



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on Activation Mechanism of Unreactive Bonds by Metal Cluster Catalysts [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	宮崎, 玲
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14010号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78130
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ray_MIYAZAKI_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 宮崎 玲

主 査 教 授 武次 徹也
審査担当者 副 査 教 授 清水 研一
副 査 教 授 福岡 淳
副 査 教 授 長谷川 淳也

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Activation Mechanism of Unreactive Bonds by Metal Cluster Catalysts

(金属クラスター触媒による不活性結合の活性化機構に関する理論的研究)

C-H 結合に代表される不活性結合の活性化を介した有用化成品合成は、反応のステップ数を低減化でき、高い原子効率を達成すると期待されている。不均一系触媒の一種である担持金属触媒は、金属ナノ粒子が金属酸化物などに担持された構造を持ち、金属と担体の組合せによって様々な触媒活性を示すことが知られている。不活性結合を効率的に活性化する担持金属触媒の設計には反応メカニズムの解析が不可欠であるが、触媒系の複雑性から新規触媒設計の指針を得ることは容易ではない。本論文では、幾つかの典型的な担持金属触媒における触媒反応について、密度汎関数理論に基づく電子状態計算に基づいて反応機構の解析を行い、触媒機構のコンセプトを提示し、新規触媒設計への指針を得ることを目的としている。

第1章では、上述のような研究背景の概説を行った。

第2章では、担持 Pd ナノ粒子触媒によるアニリン合成反応において、スチレンが水素アクセプターとして果たす役割について述べている。DFT 計算により Pd 表面における吸着エネルギーを比較し、スチレンの機能を裏付け、提案されている反応機構の妥当性を示した。

第3章では、シリカ担持白金触媒によるエチレンの完全酸化反応メカニズムについて述べている。モデル反応系における DFT 計算を行い、シリカ担体の効果によってエチレンジオキシド中間体の C-C σ 結合開裂反応の障壁が著しく低下することを見出した。加えて、ホルムアルデヒドから二酸化炭素と水が生成する反応経路の解析も行い、一酸化炭素の酸化過程を律速段階とするエチレンの完全酸化反応経路を提案し、実験結果と比較し妥当な反応機構を示した。

第4章では、OMS-2 担持金ナノ粒子触媒によるピペリドンの C-H 結合活性化機構について述べている。周期境界条件を課したスラブモデルを用いた計算結果から、OMS-2 担体上の金クラスターは担体からの電荷移動により負電荷を帯びることを示した。負電荷を与えた金クラスターモデルを用いてピペリドン分子の C-H 結合活性化機構の解析を行い、負電荷の大きい金クラスターにおいて同反応が有利に進行することを示し、その原因が吸着酸素分子の活性化にあることを提案した。

第5章では、Pd ナノ粒子触媒によるベンゼン環の C-H 結合活性化機構とアセテート配位子の影響に関する研究結果を述べている。OAc 配位子存在下においては C-H 結合と Pd 原子との間に生じた agostic 相互作用により C-H 結合が活性化されることで、活性化障壁が低下するという機構を提示した。

これを要するに、著者は、担持金属触媒が不活性結合を活性化するメカニズムについての新知見を得たものであり、触媒化学における新しい反応機構に関する概念を提示した点において貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。