

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)	氏名	MUH. NUR KHOIRU WIHADI
学位授与の要件	学位規則第4条第1・2項該当		
論 文 題 目			
Synthesis and Characterization of Novel Preyssler-type Polyoxometalates by Migration of Encapsulated Cation and Substitution of Framework Tungsten (内包カチオンの移動と骨格タングステンの置換による新規Preyssler型ポリオキソメタレートの合成と構造解析)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	定金 正洋	印
審査委員	教 授	犬丸 啓	印
審査委員	教 授	片桐 清文	印
審査委員	助 教	後藤 健彦	印
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文（本研究）は、内包カチオンの移動することおよび骨格タングステンを別の金属に置換することによる新しい Preyssler 型ポリオキソメタレート化合物の合成と構造解析に関するものである。Preyssler 型ポリオキソメタレートとは、5 個のリンと 30 個のタングステンからなるアニオン性酸化物分子である。その構造中にナトリウムやカリウムといったアルカリ金属や希土類金属など含む細孔を持つ特徴がある。この分子は、酸触媒、酸化触媒、電子顕微鏡用染色剤、プロトン伝導体材料、磁性材料などとして様々な分野で用いられる機能性材料である。本論文の著者である WIHADI 氏は、これまでにない新規な Preyssler 型ポリオキソメタレートの合成および構造解析に取り組み多くの成果をあげ、本論文としてまとめた。</p> <p>第 1 章では、ポリオキソメタレートの説明および Preyssler 型ポリオキソメタレートの説明に続き、これまでに報告されている Preyssler 型ポリオキソメタレート化合物について分類してまとめた。その後、本研究で取り組む新規 Preyssler 型ポリオキソメタレート化合物の合成設計指針を示した。</p> <p>第 2 章では、分子内の細孔内に Bi カチオンを含んだ Preyssler 型ポリオキソメタレートを水熱合成（水中で 100 度以上の温度をかけた反応）中に生成する微量成分の同定に関する内容である。WIHADI 氏は、この微量成分の赤外分光分析と ^{31}P NMR と質量分析の結果から、この微量成分が Bi カチオンに加えて、Keggin 型リンタングステートである $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ を含んでいることを突き止めた。加えて、Bi カチオンと別途合成した $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ と反応性を詳細に調べ、Bi カチオンと $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ が 1 : 2 で結合した $[\text{Bi}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ と 1 : 1 で結合した $[\text{Bi}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})]^{4-}$ が水溶媒中で生成することを明らかにした。また、$[\text{Bi}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ および $[\text{Bi}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})]^{4-}$ の詳細な構造を、赤外分光分析と ^{31}P NMR と質量分析に加えて単結晶エックス線構造解析で明らかにした。また、これらの生</p>			

成物と Bi を含んだ Preyssler 型ポリオキソメタレートの水熱合成で生成する微量成分と比較することにより、この微量成分が $[\text{Bi}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ のカリウム塩あることを明らかにした。この結果は、査読付き英語雑誌である Euro. J. Inorg. Chem. に掲載された。

第 3 章では、Na カチオンが Preyssler 型ポリオキソメタレートの中心に入った新しい化合物の合成と構造解析に関する内容である。これまでに知られている Preyssler 型化合物は、Na カチオンが分子内の中心からずれた位置に存在するもののみであった。WIHADI 氏は、Na は Preyssler 型ポリオキソメタレートの細孔内の中心位置に存在する構造が最も分子が安定であることを理論計算により求めた過去の文献から、Na カチオンの位置を中心に移動させることが可能ではという仮定を立てて、Na カチオンが中心に入った化合物の合成条件の検討を行った。その結果、目的化合物を高純度で得る合成条件を見出すとともに、詳細な構造解析にも成功した。この結果は、査読付き英語雑誌である Bull. Chem. Soc. Jpn. に掲載された。

第 4 章では、K カチオンが 2 つ分子内に入った Preyssler 型ポリオキソメタレートを簡便に合成する反応条件の検討結果をまとめた。この章の結果の一部は、査読付き英語雑誌である ACS Omega. Jpn. に掲載された。

第 5 章では、Preyssler 型ポリオキソメタレートの分子骨格中の W カチオンの一部を Mo に置換した化合物の合成と構造解析に関する内容である。Preyssler 型ポリオキソメタレートの分子骨格中の W カチオンの 1 つを Mo に置換した化合物はこれまでも報告されているが、2 つ以上 Mo カチオンが入った化合物はこれまでになかった。WIHADI 氏は、2 個以上の Mo が入った化合物の合成に取り組み、合成法の確立と 2 つ以上 Mo が入った化合物の構造解析に成功した。

第 6 章は、本論文の総括である。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（工学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。