

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 橋元 正機

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章は序論である。まず、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からなり、対カチオンがプロトンであるヘテロポリ酸はブレンステッド酸触媒として働くこと、極性分子と反応する際には極性分子を触媒バルク内に取り込んでプロトン-極性分子複合体を形成することを記している。次にアニオンの構成金属原子をアルミニウムで置換することで規定された構造をとったルイス酸点を有する触媒となり、Al 骨格幾何構造とルイス酸性の相関を検討しうることが記している。次いで本研究の目的が、分光学的な観測と量子化学計算によって金属酸化物クラスターの酸触媒作用に関する基礎的な知見を獲得することであると記している。

第2章ではプロトン-極性分子複合体と類似した構造を持つ $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12-タングストリン酸のバルク内に水分子を6個含む固体結晶)が示すIRスペクトルの測定を行っている。量子化学計算による振動解析を行い、平面構造を持ったプロトン-水2分子の複合体 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ に由来する特異的にブロードなIR吸収帯が、 OH^+O 結合の伸縮振動の倍音と水分子のOH伸縮振動が起こすフェルミ共鳴に帰属されることを初めて解明している。次いでポテンシャルエネルギー計算により、プロトン-水分子間とヘテロポリアニオン-水分子間に強い水素結合が存在し、いずれも幅広いポテンシャルを有していることが非常にブロードな吸収帯の観察される原因であることを明らかにしている。

第3章では、12-タングストケイ酸アニオン($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$)中のタングステンの一部アルミニウムで置換したヘテロポリアニオンを用いて、アルミニウムの骨格幾何構造とルイス酸性の相関の検討を行っている。各アニオンに配位したアセトンの ^{13}C NMRを測定し、カルボニル基の炭素の化学シフト値に基づく相対的なルイス酸性の比較を行っている。その結果、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、強度の序列はAl2置換体 > Al3置換体 > Al1置換体 > $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ であることを明らかにしている。さらに量子化学計算によってAl1, 2, 3置換体上のアルミニウムが持つMulliken電荷を求め、正電荷の序列がAl2置換体 > Al3置換

体 > Al 1 置換体であることを示し、実験的に見積もられたルイス酸性度の序列を計算的にも確認している。

第4章は、全体の総括である。

本論文では、ヘテロポリ酸と極性分子との触媒反応中間体に類似した構造に対する検討を行い、反応中間体の構造とエネルギー状態に関する知見を示している。そしてルイス酸性を有するAl置換ヘテロポリアニオンを検討することでAl骨格構造と酸強度の関係に対する知見を得ている。以上の知見は触媒の反応性、酸性を考察し新規固体酸触媒の設計に繋げていく上で有用と考えられ、物理化学、触媒化学的に重要である。よって本論文は、博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。