

(様式7)

## 学位論文審査結果の要旨

氏名	横山真美
審査委員	委員長 石井 晃 印 委員 小谷岳生 印 委員 片田直伸 印 委員 有澤光弘 印 委員 印
論文題目	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
審査結果の要旨	<p>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で広く利用されている均一系有機金属触媒は使用後に分離が触媒の再利用が難しく、大量の廃棄物になってしまう。そこで、触媒である有機金属を基板に固定して何回も再利用していこうという不均一系触媒の開発が数多く進められているという状況が本論文の背景にある。</p> <p>最近、硫化した金を基板に用いた硫黄修飾金担持型パラジウム触媒(Sulfur-modified Au-supported Pd : SAPd)が阪大の有澤光弘らによって提案され、実験から鈴木宮浦カップリング反応、Buchwald-Hardwig カップリング反応など産業上重要なカップリング反応について触媒回転数が高い触媒であることが確認されている。しかし、金は非常に高価な貴金属であるため、その値段が製薬産業での応用で大きな障害となっている。その点に着目した本論文では、この 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&amp;キャッチ機構を兼ね備えられる硫黄修飾金基板の特徴を明らかにした上で、高価な金の代替となる安価な基板を密度汎関数法による第一原理計算を用いた理論研究から提案した。</p> <p>そこで、広い表面積、機能化の容易さ、ユニークな物理的・化学的性質で注目を集めている 2 次元物質であり、しかも基板の硫黄修飾に必要なピラニア処理で溶けないグラフェンや六方晶窒化ホウ素を金基板の代替基板として着目した。本論文ではグラフェン、六方晶窒化ホウ素と窒素置換グラフェンについて、SO<sub>4</sub> の安定吸着サイト、それら 2 次元物質と SO<sub>4</sub> との相互作用、SO<sub>4</sub> 吸着 2 次元物質上の Pd の安定位置、吸着エネルギー、電子状態からパラジウム触媒の基板としてグラフェン、六方晶窒化ホウ素と窒素置換グラフェンを用いることが可能であると結論した。計算によると、いずれも SAPd と似た特徴を持つパラジウム触媒になることが示唆されているが、グラフェンと六方晶窒化ホウ素基板は金基板と比べると SO<sub>4</sub> の吸着エネルギーがやや弱い。それに対し、さらに本論文では、グラフェンの 1 個の炭素原子が窒素に置き換わった窒素置換グラフェンは SO<sub>4</sub> の吸着エネルギーも強くて SAPd 類似の触媒基板として期待できるということがあきらかになった。</p> <p>以上、本論文は第一原理計算から新しい触媒基板を提案したもので、博士（工学）の学位論文に値するものとして認められる。</p>