形成される. b) における斜線を施した丸印の位置を占める $\{Mo_2\}$ リンカーの占有率は50%である.

いことから、環の一方に2カ所の欠損サイトが来る確率と、もう一方に2カ所の欠損サイトが来る確率は等しく、いずれも50%となる。その寄与のみで、1, 3, 4, 6のサイトの占有率が50%となることから、1と3が欠損したとき三番目の欠損サイトは必ず5になり、4と6が欠損したとき三番目の欠損サイトは必ず2になる。以上をまとめると、図9bに示した $\{Mo_{148}\}$ のリンカーユニットの占有率は、図9cおよび図9dの配置(紙面上下方向に走る非結晶学的な2回回転軸で関係づけられる)がそれぞれ50%の確率で存在することを示していると解釈され、この結晶中には図9eの配置で欠損サイトをもつ錯体は存在しないと考えられる。なお、図10に示す $\{Mo_{150}\}$ については、図10bの1-5, 3-5, 2-4, 2-6の組み合わせでリンカーユニットが欠損している錯体がそれぞれ25%の確率で存在しているとする解釈が自然であると筆者には思われるが、それ以外の可能性を排除することはできない。

pH変化に伴う錯体の核数変化 $\{Mo_{138}\} \rightarrow \{Mo_{142}\} \rightarrow \{Mo_{148}\} \rightarrow \{Mo_{150}\}$ におけるリンカーユニットの挙動は、核数増加反応の可逆性についても示唆を与えている。前述のとおり $\{Mo_{138}\}$ から $\{Mo_{142}\}$ への増加は、単純に2個の $\{Mo_2\}$ リンカーユニットが付け加わっているのみであると考えることができる。一方、 $\{Mo_{142}\}$ から $\{Mo_{148}\}$ を得るためには、少なくとも1個の $\{Mo_2\}$ リンカーユニットを取り除かなければ

図10 化合物7中のa) $\{Mo_{150}\}$ の構造, b) $\{Mo_2\}$ リンカーユニットの占有率. (a) Structure of $\{Mo_{150}\}$ in compound 7, b) a schematic representation of the distribution of $\{Mo_2\}$ linkers in $\{Mo_{150}\}$. $\{Mo_{150}\}$ は $2/m$ の対称席を占める. a) で大きな球で示した酸素原子を介してクラスター間結合が形成される. b) において斜線および×印を施した丸印の位置の $\{Mo_2\}$ リンカーの占有率はそれぞれ50%および75%である.

ればならない。 $\{Mo_{148}\}$ から $\{Mo_{150}\}$ への増加においても同様である。このような $\{Mo_2\}$ リンカーユニットの脱離と再結合がこれらの過程のみで起きているとは考えにくい。すなわち、 $\{Mo_2\}$ リンカーユニットは溶液中で $\{Mo_{154-x}\}$ 環状ポリ酸と可逆的に解離・再結合を繰り返していると考えるのが自然である。このように、 $\{Mo_{138}\}$ から $\{Mo_{152}\}$ への核数増加反応は、 $\{Mo_2\}$ リンカーユニットの可逆な付加・脱離に伴う、逐次的かつ可逆な平衡反応として捉えるのが適当であると考えられる。

3.3 環状ポリ酸の高次構造を決定する要因

化合物1～8に見られる $\{Mo_{154-x}\}$ の作る高次構造は $\{Mo_{154-x}\}$ 間に Mo-O-Mo 結合が生成することにより成長する。その結合生成を化学反応式で表せば、

と、クラスター間結合を1本形成するごとに、2個のプロトン消費する脱水縮合反応と解釈することができる。したがって、高次構造形成に伴って消費されるプロトン数と、母液のpHとの間に相関があることが予想される。しかし、表3に示すように、そのような相関はまったく見られない。

そこで、高次構造を支配する要因を、各結晶中におけるポリ酸間結合の様式を基に検討した。結晶2および3でみられる二次元ネットワークを作る $\{Mo_{138}\}$ においては、図7aに示すように、 $\{Mo_2\}$ リンカーおよびその両脇に位置する合計4個の直線状に並んだ酸素原子を介して、隣のクラスターと結合を作っている。前述のとおり、 $\{Mo_{138}\}$ においては、 $\{Mo_2\}$ リンカーの両隣のリンカーサイトはいずれも欠損している。この欠損部位が木組みのように互いに

表3 化合物1～8中に見られる高次構造. (Higher-order structures of polyoxometalates observed in compounds 1-8.)

化合物	ポリ酸の核数	母液のpH	高次構造	ポリ酸一分子当たりの クラスター間結合本数
1	138	4.5～3.0	なし	0
2	138	3.3	二次元	16 (=4×4)
3	138	3.0	二次元	16 (=4×4)
4	142	3.3～2.5	なし	0
5	142	2.2	なし	0
6	148	1.7	三次元	12 (=2×6)
7	150	1.4	一次元	4 (=2×2)
8	150および152	1.4	{Mo ₁₅₀ } : なし, {Mo ₁₅₂ } : 一次元	0および10 (=5×2)

かみ合うことにより、隣のクラスターとの結合に伴う立体障害を回避している。したがって、{Mo₁₃₈}で見られる4本のMo-O-Mo結合によるクラスター間結合様式は、リンカー欠損部位が多く核数の少ない錯体に特有のものである。

{Mo₁₄₈}および{Mo₁₅₀}においては、両脇が欠損したリンカーサイトは完全に失われている。そこで、図9aおよび図10aに示すように、{Mo₁₁}繰り返しユニットの両側のリンカーサイト(図6bの番号付けに従えばMo7およびMo8)を使って接合が起きる。このようなサイトは、互いに隣り合う{Mo₂}リンカーユニットがなければ生じない。また、図9および図10にあるように、このタイプのクラスター間結合は、リンカー欠損部位近傍で起こりやすい。したがって、このタイプの接合様式は、中間的な核数の錯体に見られる。

さらに核数の多い{Mo₁₅₂}においては、図11aに示すように一カ所当たり5本のMo-O-Mo結合を介して、隣接するクラスターとの間が連結される。この接合様式も、前述の{Mo₁₄₈}および{Mo₁₅₀}と同様、互いに隣り合う{Mo₂}リンカーユニットが存在する場合のみ実現する。ただし、こちらの接合はリンカー欠損部位とは離れた場所で生じやすい。そのため、この接合様式は核数の多い錯体に特有のものである。

以上のように、ポリ酸の作る高次構造は、母液のpHとは関係せず、構成要素となる各ポリ酸の核数・構造に依存した結合様式を取ることが明らかになった。その結果、高次構造形成に伴うプロトン消費量は、接合様式により規定された値となり、母液のpHとの相関が見られなくなると考えられる。

高次構造を示す結晶が成長する際にプロトンが消費されるということは、あるpH領域で安定な錯体が形成されても、結晶化に伴いプロトンが消費され、母液のpHがその錯体の安定領域から外れていくおそれがあることを示唆している。これを踏まえて考えると、今回得られた結晶は、それぞれの錯体が結晶化に伴うpH変化に応じた核数変化を起こす前に、比較的早いプロセスで結晶化したものと推測される。サイズの大きな結晶が得られなかった理由

図11 化合物7中のa) {Mo₁₅₂}の構造, b) {Mo₂}リンカーユニットの占有率. (a) Structure of {Mo₁₅₀} in compound 7, b) a schematic representation of the distribution of {Mo₂} linkers in {Mo₁₅₂}. {Mo₁₅₂}は $\bar{1}$ の対称席を占める。a)で大きな球で示した酸素原子を介してクラスター間結合が形成される。b)において斜線を施した丸印の位置を占める{Mo₂}リンカーの占有率は50%である。

もそのあたりにあるのかもしれない。

この研究において、クラスター間結合様式を決定する要因についての知見は得られたが、結合形成を促す原動力の解明については、今後の課題として残されている。また、結晶化とともにプロトンが消費される化合物に対して、目的の錯体が安定に存在する条件を保ちつつ結晶化を進行させる手法の確立も今後の課題である。現時点では特筆すべき物性を示す混合原子価巨大ポリ酸は報告されていないが、比較的核数の少ないポリ酸が示す多様な物性から類推すれば、今後さまざまな特性が見出されると期待される。そのとき、化合物およびそれが作る高次構造を選択的に形成させ、大量に単離する手法が求められるようになるだろう。

4. おわりに

以上のように、溶液化学の手法では扱うことのできない複雑な系に対して、条件を統一して系統的に化合物を合成し、結晶構造を吟味することにより、擬似的にはあるが溶液中で起きている化合物の生成反応・結晶化のプロセスに対する議論が可能になることを示した。先にも述べ

たように、放射光を利用することによって始めて、このような「絨毯爆撃」的な研究が可能になった。放射光を併用すれば（もちろん限度はあるが）、結晶化のためだけに不要な成分を系に導入する必要はなくなり、構造研究の対象となる系が飛躍的に拡大する。その結果、今まで見えてこなかった化学が明らかになると期待される。近年、急速な進歩を遂げている粉末回折による構造決定法を利用すれば、さらに広い系を対象とした構造化学の展開が可能になるだろう。

ここで紹介した、SPRING-8にて使用した回折計は大橋裕二教授を研究代表者とするJST-CREST「X線解析による分子の励起構造の解明」の一環として、PF-ARにて使用中の回折計は山瀬利博教授を研究代表者とするJST-CREST「ナノクラスターポリ酸を用いた分子機械の構築」の一環として開発したものである。この場をお借りして、貴重な機会を与えてくださった両先生に厚くお礼申し上げます。また、放射光施設における実験に際して、施設の方々から多大なご支援をいただきましたことにお礼申し上げます。さらに、合成・構造解析のみでなく、回折計の設置・調整などの作業にも主体的かつ真摯に取り組んでくれた研究室の学生諸氏に感謝いたします。

文 献

- 1) C. L. Hill: *Chem. Rev.* **98**, 1 (1998).
- 2) A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman and A. Dress: *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1162 (2002).
- 3) A. Müller, M. Luban, C. Schröder, R. Modler, P. Kögerler, M. Axenovich, J. Schnack, P. Canfield, S. Bud'ko and N. Harrison: *ChemPhysChem* **2**, 517 (2001).
- 4) Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle and C. L. Hill: *Science* **328**, 342 (2010).
- 5) J. J. Berzelius: *Ann. Phys. Chem.* **6**, 331 (前編) および 369 (後編) (1826). *Annalen der Physik* の名称で始まったこの雑誌は、*Annalen der Physik und Chemie* と改名した際に巻番号が1から振り直さ

れたが、その後も旧誌名に対応する巻番号が引き続き振られており、この巻は *Annalen der Physik* としては82巻にあたる。また、*Liebigs Annalen* (*Annalen der Pharmacie*, 後に *Annalen der Chemie und Pharmacie* と改名) と区別するため、編集者の名前にちなんで *Poggendorffs Annalen* (略称 *Pogg. Ann.*) という名称で引用されることも多い。

- 6) J. F. Keggin: *Nature* **131**, 908 (1933). この化合物は粉末X線回折により構造が決定された数少ないポリ酸の一例である。なお現在では、5水和物ではなく6水和物であると考えられている。
- 7) L. Pauling: *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 2868 (1929).
- 8) S. Shishido and T. Ozeki: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 10588 (2008).
- 9) S. Sato, J. Iida, K. Suzuki, M. Kawano, T. Ozeki and M. Fujita: *Science* **313**, 1273 (2006).
- 10) T. Ozeki, K. Kusaka, N. Honma, Y. Nakamura, S. Nakamura, S. Oike, N. Yasuda, H. Imura, H. Uekusa, M. Isshiki, C. Katayama and Y. Ohashi: *Chem. Lett.* 804 (2001).
- 11) H. Chiba, A. Wada and T. Ozeki: *Dalton Trans.* 1213 (2006).
- 12) A. Yamamoto, H. Takakura, T. Ozeki, A. -P. Tsai and Y. Ohashi: *J. Non-Cryst. Solids* **334&335**, 151 (2004).
- 13) K. Nunokawa, M. Ito, T. Sunahara, S. Onaka, T. Ozeki, H. Chiba, Y. Funahashi, H. Masuda, T. Yonezawa, H. Nishihara, M. Nakamoto and M. Yamamoto: *Dalton Trans.* 2726 (2005).
- 14) <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/SHELX/shelx.pdf> 13-3 ページ。なお、反転中心をもつ構造や重原子を含む構造では、この条件は多少緩和されるとも述べられている。
- 15) Y. Sasaki and L. G. Sillén: *Arkiv Kemi* **29**, 253 (1967).

プロフィール

尾関智二 Tomoji OZEKI
東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻
Department of Chemistry and Materials Science,
Tokyo Institute of Technology
〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-H-63
2-12-1-H-63 O-okayama, Meguro-ku Tokyo 152-8551, Japan
e-mail: tozeki@cms.titech.ac.jp
専門分野：無機化学
現在の研究テーマ：気相・液相・固相におけるポリ酸の化学