

SAXS によるポリオキソメタレート溶存状態の研究

尾関智二
日本大学文理学部

前周期遷移金属元素の縮合オキソアニオンであるポリオキソメタレート（ポリ酸）は、数個～数百個の金属原子が酸素原子により架橋されて形成するクラスター状の多価の陰イオンであり、クラスター表面は酸素原子により覆われている。液性に応じて、多価の負電荷を部分的に中和するために多段階のプロトン化が起き、プロトン化した表面酸素原子は水素結合ドナーとして、プロトン化していない表面酸素原子は水素結合アクセプターとして働く。その結果、ポリオキソメタレートは溶液中で酢酸類似の水素結合二量体をはじめとする会合体を形成する（図1）。

ポリオキソメタレートは金属を多数含む球状のクラスターであり、おもに軽元素からなる溶媒との X 線散乱能のコントラストが大きいことを考えると、SAXS はその会合挙動を追跡する非常に有効な手法である。

その適用例として、デカバナジン酸イオンの有機溶媒中における会合挙動を追跡した事例を紹介する。デカバナジン酸イオン $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ は1～4個のプロトンが付加する。そのうち、3プロトン化体 $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$ は図1に示すように、6本の水素結合で架橋された二量体を形成する。溶媒の種類がこの二量体会合挙動に与える影響を明らかにするため、アセトンと1,4-ジオキサンの混合溶媒について、混合比を変化させた溶液を作成し、SAXSにより回転半径を測定した結果を図2に示す。1,4-ジオキサンの混合比0%（純アセトン）中では、回転半径は二量体に対応する 5.6\AA であるのに対し、1,4-ジオキサンを加えていくと回転半径が顕著に減少し、単量体に対応する 3\AA に近づく。

このように、SAXS を活用することにより、ポリオキソメタレートの溶液中での会合挙動について明らかにすることが出来た。

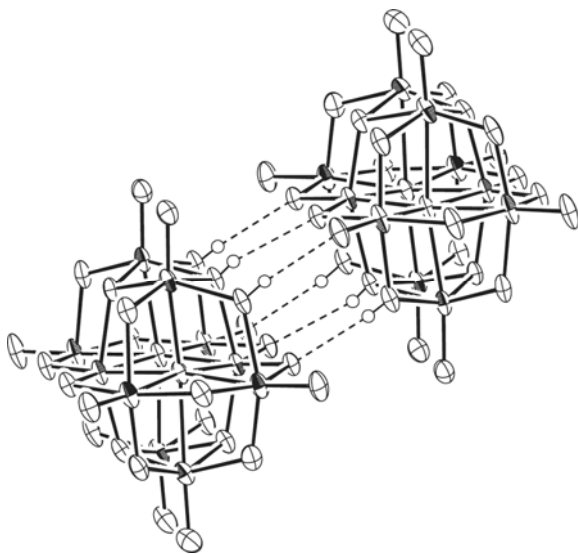


図1. $[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$ 水素結合二量体の構造

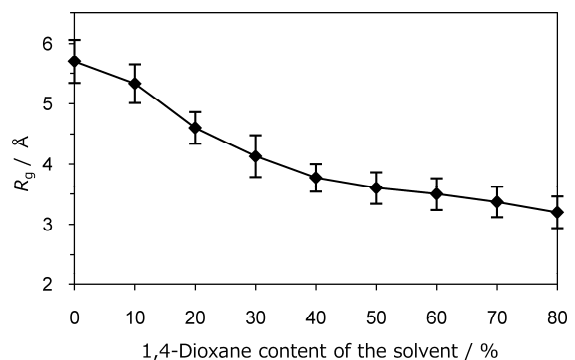


図2. $[(C_4H_9)_4N]_3[H_3V_{10}O_{28}]$ アセトン／1,4-ジオキサン混合溶液の回転半径