OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Dynamics and Reaction of Guest Molecules in Na3PMo12O40 Crystal as Studied by Nuclear Magnetic Resonance
Author(s)	石丸, 臣一
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3072873
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【 10 】

氏名	石丸臣一（いしまるしんいち）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 11019 号
学位授与年月日	平成 5 年 12 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科　無機及び物理化学専攻
学位論文名	Dynamics and Reaction of Guest Molecules in $Na_3PMo_{12}O_{40}$ Crystal as Studied by Nuclear Magnetic Resonance **（核磁気共鳴による $Na_3PMo_{12}O_{40}$ 結晶中のゲスト分子の運動と反応の研究）**
論文審査委員	（主査） 教授　中村　亘男 （副査） 教授　河合　七雄　　教授　松尾　隆祐

論文内容の要旨

12-モリブドリン酸ナトリウム（$Na_3PMo_{12}O_{40}$）の触媒機構を明らかにするために，標記物質の結晶中に吸収されたゲスト分子の運動及び反応を固体NMR法によって研究した。まず，ゲストが水の場合について，^1Hと重水置換したものの^2H，および^{23}Naの線形とスピン格子緩和時間（T_1）の測定によって，触媒機構を知る上で重要な基礎物性である水分子の結晶中での運動と配向を明らかにした。この結果，29水和物や，20水和物といった，水の吸収量の多いときには，室温で，水は非常に運動の自由度の大きい“擬液相状態”にあることがわかった。低温にすると，この擬液相が凍結するのだが，静止した水分子と等方的な回転運動をしている水分子の2種類に別れることがわかった。また，この分子の等方回転は，分子1個1個の回転ではなく，ナトリウムに水が配位してできる水和球の回転であることを明らかにした。一方，これらの試料を真空乾燥すると6水和物になるのだが，この場合には結晶中での束縛が強くなり，室温ではもはや水分子の拡散が起こっておらず，擬液相とはいえない。しかしながら，低温では，むしろ，静止した水分子は観測されなかった。この事は，水分子間の距離が大きくなったために，水同士の水素結合が作れなくなったためであると理解できる。この残った6個の水が結晶中のホストによる束縛の強いサイト，つまりホスト－ゲスト相互作用の強いサイトにある分子であり，このサイトが触媒機構を考える上での活性中心になっていると考えられる。そこで，次に実際の反応を調べるために，12-モリブドリン酸ナトリウムの結晶にメタノールを吸収させ，^1H, ^{13}C, ^{31}Pの広幅およびマジック角回転（MAS）NMRスペクトルの測定を行った。室温では，メタノールの^1Hおよび^{13}Cの化学シフトがバルクのメタノールに比べて，大きく低磁場側にシフトしており，メタノールからホストの12-モリブドリン酸アニオンへの電子の移動が起こっていることがわかった。この試料を200℃に加熱すると，メタノールが反応を起こしてジメチルエーテルが生成することが確認された。このとき，ホストのアニオンはほとんどが還元されていることが確かめられた。さらに，このときに安定な中間体としてメタノールと12-モリブドリン酸イオンとのエステル状態の化学種が観測された。加熱によって，ホストが還元されていることから，この触媒反応は12-モリブドリン酸イオンの強い酸化力によって引き起こされていることを突き止めた。

論文審査の結果の要旨

12-ヘテロポリ酸およびその塩は、その結晶格子中に多量の水分子や有機化合物を取り込むが、最近、これらの物質が有機化学反応に対し高い触媒活性を示すことが明らかになった。石丸臣一君は、代表的な12-ヘテロポリ酸塩である$Na_3PMo_{12}O_{40}$について、この物質にゲストとして取り込まれた水分子に対し^{1}H, ^{2}H, および^{23}Naの固体核磁気共鳴（NMR）の実験研究を行い、水分子の動的挙動とホスト格子における吸着中心の分布に関する詳細な情報を引き出すことに成功した。また、この物質中のメタノールの触媒反応を^{1}H, ^{13}C, ^{31}Pの広幅NMRおよびマジック角回転NMR法を用いて追跡し、メタノールの不均一触媒反応の生成物がジメチルエーテルであること、反応の過程で中間物質としてメタノールがモリブデンに強く結合した一種のエステルが生成することを見いだし、この触媒反応の分子レベルの機構を明らかにした。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。