

本論文は、「ヘテロポリ化合物の酸性質の分光学的検討」と題し、全4章より構成されている。

第1章は序論であり、固体酸触媒の一般的な特徴と実用触媒としての有用性を解説し、ブレンステッド酸点・ルイス酸点の性質について記した。また本研究の対象であるヘテロポリ化合物の酸性質についてその特徴を以下のように説明した。

ヘテロポリ化合物は分子性金属酸化物クラスターであるヘテロポリアニオンと対カチオンとから構成されている。対カチオンがプロトンであるヘテロポリ酸は強酸性を示し、酸触媒作用を示す。固体ヘテロポリ酸の触媒反応においてはバルク中に極性分子を取り込み、プロトン化複合体を形成する擬液相挙動を示すことが知られている。擬液相挙動はヘテロポリ酸が高活性を示す鍵となる現象であり、ヘテロポリ酸バルク内の状態の解明は反応機構の検討や触媒設計の上で極めて重要である。

一方、ヘテロポリアニオンはその構成金属元素の一部を他の金属元素で置換することが可能であり、しかもその置換金属元素より構成される反応活性点の幾何構造をも自在に制御できるという特性を有する。従って置換金属元素としてアルミニウムを用いた場合にはヘテロポリアニオンにルイス酸性が発現し、しかもこの場合にはアルミニウム導入ゼオライト等では実現が困難な任意の幾何構造を持つアルミニウムサイト(=ルイス酸点)が構築できる。

さらに、分光学的分析法(赤外分光法および核磁気共鳴スペクトル)が固体酸触媒のキャラクタリゼーションに果たす役割について記した上で、これらの手法が酸性質の解明に対して有用であることを示した。また理論化学計算が以上の固体酸触媒作用およびヘテロポリアニオンの研究に有効である理由を記した。

第2章では、ブレンステッド酸であるヘテロポリ酸による酸触媒反応過程においてバルク内プロトンと極性分子との相互作用の結果生ずるプロトン-極性分子複合体の性質を解明することを目的とし、真空排気することで結晶水と水の数を厳密に制御したヘテロポリ酸固体  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  についてその赤外スペクトルを *in situ* 法により測定した結果を記した。さらに、量子化学計算による振動解析に基づき赤外スペクトルの詳細な検証を述べた。

水和水の数が6以上の状態では、水の多量体がプロトン化して存在しており、IRスペクトルに観察される  $3300, 1700\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯をそれぞれ OH伸縮振動と水の変角振動に帰属した。水和水の数が6未満の場合にはブレンステッド酸点の OH伸縮振動が  $3200\text{ cm}^{-1}$  に観察された。この吸収帯はゼオライトのブレンステッド酸点の OH伸縮振動と比較して低波数でかつ鋭く、ヘテロポリ酸の末端酸素とプロトンの間に強い水素結合が存在することが示唆された。

水和水分子数が6の状態では固体結晶  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  が形成され、平面に近い構造を有する  $H_5O_2^+$ 種が存在することで特異的な IR吸収帯が観察されることを明らかにし、それらの詳細な帰属を行った。まずポリ酸水和水物の重水素置換体  $D_3PW_{12}O_{40} \cdot 6D_2O$  を調製し、そのスペクトル変化から  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  において観察された  $3420, 2720, 1780, 1640\text{ cm}^{-1}$  の吸収帯が  $H_5O_2^+$ 種に由来することを導いた。そして過塩素酸等に存在する  $H_5O_2^+$ と比較することで本研究で用いた量子化学計算法の妥当性を検証した上で、 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  中の  $H_5O_2^+$ フラグメントの振動解析を行った。その結果、 $1640\text{ cm}^{-1}$  に観察された吸収帯はプロトン-酸素-水分子の水素間の変角振動に帰属された。リン酸トリブチル中の  $HFeCl_4 \cdot 2H_2O$

に存在する  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  の IR スペクトルとの比較に基づき、3420, 2720, 1780  $\text{cm}^{-1}$  の吸収帯は水の OH 伸縮振動、プロトン-酸素伸縮振動、水の OHO 変角振動がフェルミ共鳴を起こすことで生ずる ABC バンドであると結論した。

また、 $\text{H}_5\text{O}_2^+$  のポテンシャルエネルギーを求めることで、幅広いポテンシャルエネルギー曲線を持つ複数の水素結合が近接して存在していることを明らかにした。そしてこれらの水素結合同士が相互作用を起こすために  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  に由来する振動の吸収帯がブロードになっていると考察した。

第 3 章では幾何構造が規定されたアルミニウムサイトについてその構造とルイス酸性の相関を明らかにするため、12-タングステイ酸アニオン ( $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ ) におけるタングステンの一部をアルミニウムで置換した一連のアルミニウム置換ヘテロポリアニオンについて、そのルイス酸性を実験ならびに理論化学的手法により比較・評価した結果について述べた。

Al 置換ヘテロポリアニオンと相互作用したアセトンについて  $^{13}\text{C}$  NMR を測定し、その化学シフト値に基づいて相対的なルイス酸性強度の比較を行った。アセトニトリル中におけるアセトン (35mM) のカルボニル基が示す  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトは 207.365 ppm に観察されたのに対し、アセトンに対し等量の Al2 置換体が共存した場合には 207.563 ppm と低磁場側に同様なピークが観察された。また Al3 置換体共存下では 207.509 ppm、Al1 置換体の場合にも 207.401 ppm にそれぞれ低磁場シフトしたピークが観察された。Al を含まない 12 タングステイ酸塩が共存していても、このような低磁場シフトは観察されず、アセトンとの間に相互作用が存在しないことが確認された。以上より、ルイス酸性の強さと Al の骨格幾何構造との間には相関があり、ルイス酸性度の序列は Al2 置換体 > Al3 置換体 > Al1 置換体 > SiW であることを明らかにした。

さらに量子化学計算によっても各化合物のルイス酸性度の比較を行った。Al1, 2, 3 置換体上のアルミニウムが持つ Mulliken Charge に基づいてルイス酸性を比較したところ、その序列は Al2 置換体 > Al3 置換体 > Al1 置換体であり、実験的に見積もられた相対的なルイス酸性度の序列と一致していることが判明した。

第 4 章は、全体の総括である。12-タングストリン酸のバルク内ではプレnstedd 酸点のプロトンが水分子と複合体を形成し、固体結晶である  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  中には平面に近い特徴的な構造を持つ  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  が存在している。量子化学計算と併せて  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  の IR スペクトルを詳細に検討し、観察される吸収帯を帰属するに至り、また系中に存在する強い水素結合同士が相互作用していることを述べた。また 12-タングステイ酸の Al 置換体に発現するルイス酸性の強度をアセトンを探プローブ分子とした  $^{13}\text{C}$  NMR の化学シフトにより実験的に見積もり、その序列が Al2 置換体 > Al3 置換体 > Al1 置換体であることを明らかにした。この序列の妥当性は量子化学計算によって求めたアルミニウムの Mulliken Charge の相対的な大小関係により定性的に説明することが可能である。これらの知見は酸触媒反応過程における反応中間体の状態解析や新たな触媒の設計指針の獲得につながり、有用である。本研究は分光的手法によって実験的に求めた結果を計算化学的手法によって理論的に検討することで信頼性の高い考察を行っており、二つの手法を組み合わせる研究方法の有効性を示した。