



Title	觸媒體構造の研究(第3報) : オルト, ピロ, メタ 磷酸の構造に就いて
Author(s)	山口, 成人
Citation	觸媒, 1, 89-92
Issue Date	1946-10
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/22386
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P89-92.pdf



觸媒體構造の研究 (第3報)(*)

オルト, ピロ, メタ 磷酸の構造に就いて

山口 成人

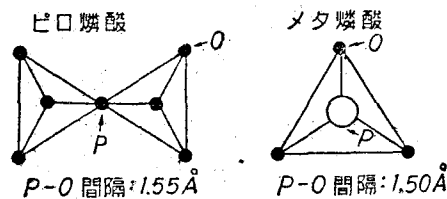
1. 緒 言

オルト磷酸の液態構造は、既に前報告で述べたから、本報告ではこのものに就いては、單にピロ, メタ磷酸との比較をなすに止める。メタ磷酸の構造に對しては、本研究に於ける電子廻折的實驗結果を基にして、量子力學的考察を行つた。これ等の三つの酸の重合異性化觸媒としての差異を「堀内の理論」⁽¹⁾と、ここで得られた構造とを以つて検討した。

2. 電子廻折實驗結果

前報告に於いて、オルト磷酸に對し行つたと全く同様に、ピロ, メタ磷酸の液態乃至非晶状態に對して電子廻折法を使用した。 $s \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)$ の觀測値から、直ちに Radical Distribution 法によつて、ピロ, メタ磷酸の液態中に 2.6 \AA なる原子間隔を見出した。この間隔は水素結合をもつ O—O 間隔である。

更に $I-s$ 曲線法 (前報告参照) を粗く使用することによつて、ピロ, メタ磷酸の基體の幾何學的構造は第32圖であることを知つた。即ちピロ磷酸液態では、Pを中心とせる正四面體が2箇、一つの O を共通して縮合せる基體が水素結合により集合してゐる。又一方メタ磷酸では P を



第 32 圖

中心とせる正三角形型の PO_3 が水素結合により集合してゐる。

3. メタ磷酸構造に對する量子力學的考察

實驗結果に示されるところでは、メタ磷酸に於ける P の配位数は 3 であつて、P は正三角形の中心にある故、3 箇の O は同等である。しかるに水素結合の存在は O⁻ の實在を立證するから。

(*) 觸媒研究所報第 12 號

(1) 堀内壽郎: 觸媒談話會, 第 2 輯, 昭 19. 6. 17.

3 箇の O は何れもイオン化してゐる。従つて、中心の P は P^{3+} である。

p^{3+} が Bond を形成する時には sp^3 , p^3 -Bond のみが可能である。この p^3 -Bond は正三角錐型の分子を與へる故、本研究の實驗と反する (p の化合物 PF_3 は正三角錐型を取るが、 PO_3^{3-} はこの構造型には屬さぬ)。

sp^2 -Bond, 即ち P^{3+} の 1 箇の s -orbital と, 2 箇の p -orbital とで化學結合が起つてゐること, 及び本研究の實驗事實である PO_3^{3-} の正三角形構造を基にして, P^{3+} の表す orbital を計算した。3 箇の軌道函數を

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= a_1 \Psi_s + c_1 \Psi_{p_z} \\ \Psi_2 &= a_2 \Psi_s + b_2 \Psi_{p_y} + c_2 \Psi_{p_x} \\ \Psi_3 &= a_3 \Psi_s + b_3 \Psi_{p_y} + c_3 \Psi_{p_x}\end{aligned}$$

で表す。但し、これ等 3 箇の Ψ -ベクトルは yz -面内にあるとする波動函數 $\Psi_s, \Psi_{p_y}, \Psi_{p_x}$ はそれぞれ s -電子, p -電子の波動函數である。實驗事實によれば, P^{3+} は正三角形の中心にある故、3 箇の Ψ -ベクトルは Ψ_1 が $\theta=0^\circ$, Ψ_2 が $\theta=120^\circ$, Ψ_3 が $\theta=240^\circ$ で等しい。

$$\Psi_1(\theta=0^\circ) = \Psi_2(\theta=120^\circ) = \Psi_3(\theta=240^\circ) \quad (1)$$

但し θ は Ψ を極坐標で表した時の坐標である。

波動函數の Radical Part は, Ψ_s を 1 として

$$\Psi_s = 1, \quad \Psi_{p_y} = \sqrt{3} \sin \theta, \quad \Psi_{p_x} = \sqrt{3} \cos \theta \quad (2)$$

の様に置く、但し極坐標の $\phi=90^\circ$ である。

(1), (2) から

$$a_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} c_1 = a_2 + \frac{3}{2} b_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} c_2 = a_3 - \frac{3}{2} b_3 - \frac{\sqrt{3}}{2} c_3 \quad (3)$$

を得る。

Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 は互に直交条件を満足せねばならないから、

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \Psi_1 \Psi_2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 0$$

上の式から直ちに

$$a_1 a_2 = c_1 c_2 \quad (4)$$

規準化することから

$$a_1^2 + c_1^2 = 1, \quad a_2^2 + b_2^2 + c_2^2 = 1, \quad a_3^2 + b_3^2 + c_3^2 = 1 \quad (5)$$

Ψ_s は球對稱であるから、

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad (6)$$

(3) (4) (5) (6) から $a_1, c_1, a_2, b_2, c_2, a_3, b_3, c_3$ を算出して

觸媒體構造の研究

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\Psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_{ps} \\ \Psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\Psi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\Psi_{py} + \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi_{ps} \\ \Psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}}\Psi_s - \sqrt{\frac{1}{6}}\Psi_{py} - \sqrt{\frac{1}{2}}\Psi_{ps}\end{aligned}$$

を得る。従つて、 Ψ -ベクトルの大きさは 1.99 である。即ち PO_4^{3+} , $P_2O_7^{4+}$ に於ける P の表す Ψ -ベクトル 2 に比して稍々小さい。

以上の計算に於いては、先づ純粹に實驗的根據から P^{3+} は 1 箇の s -電子と 2 箇の p -電子をもつことを知り、又 P^{3+} の Bond は一平面内で、互に 120° をなすことを確認して、 Ψ の量子力學的計算が行はれた。 PO_3^+ に於ける P のもつ Ψ が PO_4^{3+} に於けるそれよりも小さいことから、メタ磷酸に於ける水素結合のエネルギーはオルト、ピロ磷酸に於けるそれ等よりも大きいことを推定した。

4. 重合、異性化觸媒としてのオルト、ピロ、メタ磷酸

堀内の理論に従へば、「觸媒體上の一プロトンが炭化水素の C に近づき、一方、他の C に結合せる H がプロトンを安住せしむべき觸媒體上の場所に近附いてゐる状態から、量子力學的共鳴によつて、そのプロトン及び H が役割を取換へたる状態に移行することによつて、重合異性化は起る」。このメカニズムの一部を果すのは、出来るだけ多くのプロトン授態 (Proton donor) とプロトン受態 (Proton acceptor) とである。次の第 1 表に見られるやうに、この點では H_2SO_4 が最も優つてゐる。(重合異性化へのこれ等の酸のより詳細な接觸機作は堀内所員の補遺に俟つ) メタ磷酸では、それが液體に於いて、稍々強力な一本の水素結合に依つて纖維狀となり、液體表面には O^- のみが現れるならば、最も悪い重合異性化觸媒となるであらう。然し適當な擔體を用ひて

第 1 表

	donor	acceptor
H_2SO_4	2	2
H_3PO_4	3	1
$H_4P_2O_7$	4	2
HPO_3	3	1

(例へば、珪藻土の如き)、水素結合を切つて、擔體面上に薄く擴げる時には、メタ磷酸も觸媒機能を充分發揮し得ることになるであらう。然し、一應は、觸媒體として有能であるためには、授

態と受態との数が同数である事が必要であらう。例へば正磷酸に酸化銅を加へる時、有能觸媒となつたり、アルミナとシリカとを混合して有能觸媒となす操作は、觸媒體表面上の授態と受態との数を同数にせんとする操作と思はれる。

又、授態と受態との間隔と反應物質（例へば炭化水素）に於ける $H-H$ 間隔とが一致する時に觸媒體は有能であると思はれる。云はば、これは鍵と錠との關係である。此の點に就いては、續報に於て觸れる。