

目 次

まえがき..... i

I 序 論

- 1 ポリ酸研究小史——“ポリ酸とは何か”がわかるまで佐佐木行美... 3
- | | |
|-----------------------------|-------------------|
| 1 黎明期の研究 3 | 5 粉末X線回折による結晶構造 6 |
| 2 Rosenheim による名称の提案 4 | 6 近代的溶液化学 8 |
| 3 ポリ酸の組成と構造に関する初期の考
え方 4 | 7 四軸X線回折装置の普及 10 |
| 4 初期の溶液化学 5 | 8 新しいポリ酸の化学 11 |
- 文 献 11
- 2 ポリ酸の二面性——酸化物分子と集合体山瀬利博...13

II 酸化物分子および集合体の構造

- 3 ポリ酸の一次および二次構造佐々木洋...21
- | | |
|--|------------------------------------|
| 1 ポリ酸の構造表示 21 | 3.1 イソポリモリブデン酸アルキルアンモニウムの光還元サイト 26 |
| 2 ポリ酸の一次構造 23 | 3.2 デカタングステン酸光還元種の結晶構造 27 |
| 2.1 $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ の構造異性体 23 | 3.3 遷移金属を対カチオンとするポリ酸塩の例 27 |
| 2.2 $[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$ の構造異性体 23 | 文 献 30 |
| 2.3 ケギン型構造ヘテロポリ酸; $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ とその類縁体 25 | |
| 2.4 ポリ酸配位子錯体 25 | |
| 3 ポリ酸の二次構造 26 | |
- 4 ポリ酸と多核 NMR——何がわかるか矢ヶ崎篤...31
- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1 ^{188}W 31 | 4 ^{95}Mo 35 |
| 2 ^{51}V 34 | 5 その他の核 40 |
| 3 ^{17}O 35 | 文 献 41 |

- 5 電気化学堀 智孝...43
- 1 化学還元から電気化学還元へ 43 B [SnIV α] 47
- 2 ボルタモグラムによる構造異性体の区別 44 6 ボルタモグラムによる不完全構造の区別 47
- 3 還元体で起る $\alpha \rightarrow \beta$ 構造変換 45 7 未知ポリ酸の探査——0.1 M Mo^{VI}-1.5 M HCl-40% MeCN 系のマクロ電解とボルタモグラム 49
- 4 青色ヘテロポリ酸のボルタモグラム 46 8 非水溶媒中のボルタンメトリー 51
- 5 還元体ヘテロポリ酸による異種元素の取込み——IV α と A [SnIV α] と 文献 52
- 6 XAFS によるポリ酸の局所構造解析の現状池田重良...54
- 1 イソポリ酸基の EXAFS 55 XANES 58
- 2 ヘテロポリ酸の EXAFS 56 文献 58
- 3 モリブデン (V) の 2 量体イオンの
- 7 ラマン分光法によるポリ酸の観察——とくに溶存状態に注目して池田重良...59
- 1 イソポリ酸のラマンスペクトル 59 61
- 2 ヘテロポリ酸系のラマンスペクトル 文献 64
- 8 新しい型のポリ酸化合物——有機金属基をもつポリ酸化合物の合成, 構造および反応性磯辺 清...65
- 1 ポリ酸イオンの κ^m -O サイトに有機金属基が付加したポリ酸化合物 65
- 1.1 ヘキサメタレート型 [M_xW_{6-x}O₁₉]^{(2+x)-} (M=Nb, Ta, x=1, 2) イオンをもつ有機金属ポリ酸化合物 66
- 1.2 ケッギン型 [Si_mW_{12-x}O₄₀]^{(4+x)-} (M=V, Nb) イオンおよびドーソン型 [P₂Nb_xW_{18-x}O₆₂]^{(6+x)-} イオンをもつ有機金属ポリ酸化合物 68
- 1.3 その他のポリ酸イオンをもつ有機金属ポリ酸化合物 69
- 2 M₅O₁₈ や YM₁₁O₃₉ (M=Mo, W, Y=Si, P) のポリ酸イオン骨格に有機金属基が組込まれた化合物 70
- 2.1 ヘキサメタレート型骨格およびケッギン型骨格をもつ有機金属ポリ酸化合物 70
- 3 新しい骨格構造をもつ有機金属ポリ酸類縁体 71
- 文献 73

III 酸化物分子としての物性と機能

- 9 相間移動型酸化触媒石井康敬...77
- 1 オレフィン類の過酸化水素酸化 77
- 1.1 エポキシ化反応 77
- 1.2 酸化開裂反応 80
- 1.3 α -ケトールへの変換 80
- 2 アルコールおよびジオールの酸化 81
- 2.1 酸化的脱水素反応 81
- 2.2 vic- および α, ω -ジオールの酸化 82
- 3 アミン類の酸化 83
- 4 アルキンの酸化 84
- 文献 84

- 10 重合反応触媒 青島 淳...86
- 1 重合触媒としての HPA の特徴 86
 - 2 付加重合反応など 87
 - 3 環状エーテル, 環状アセタールのカチオン開環重合 88
 - 4 THF の開環重合 89
 - 4.1 THF の配位活性化 89
 - 4.2 THF 重合反応での分子量制御 90
 - 5 その他の重合反応 91
- 文献 91
- 11 均一系光触媒 山瀬利博...92
- 1 ポリモリブデン酸イオンの固体光化学と d 電子の局在化(絶縁体モデル) 93
 - 2 d 電子の hopping による非局在化(半導体モデル) 95
 - 3 d 電子の orbital mixing による非局在化(金属モデル) 97
 - 4 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ の水溶液の光化学 99
 - 5 ポリタングステン酸イオンの水溶液の光化学 101
 - 6 有機溶媒中での光化学 103
 - 7 有機化合物の酸化還元反応と光触媒反応 105
- 文献 110
- 12 有機合成への応用 泉 有亮...112
- 1 酸触媒としての応用 113
 - 1.1 ヘテロポリ酸の特徴を生かす酸触媒反応 113
 - 1.2 最近の応用例 115
水和, 重合 115 / フリーデル-クラフツ反応 115 / その他の酸触媒反応 115
 - 2 酸化触媒としての応用 116
 - 2.1 ヘテロポリ酸の特徴を生かす酸化反応 116
 - 2.2 最近の応用例 118
 - 3 遷移金属修飾剤としての応用 118
 - 3.1 ヘテロポリアニオンの遷移金属修飾機能 118
 - 3.2 水素化反応 119
 - 3.3 酸化反応 120
 - 3.4 カルボニル化反応 120
ヒドロホルミル化 120 / ニトロベンゼンの還元的カルボニル化 120
- 文献 121
- 13 新しい医薬資源としての金属酸化物分子の薬理学的活性 藤田晴久, 瀬戸淑子... 124
- 1 薬理学的活性 124
 - 2 抗ウイルス活性 125
 - 2.1 抗ウイルス剤を必要とする背景 125
 - 2.2 抗ウイルス性物質の作用部位 125
 - 2.3 抗ウイルス作用 126
 - 3 抗腫瘍活性 127
 - 3.1 PM の抗腫瘍活性 127
ヒト結腸がんに対する抗腫瘍性 127 / PM-8 の抗腫瘍スペクトル 128 / 考察 128
- 文献 129
- 14 生理活性——エイズ 井上義雄... 131
- 1 金属酸化物分子の *in vitro* 抗 HIV-1 活性 132
 - 2 ケギン構造と抗 HIV-1 活性 133
 - 3 ヘテロポリオキソモリブデン酸の抗 HIV-1 活性 134
 - 4 抗 HIV-1 活性の作用機序 134

5 「Cell to cell 感染」阻害活性 136	抗 HIV-1 活性 137
6 金属酸化物分子と AZT の併用による	文 献 138
15 光合成電子伝達系とポリ酸の相互作用高橋裕一郎, 佐藤公行... 139	
1 光合成電子伝達系 139	2.2 光合成電子伝達系の部分反応の解析 143
2 シリコモリブデン酸と光合成電子伝達系 141	2.3 光化学系II反応中心と SiMo の反応 144
2.1 発見のきっかけ 141	文 献 145
IV 集合体としての物性と機能	
16 固体酸触媒奥原敏夫... 149	
1 ヘテロポリ酸の酸特性 149	3 擬液相挙動 154
2 固体酸触媒反応の例 152	文 献 158
17 選択酸化触媒水野哲孝, 御園生誠... 160	
1 触媒反応例 160	3.2 有機金属錯体との化合物とその酸化触媒作用 167
2 酸化力と酸化触媒作用 160	3.3 層間化合物-ポリアニオン複合体および新しいヘテロポリ酸の合成とその触媒作用 167
2.1 酸化力 160	文 献 168
2.2 表面型 vs. バルク(II)型と担体効果 164	
3 最近のトピックス 166	
3.1 反応中間体としてのポリアニオン-有機物複合体 166	
18 光触媒堂免一成... 170	
1 層状ペロブスカイト型複合酸化物の光触媒機能 170	による水の完全分解 173
2 $A_4Nb_6O_{17}$ (A=K, Rb) 型層状化合物	3 その他の光触媒 175
	文 献 176
19 プロトン導電体としてのヘテロポリ酸結晶中村 治... 177	
1 結晶構造とプロトン導電率 177	4 MPA 結晶を用いた室温作動型燃料電池 181
2 結晶水量と導電率の関係 179	文 献 182
3 MPA, WPA 含水結晶の安定性 180	
20 過酸化ポリタンゲステン酸系無機レジスト工藤徹一... 183	
1 過酸化ポリタンゲステン酸 184	4 リソグラフィなどへの応用 187
2 光反応 186	文 献 188
3 レジストとしての特性 186	

21 エレクトロクロミズム	山瀬利博	190
1 酸タイプのポリ酸を用いた固体素子	ロミズム	191
190	文 献	193
2 $K_{0.33}WO_{3.165}$ フィルムのエレクトロク		

POLYOXOMETALATE CHEMISTRY : ABSTRACTS.....	195
--	-----

索 引.....	205
----------	-----

著者紹介 194, 204