（ 様式D－２ ）
（ 別　　紙 ）

令和７年度　海外派遣研究員研究報告書〔研究実績〕

令和　７年１０月２３日

日本大学理事長　　殿
日本大学学長　　殿

所　　属　文理　　学部（自然科学研究所）
資格・氏名　教授・尾関智二

令和７年度海外派遣研究員（短期Ｂ）の研究実績を，下記のとおり報告いたします。

記

１　区　　分　　短期Ｂ

２　研 究 課 題

ポリオキソメタレートの生成機構に関する構造化学的研究

３　派 遣 期 間　　西暦２０２５年　７月２０日　～　２０２５年　８月２３日

４　派　遣　先　　○ドイツ連邦共和国／英国／スペイン

５　研 究 目 的

申請者は、新規ポリオキソメタレートの合成と、固相および液相における構造解析を推進してきた。ポリオキソメタレートは、バナジウム、モリブデン、タングステンなど前周期遷移金属の酸化物イオンが酸性溶液中で脱水縮合して形成する多核金属酸化物クラスターであり、その多様な構造は触媒や電子材料などへの応用が幅広く検討されている。しかし、その生成機構の統一的理解はいまだ確立されていない。

申請者は、X 線結晶構造解析を中心とした精密構造研究と、溶液中における存在形態の解析を通じて生成機構の本質的理解を目指してきた。これらの成果は、ポリオキソメタレートの構造多様性を包括的に説明し得る理論的枠組みの構築に資するものである。

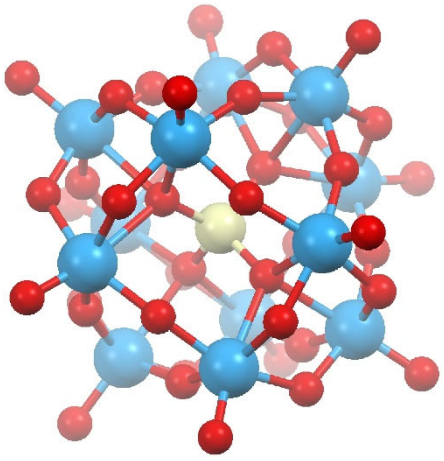
2025 年 7 月にドイツにて開催される国際会議 Frontiers of Metal Oxide Cluster Science VIII から招待を受けたことを機に、本研究を着想するに至った。まず同会議での招待講演において、ポリオキソメタレートの生成機構に関する申請者の仮説を提唱し、参加者と討論する。その後、ドイツおよび英国の合成研究者を歴訪し、申請者の提唱する生成機構の合成化学的検証方法について議論を行う。さらに、ポリオキソメタレートの量子化学計算の第一人者をスペインに訪問し、申請者の提案する生成機構の理論的検証に向けた国際共同研究体制を確立する。以上の活動をもとにポリオキソメタレートの生成機構に関する知見を深めることを本研究の目的とする。

（ 様式D-２ ）

6　研　究　概　要

① 研究の方法

申請者の研究対象とするポリオキソメタレートは、5 族および 6 族金属元素のオキソ酸が酸性条件下で脱水縮合して生成する多核錯体である。多くの場合、金属原子は 6 つの酸素原子に八面体型に配位されており、それらの八面体が頂点や稜を共有することで、三次元的に連結した構造を形成している。その代表例である 12-モリブドケイ酸イオン$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$の構造を右に示す。



$[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$の構造

これまで数多くのポリオキソメタレートが合成され、それらが多彩な構造を示すことが報告されてきたが、それらの生成機構については未だ解明されていない。本研究では、その解明に向けて、生成の初期段階を反映すると考えられる少核ポリオキソメタレートを対象とする。新規少核種の合成および精密構造解析を行い、得られた知見から安定性と多核化過程を検討し、生成初期過程の理解を深める。

② 渡航先での活動内容

ドイツ連邦共和国マインツにて 2025 年 7 月 22 日～25 日の 4 日間にわたり開催された国際会議 Frontiers of Metal Oxide Cluster Science VIII（FMOCS VIII）に出席し、ポリオキソメタレート分野の最新の研究動向について情報を収集するとともに、“Cyclic silicomolybdate that encapsulates monoanions and its related compounds”と題する招待講演を行い、特定の少核ポリオキソメタレートが安定に生成するための機構に関する申請者の仮説を提唱し、参加者と討論を行った。

引き続き、同国ブレーメンのコンストラクター大学に、数多くの新規ポリオキソメタレートを報告している研究者 Ulrich Kortz 教授を訪問した。Kortz 教授は申請者が FMOCS VIII にて発表した環状ケイモリブデン酸の類似化合物を多数報告しており、それらの合成条件などについて情報交換を行った。

さらに、英国ニューカッスル大学 Reader の John Errington 博士を訪問した。同博士は、有機物を導入したポリオキソメタレートの合成で大きな成果を上げている。申請者の提案する逐次的ポリオキソメタレート化合物の生成反応について重要となる少核ポリオキソメタレートの精製方法などについて、情報交換を行った。

最後に、カタロニア化学研究所の Carles Bo 教授をスペインのタラゴナに訪問した。Bo 教授は非常に複雑なポリオキソメタレートの量子化学計算を実現するなど、ポリオキソメタレートの理論研究の第一人者である。申請者の実験結果から予想されるポリオキソメタレートの構造変化について申請者の解釈を説明し、その理論的検証を行う共同研究を開始することとした。

（ 様式D-２ ）

7　研究結果・成果

ドイツ連邦共和国マインツのヨハネスグーテンベルグ大学にて 2025 年 7 月 22 日～25 日に開催された国際会議 Frontiers of Metal Oxide Cluster Science VIII (FMOCS VIII) に出席した。この会議は隔年に開催されるポリオキソメタレート分野での最大の会議であり、今回は欧州・北米・アジア各国から 100 名を超える研究者が集まり、約 40 件の口頭発表と約 80 件のポスター発表があり、活発な議論が交わされた。ポリオキソメタレートの研究は、従来から触媒への応用が盛んであったが、近年は特に欧州を中心にエネルギー材料分野への展開を目指した応用研究が活発化している。その一方で、新規化合物の合成や溶液内平衡に関する基礎研究も幅広く報告された。これらの発表を通じて、最新の研究動向を把握するうえで有益な情報を得ることができた。



FMOCS VIII 会場



FMOCS VIII にて講演する申請者

申請者はこの会議にて“Cyclic silicomolybdate that encapsulates monoanions and its related compounds”と題する招待講演を行い、少核ポリオキソメタレートが安定に生成する機構に関する仮説を提唱した。その内容について海外の参加者と討論を行うことができ、非常に有意義な機会となった。

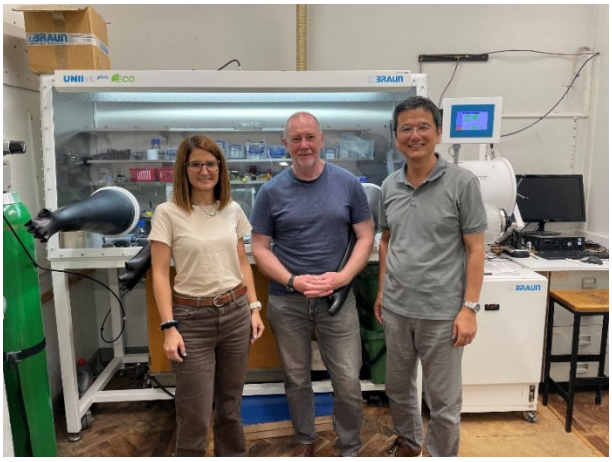
引き続き、同国ブレーメンのコンストラクター大学に Ulrich Kortz 教授を訪問した。Kortz 教授はこの分野の合成研究の第一人者であり、数多くの新規ポリオキソメタレートを報告している。特に、申請者が FMOCS VIII にて発表した環状ケイモリブデン酸のケイ素原子を 13 族および 14 族元素で置換した類似化合物を多数報告している。それらの合成条件などについて情報交換を行い、比較検討できたことは非常に有意義であった。さらに、ポリオキソメタレート合成においてしばしば課題となる、実験者に依存しない再現性の高い合成方法を確立するための方法論について、意見を交換でき、得難い機会となった。これらの情報は、信頼関係を築いた上で、相手先研究室を一定期間訪問しなければ得られないものであり、海外派遣研究員の制度を利用したからこそ得られた成果であると考えている。


左から申請者、Kortz 教授、Pal 博士

〔７　研究結果・成果（つづき）〕

さらに、博士研究員の Arun Pal 博士および大学院学生４名から、それぞれの研究内容について説明を受け、議論を行った。いずれの研究も非常に優れた内容であったが、各自が直面している課題に対して行った、論文には記述されないような細かな改善点を知ることができたのは、非常に貴重な機会であった。これも、海外派遣研究員の制度を利用したからこそ得られた成果であると考えている。

続いて、英国ニューカッスル大学の Reader である John Errington 博士を訪問した。同博士は、アルコキシドをはじめ、多様な配位子を持つポリオキソメタレートの合成で大きな成果を上げている著名な研究者である。有機溶媒中でのポリオキソメタレートの安定性に関する同博士の研究は、申請者の提案する少核ポリオキソメタレートの安定性に関する考察と通じる点が多く、同博士との議論を通じて多くの着想を得ることができた。



左から Pascual-Borràs 博士、
Errington 博士、申請者

同博士の研究室においては、博士研究員である Magda Pascual-Borràs 博士とも議論を行った。Pascual-Borràs 博士は合成実験と理論計算の双方に通じた新進気鋭の研究者である。申請者の研究室で合成が難航している少核ポリオキソメタレートについて、同博士が開発した効率的合成法の詳細な説明を受けた。その精製方法について、大学院学生から実地に実験方法を見せてもらうことができたのは、非常に貴重な機会であった。帰国後、説明を受けた精製方法を申請者が試みたところ、有用性を確認できた。

最後に、スペインのタラゴナに移動し、カタロニア化学研究所の Carles Bo 教授を訪問した。Bo 教授はポリオキソメタレートの理論研究の第一人者である。申請者が合成した化合物に関する量子化学計算について実施してきた共同研究の進捗状況について議論を行った。今回の訪問により、ポリオキソメタレートの構造変化を示す実験結果に対する申請者の解釈を、人工知能を活用した最新の計算手法で理論的に検証する共同研究を開始するに至ったことは、大きな成果であると考えている。



Bo 教授（右）と申請者

以　　上