

( 様式 2 )

## 学位論文の概要及び要旨

氏 名 横山真美 印

題 目 密度汎関数法による再利用可能パラジウム触媒の基板の研究

### 学位論文の概要及び要旨

医・農薬などのファインケミカルやその他の化学工業分野における有機合成化学では、均一系有機金属触媒が広く使用されている。しかし、均一系触媒は活性が高いが、使用後に分離が困難であるために、触媒の再利用が難しく、大量の廃棄物になってしまうという問題がある。さらに、白金族元素は少なくとも数百年後には資源が枯渇する可能性が指摘されており、パラジウム(Pd)とロジウム(Rh)にいたっては確認埋蔵量と世界の年間使用量との比から約数百年で枯渇するとの試算がある。それゆえ、触媒のリサイクルが年々重要課題となっている。そこで、触媒である有機金属を基板に固定する新しい不均一系触媒の開発が数多く進められている。

本論文では、均一系触媒と不均一系触媒の利点を兼ね備えた金を基板に用いたパラジウム触媒(SAPd)について第一原理計算を用いて解析を行い、SAPdにおけるピラニア処理やSO<sub>4</sub>グループの役割、リリース&キャッチ機構を有することが出来る金基板を用いたパラジウム触媒の特徴を明らかにした。さらに、比較的高価な金の代替となる安価な基板を提案した。本研究では、広い表面積、機能化の容易さ、ユニークな物理的・化学的性質により注目を集めている2次元物質であるグラフェンや六方晶窒化ホウ素を金基板の代替として提案している。

本論文は、8章からなる。第1章「序論」では、高活性な固体担持型触媒がなぜ社会的要請となっているのか概説し、均一系・不均一系触媒に関する最近の研究動向に触れ、パラジウムクロスカップリングについて述べた。そして、新規固体担持型触媒である硫黄修飾金担持型パラジウム触媒(Sulfur-modified Au-supported Pd : SAPd)について概説し、さらに、SAPdに用いられている構造解析手法について詳しく紹介した。最後に本研究での目的や構成などを述べる。

第2章「第一原理計算」では、本研究の理論的な背景として電子状態計算およびその解析法について述べる。特に密度汎関数理論、平面波基底やPAW法、擬ポテンシャル、などについて概説する。

第3章「金基板上へのSO<sub>4</sub>&Pd吸着の第一原理計算」では、はじめにSAPdの構造解析に用いられた測定法と実験結果について概説する。その結果より第一原理計算を用いて、金表面上のSO<sub>4</sub>吸着、SO<sub>4</sub>吸着金基板上でのPdの安定吸着構造を求める。さらに、吸着エネルギーを算出し、電子状態の変化からピラニア処理後の金基板のメカニズムについて述べ、金の代替基板となりうる担体の条件を提案する。

第4章「グラフェン基板上へのSO<sub>4</sub> & Pd吸着の第一原理計算」では、はじめにナノ粒子の担体として使用されているグラフェンについて概説する。さらに、SAPdの金基板の代替基板としてグラフェンを提案する。第一原理計算を用いて、グラフェン上のSO<sub>4</sub>の安定吸着サイト、さらにグラフェンとSO<sub>4</sub>との相互作用、SO<sub>4</sub>吸着グラフェン上でのPdの安定位置を調査する。さらに、吸着エネルギーを算出し、電子状態からSAPdと同様のパラジウム触媒の基板としてグラフェンを用いることへの可能性を考察する。

第5章「六方晶窒化ホウ素基板上へのSO<sub>4</sub> & Pd吸着の第一原理計算」では、はじめにナノ粒子の担体として使用されている六方晶窒化ホウ素について概説し、SAPdの金基板の代替基板として六方晶窒化ホウ素を提案する。さらに第一原理計算を用いて、六方晶窒化ホウ素上のSO<sub>4</sub>の安定吸着サイト、六方晶窒化ホウ素とSO<sub>4</sub>の相互作用、さらにSO<sub>4</sub>吸着六方晶窒化ホウ素上でのPdの安定位置を調査する。さらに、吸着エネルギーを算出し、電子状態からSAPdと同様のパラジウム触媒の基板として六方晶窒化ホウ素を用いることへの可能性を考察する。

第6章「N置換グラフェン基板上へのSO<sub>4</sub> & Pd吸着の第一原理計算」では、グラフェンや六方晶窒化ホウ素基板で懸念された弱いSO<sub>4</sub>の吸着エネルギーの改善を行うため、N置換グラフェンを提案する。第一原理計算を用いて、N置換グラフェン上のSO<sub>4</sub>の安定サイトさらにN置換グラフェンとSO<sub>4</sub>との相互作用、SO<sub>4</sub>吸着N置換グラフェン上でのPdの安定位置を調査する。さらに、吸着エネルギーを算出し、電子状態から再利用触媒のN置換グラフェン基板への可能性を考察する。

第7章「再利用可能パラジウム触媒の基板について議論」では第3章、第4章、第5章、第6章の結果を考慮し、グラフェンや六方晶窒化ホウ素などの二次元物質を基板に用いてSAPd同等のパラジウム触媒の基板として使用可能かについて議論を行う。

第8章「総括」では、本研究で得られた結果を総括する。