

論文の内容の要旨

論文題目 不均一系触媒反応機構および有機ケイ素化合物の反応性に関する理論的研究
(Theoretical Studies on Mechanism of Heterogeneous Catalytic Reactions and Reactivity of Organosilicon Compounds)

氏名 三浦俊子

本論文では、触媒化学および有機ケイ素化合物の反応の分野で得られた実験事実を、クラスターモデルの DFT 計算という理論化学的手法で解析した。反応機構を調べることにより、分子の機能がいかにも生まれるのか、多くの電子状態が関与する多様な化学反応の現象について解明することを目指す。第2～4章は固体触媒を用いる触媒反応について、第5章は有機合成反応について調べた結果である。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を述べる。

第2章では白金表面におけるエチレン水素化の反応機構について調べるため、Pt(111)表面をモデル化した Pt_n クラスターモデルを DFT 法で検討した結果を述べる。遷移金属上に吸着した不飽和炭化水素の挙動について、理論計算でその性質を調べた。予め Pt に吸着している H 原子が 1 原子ずつ C_2H_4 に付加する、2 段階の反応機構が求められた。 C_2H_4 の吸着エネルギーについては $di-\sigma$ 吸着の方が π 吸着よりも有利であるが、水素化反応の活性化エネルギーは $di-\sigma$ 吸着の方が大きくなるという計算結果を得た。

第3章では酸化ニッケル表面におけるギ酸分解の反応機構について調べるため、 $(NiO)_x$ クラスターモデルを DFT 法で検討した結果を述べる。この反応は四つの段階に分けられる—(1) 表面 $HCOO$ の bidentate から monodentate への立体配置の変換, (2) CO 結合を回転軸にした $HCOO$ 回転, (3) $HCOO$ から表面 O 原子への H 原子の移動, (4) CO_2 脱離。これらの反応中のエネルギー変化を調べたところ、反応(3)の H 原子の移動に最もエネルギーを要し、これが反応律速となっていることがわかった。調和振動数も理論計算によって求めたところ、比較的良く実験結果を再現した。

第4章では燃料電池の正極反応である酸素還元反応(oxygen reduction reaction : ORR)の機構について調べるため、小さなクラスターモデルを用いて DFT 法で検討した結果を述べる。白金および窒素置換炭素という性質の異なる2種類の電極触媒について調べた。ORR を(1) $O_2 \rightarrow OOH$, (2) $OOH \rightarrow O + H_2O$, (3) $OOH \rightarrow HOOH$, (4) $O \rightarrow OH$, (5) $OH \rightarrow H_2O$ の五つの反応に分けて、それぞれ平衡電位を算出した。 O_2 還元の標準電極電位 1.23 Vと比較すると、2種類の電極ともに、 OOH と H_2O への還元が、より負電位側で進行し過電圧に寄与すること、また、 OOH から $HOOH$ への還元は、 $O + H_2O$ への還元よりも進行しにくいことがわかった。大まかなモデルではあったが、定性的に電極電位を見積もることができた。

第5章ではシレン(silene)に関する反応を取り扱った。シレンは炭素の不飽和化合物であるア

ルケンよりも反応性が非常に高く、興味深い挙動を示すことから注目されている。最近簡便な合成法が見つかり、反応性を実験的に究明することが可能となったが、不飽和炭化水素との環化反応についての系統的な研究はまだ行われていない。アシルポリシラン類の熱異性化により生成するシレン類の反応性と反応機構を実験的・理論的取り扱いにより解明することを試みた。[2+2]環化反応の一例である pivaloyl-および adamantoyl-tris(trimethylsilyl)silane と diphenylketene の熱反応ではシラシクロブテン(silacyclobutene)が生成するのに対して、mesitoyltris(trimethylsilyl)silane と diphenylketene の反応ではシロキセタン(siloxetane)が生成した。この反応性の違いを理論計算で説明することを試みたが、計算では、どちらの置換基でもシロキセタンの生成が有利となり、置換基の違いを説明することはできなかった。また、[2+4]環化反応で生じる 1-*tert*-butyl-4,5-dimethyl-2-phenyl-2-(trimethylsiloxy)-1-(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-4-ene の熱的挙動を扱った。この化合物の立体配置は *cis*-型と *trans*-型の2種類が存在する。両者が熱異性化した時の生成物の違いを、DFT 計算で反応機構を調べることによって説明した。ラジカル種の遷移状態については、DFT 計算では十分なエネルギー差が得られなかったが、その構造を用いてMP2 (Møller-Plesset second order)法でエネルギー値を再計算したところ、実験結果と一致する結果が得られた。

第6章では、本論文を総括する。