



Title	Studies on Structures and Redox Properties of MixedS Addenda Heteropolyoxometalates
Author(s)	Kawafune, Isao
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3144192
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	川 舟 功 朗
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 13556 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 10 年 2 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	Studies on Structures and Redox Properties of Mixed Addenda Heteropolyoxometalates
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 松林 玄悦 (副査) 教 授 黒沢 英夫 教 授 足立 吟也 教 授 野村 正勝 教 授 村井 真二 教 授 井上 佳久 教 授 池田 功 教 授 馬場 章夫 教 授 田中 稔 教 授 真嶋 哲朗 教 授 坂田 祥光

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、混合配位型ヘテロポリ酸塩について、その構造化学および酸化還元特性に関する研究をまとめたものであり、緒論、本論の第 1 章-第 5 章および結論からなっている。

緒論では、本研究の背景と目的、および本論文の構成について述べている。

第 1 章では、A 型 3 置換ドデカタングストリン酸塩の合成とその分光学的性質について述べている。A 型 3 欠損構造の A-Na₉[PW₉O₃₄] を前駆体に用いて、A 型 3 置換ドデカタングストリン酸塩 (A-[PM₃W₉O₄₀]ⁿ⁻ : M=V, Nb, n=6; M=Mo, n=3) の α -および β -幾何異性体を合成している。分光学的性質から、これらの塩は各異性体の単一種であることを明らかにし、溶媒条件を変えることにより同一の前駆体から α 体と β 体がそれぞれ安定に単離できることを見い出している。

第 2 章では、三種の A 型 β 体の 3 置換ドデカタングストリン酸塩について X 線結晶解析を行い、バナジウム、ニオブあるいはモリブデンの置換原子がそれぞれ A 型の 3 置換位置を占める β -幾何異性体であることを明らかにし、その結晶構造を示している。バナジウム、ニオブあるいはモリブデンの置換金属の違いに基づく各ポリアニオンの構造特性に関する知見を得ている。

第 3 章では、A 型 3 置換ドデカタングストリン酸塩の β 体から α 体への異性化反応を研究し、合成した数種の混合配位種の中で A- β -(NBuⁿ)₄H₂[PV₃W₉O₄₀] が固体状態あるいは溶液中において温和な条件で α 体に異性化することを見い出している。この異性化過程を分光学的に直接観測し、固体状態における異性化について初めてその反応速度を明らかにしている。その結果、異性化にはタングステン原子間の架橋酸素原子のプロトン化が大きく関与することを見い出している。

第 4 章では、トリフェニルホスフィンによる α -(NBuⁿ)₃[PMo₁₂O₄₀] および A- β -(NBuⁿ)₃[PMo₃W₉O₄₀] の酸素原子移動を伴う化学量論的な還元反応の過程を分光学的に追跡し、また、還元種を単離してその性状を明らかにしている。さらに、モリブデン原子間の架橋酸素原子の脱離について新規な知見を得ている。

第 5 章では、前章の酸素原子移動を伴う還元反応の反応速度について検討し、この反応に活性であるモリブデン原

子間の架橋酸素原子の数と反応速度、および活性化パラメータの関係について明らかにしている。

結論では、本研究で得られた成果をまとめ、その意義を述べている。

論文審査の結果の要旨

ヘテロポリ酸塩は、酸性質と酸化力の特性を有し、工業的に酸触媒や酸化触媒として用いられ、また、多段階にわたる可逆な酸化還元能を有する機能性物質でもあって、その構造と物性の関係を系統的に明らかにすることが望まれている。本論文は、いくつかの混合配位型ヘテロポリ酸塩單一種の新たな合成法、いくつかの化合物の結晶構造の解明、さらに、 β 体から α 体への異性化反応ならびに酸素原子移動を伴う還元反応について行われた研究の成果をまとめたもので、その成果を要約すると次のとおりである。

- 1) A型3欠損構造のA-Na₉[PW₉O₃₄]を前駆体に用い、溶媒条件を変えることにより、A型3置換デカタングストリン酸塩(A-[PM₃W₉O₄₀]ⁿ⁻:M=V, Nb, n=6; M=Mo, n=3)の α -および β -幾何異性体が單一種として単離できることを見出している。
- 2) 三種のA型 β 体の3置換デカタングストリン酸塩のX線結晶解析を行い、置換金属原子がA型の3置換位置を占める β -幾何異性体であることを明らかにしている。
- 3) 合成された数種の混合配位種の中でA- β -(NBuⁿ)₄H₂[PV₃W₉O₄₀]が固体状態あるいは溶液中で温和な条件で α 体に異性化することを見出している。さらに、初めて固体状態での β 体- α 体異性化の速度論を明らかにし、反応は1次であり、異性化にはタンクステン原子間の架橋酸素のプロトン化が大きく関与していることを見出している。
- 4) α -(NBuⁿ)₃[PMo₁₂O₄₀]およびA- β -(NBuⁿ)₃[PMo₃W₉O₄₀]のトリフェニルホスフィンによる酸素原子移動を伴う還元反応の過程ならびに単離した還元種の性状を明らかにしている。さらに、モリブデン原子間を頂点共有で架橋する酸素原子の単独の反応性について明らかにしている。
- 5) 上記の酸素原子移動を伴う還元反応は2次反応で進行することを明らかにし、その反応速度は、反応に活性であるモリブデン原子間の架橋酸素原子の数に依存することを明らかにしている。

以上のように、本論文は、ヘテロポリ酸塩の性状を系統的に明らかにする上で有用な混合部位型ヘテロポリ酸塩の α -および β -幾何異性体の簡便な合成法の開発、それらの結晶構造とその性状とともに、それらの化合物の β 体- α 体異性化反応ならびに酸素原子移動を伴う還元反応の解明を示している。これらの成果は、触媒や機能性物質としてのヘテロポリ酸塩の化学の発展のために貢献するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。