

氏 名 水沢 厚志

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大甲第 801 号

学位授与の日付 平成 16 年 9 月 30 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学 位 論 文 題 目 XAFS Investigations of Hydrothermal Processes

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 飯田 厚夫  
教授 河田 洋  
教授 野村 昌治  
助教授 岩住 俊明  
主任研究 松林 信行（産業技術総合研究所）  
員

## 第一章から第三章

水を媒体とした高温高压条件により、さまざまな構造体を作り出すことが可能であると近年明らかになってきた。この方法は水熱合成法と呼ばれる。水熱合成により得られる構造体は、無機物だけで構成されることもあり、無機物と有機物が混ざったハイブリッド骨格のものも多数得られ、また無機物の骨格に有機分子が包摂されたものも見出されている。水熱合成法には多様な機能性構造体を創出するポテンシャルが秘められている。

私は、水熱合成法を用いて有用な新規物質を任意に合成する手法を確立するために、水熱合成のメカニズムの研究を始めた。本研究の対象は、有機カチオン分子のピペラジジ  $C_4H_{12}N_2^{2+}$  がテンプレートとなって、無機構造体  $[MoO_2(H_2AsO_4)(AsO_4)]$  を形作ったと考えられる無色針状結晶を選んだ。その構造は、 $(C_4H_{12}N_2)[MoO_2(H_2AsO_4)(AsO_4)]$  と記述できる。この結晶は、高压容器を用い  $160^\circ C$ 、72時間という条件で得られる。合成開始状態は、3種類の試薬  $MoO_3$ 、 $H_3AsO_4$ 、ピペラジジ ( $C_4H_{10}N_2$ ) を水中で混合しただけのゲル状態である。合成メカニズムを解明するための基礎データの取得方法は、ゲルから結晶が成長する過程を観察することであり、しかもそれがステンレスの高压容器中の反応を *in situ* 観察することであるから、放射光を用いた XAFS が、合成過程観察にもっとも適しているとは私は考え、KEK-PF において XAFS 研究を行った。

$(C_4H_{12}N_2)[MoO_2(H_2AsO_4)(AsO_4)]$  の結晶が水熱過程で合成されるメカニズムは合成スキーム (本文中の Figure 14, P14) にまとめることができた。ここで注目すべき第一の点は、前駆体  $(C_4H_{12}N_2)[MoO_4(H_2AsO_4)_2] \cdot 2H_2O$  が室温においてすでに形成されていることを示し、その構造を具体的に提示した点である。これまで発表されてきた水熱合成の論文では、新規物質が得られたことを報告するのみであり、結晶が形成される理由については、前駆体が形成されるという記述をしている総説があるものの、その前駆体がどの温度でどのような構造になっているかを解明したものはひとつも見受けられなかった。また第二に強調される点は、 $160^\circ C$  の反応において、前駆体から脱水反応が進行することにより結晶が成長すること示唆できた点である。

## 第四章

水熱合成において脱水反応が進行することは熱力学的に安定な方向に向かっていることを、静電理論により考察した。

## 第五章と第六章

水熱合成で得られる構造体が本当に有用なものとなりえるかどうかという点を考察した。とくに酵素との比較において無機構造体が酵素に匹敵するほどの性能を持ちえるかどうかについて、Michaelis-Menten の式と Langmuir の等温吸着式とを比較することにより検討した。原理的には、酵素も水熱合成による構造体も同じ性能を発現すると予想できた。また水熱合成物も酵素と同じく水中で動作することを目標としているので、Marcus 理論を援用し溶液反応の有用性を指摘した。

## 第七章

第一章から三章の成果を基にして、新規構造体を合成することができた。さまざまな結晶が水熱合成により得られることを実験で確かめることができた。

## 論文審査結果の要旨

水熱合成法は各種の新規物質合成の手法として関心を集め、触媒等の開発を目指して多くの試みが行われている。水熱合成法を用いて調製した結晶構造の解析も徐々に進みつつあり、無機化合物で作られた骨格の中に有機分子が取り込まれている構造が確認されている。しかしながら反応がステンレス製の耐圧セル中で行われることもあって合成過程の構造的な研究は未開拓であり、多くの合成が試行錯誤のもとに行われている。セルの工夫と透過性の高い高エネルギーのX線をプローブとする研究も開始されているが、結晶成長速度に関する以上の情報はもたらしていない。

この状況に鑑み、本論文では水熱合成過程における反応プロセスを構造的視点から解明することを目指し、その場観察の手法によりX線分光学的研究を行った。非晶質状態でも構造情報、電子状態情報を与えかつ高温高圧下で実験可能なXAFS (X-ray Absorption Fine Structure、X線吸収微細構造) を主たるプローブとして研究を行った。水熱合成条件下でその場観察XAFS実験を行うための特殊試料セルの開発を行った。併せて目視観測の重要性から石英製の可視的に観測可能なセルの開発も行った。

研究対象として、分子認識触媒の可能性をもつと考えられる、モリブデン、ヒ素系無機構造体骨格中に有機カチオン分子であるピペラジンがテンプレートとして取り込まれた、 $(C_4H_{12}N_2)[MoO_2(H_2AsO_4)(AsO_4)]$ を選択して、水熱合成過程を研究した。合成開始時点での室温および高温(160℃)におけるEXAFSおよびXANESを行い、水熱合成スキームを詳細に検討した。その結果、従来の常識に反し、加熱を開始する前のゲル状態において既に最終生成物と類似した分子構造が出来ていることがXAFS法で確認された。しかし最終生成物に比較して、初期状態では有意に長いMo-O(-As)結合のためにMo周りの八面体構造が歪んでいることが特徴であることが分かった。また、酸化モリブデンの溶解に当たりピペラジンが重要な役割を果たしていることが明らかになった。高温においては、結晶の成長とともにMo八面体の初期歪みが緩和していく様子が観測された。これらの解析から、高温における水熱合成過程は基本的には脱水反応であることを提案し、実際このことをpHの時間変化でも確認した。以上のことは、有機分子を含む系での脱水反応を実験的に追跡できたことを示し、その結果脱水反応がこの物質の水熱合成過程の中心的要素であることがわかった。反応初期に合成される分子構造が最終生成物に近いという本研究での知見に基づき、初期As化合物やピペラジンの比を変化させた系の水熱合成を行い、結晶を得るとともにそのXAFS解析を行い、いずれの系においても反応初期に基本的な構造が作られていることを確認した。さらに、本研究で得られた知見をもとに、有機化合物が無機結晶構造の骨格に含まれるような系の実現可能性について検討を行った。

以上、本論文では、近年注目されている比較的低温での水熱合成過程に着目し、XAFS法によりその場観察を行い、その反応過程を明らかにしたもので、得られた知見は高い水準の研究と認められる。よって審査委員会は全員一致で博士学位論文として適切なものであると判断した。