

審査の結果の要旨

氏名 三浦 俊子

本論文は、密度汎関数理論計算 (DFT 計算) による化学反応機構の解明を目的として、「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」と題し、二つの分野について研究した結果をまとめている。第2～4章は固体触媒を用いる触媒反応について、第5章は有機ケイ素化合物の反応について調べた結果であり、全6章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的および論文の構成とその概要が述べられている。

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 クラスタモデル ($n=7, 10$) を DFT 法で検討した結果をまとめている。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結果、予め Pt に吸着している H 原子が 1 原子ずつ C_2H_4 に付加する二段階の反応機構が最も有利な反応経路であることを示している。さらに C_2H_4 の吸着エネルギーの計算結果から、 $di-\sigma$ 配位の方が π 配位よりも安定であると述べている。

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、 $(NiO)_x$ クラスタモデルを DFT 法で検討した結果をまとめている。この反応は四つの段階、(1) 表面 $HC00$ の bidentate から monodentate への吸着状態の変化、(2) CO 結合を回転軸にした $HC00$ 回転、(3) $HC00$ から表面 O 原子への H 原子の移動、(4) CO_2 脱離、から成り立っていることを示している。これらの反応中のエネルギー変化を調べ、反応(3)の H 原子の移動に最もエネルギーを要し、この反応が律速段階であることを示している。調和振動数も DFT 計算によって求めており、比較的良く実験結果を再現したと述べている。

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、小さなクラスタモデルを用いて DFT 法で検討した結果をまとめている。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ている。ORR を (1) $O_2 \rightarrow OO H$, (2) $OO H \rightarrow O + H_2O$, (3) $OO H \rightarrow HOO H$, (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ている。 O_2 還元標準電極電位 1.23 V と比較すると、2 種類の電極ともに、 $OO H$ と H_2O への還元が負電位側で進行し、過電圧に寄与すること、また、 $OO H$ から $HOO H$ への還元は、 $O + H_2O$ への還元よりも進行しにくいことを見出し

ている。これらの計算結果から、簡素化したモデルではあるが、定性的に電極電位を見積もることができることを確認している。

第5章では、シレン (silene) に関する反応を検討している。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高く、興味深い挙動を示すこと、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と述べている。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理論的取り扱いにより解明することを試みている。実験から [2+2] 環化反応の一例である diphenylketene との熱反応は、pivaloyltris(trimethylsilyl)silane と mesitoyltris(trimethylsilyl)silane では生成物が異なることが知られている。この置換基による反応の違いを理論計算で説明することを試みたが、完全に実験結果と一致する計算結果は得られなかったと述べている。本研究で用いたポテンシャルエネルギー面による解析法に限界があり、反応サイトから離れた位置にある置換基の効果は、分子動力的な評価が必要になるだろうと述べている。また、2,3-dimethylbutadiene と benzoyl(*tert*-butyl)-bis(trimethylsilyl)silane の熱反応で生じる [2+4] 環化付加物 1-*tert*-butyl-4,5-dimethyl-2-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)-1-(trimethylsilyl)-1-silacyclohex-4-ene の熱的挙動について調べている。この化合物は *cis* 型と *trans* 型の2種類が存在するが、両者が熱異性化した時の生成物の違いを、DFT 計算で検討し、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と述べている。同じ構造を用いて MP2 (Møller-Plesset second order) 法でエネルギー値を再計算したところ、実験結果を説明できる有意差が得られたと述べている。

第6章では、各章のまとめと本論文の成果を総括している。

本論文は、比較的小さなクラスターモデルを用いた DFT 計算を用いて、不均一系および均一系触媒反応の反応機構を検討し、実験結果との比較検討を行い、このような簡便なモデルでもかなり良く実験結果を再現できることを示し、触媒反応機構の理解更には触媒開発に有用な知見が得られることを示したものである。本研究は、学術的に十分な成果が得られているだけでなく、実際の触媒を開発する場合にも有用な知見が得られることを示しており、化学システム工学的な観点からも十分な寄与が認められる。

よって、本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。