



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Theoretical Study on Mechanically Stressed Chemical Systems [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	De Chavez, Danjo P.
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第14691号
Issue Date	2021-09-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/83219
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Danjo_DeChavez_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 ダンジョ デ チャベズ

審査担当者	主査	教授	福岡 淳
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	清水 研一
	副査	教授	長谷川 淳也

学 位 論 文 題 名

Theoretical Study on Mechanically Stressed Chemical Systems
(機械的応力下における化学反応系に関する理論的研究)

機械的応力下によって化学反応が促進される現象であるメカノケミストリは長く知られているが、近年になって反応の選択性が変化する実験結果が多く報告され、積極的に反応設計に応用される研究が進展している。他方で、それらの実験結果を理解するための理論・計算化学的研究が必要であるが、機械的応力は多岐にわたるために計算の俎上に乗せるためのモデル化が多様であり、未解明の作用機序が多く残されている。本論文では、汎用の量子化学計算プログラムを利用して機械的応力下における均一・不均一系触媒反応を取り扱うための計算モデル化に取組み、代表的な反応系について作用機序の解明に取り組んだ研究成果をまとめたものである。

第1章は緒言として、メカノケミストリの発展と近年の展開について概説したものである。

第2章では、主に理論的な側面からメカノケミストリを取り扱った先行研究において、機械的応力下の分子系を研究するための主要な計算モデルが総括されている。

第3章では、申請者が使用した計算モデルである Force Modified Potential Energy Surface (FMPES), External Force Explicitly Formalism, Enforced Geometry Optimization について、既存の量子化学ソフトウェアを用いて機械的応力下の分子シミュレーションが可能となる一連のソフトウェアについて説明している。

第4章では、甲殻類に由来するキチンの加水分解反応について、機械的応力下において解重合が脱アセチル化に優先する作用機序についての研究成果をまとめている。FMPES モデルを持ちいてキチンを模した N-アセチルグルコサミンの両端に張力を加えて、グリコシド結合の加水分解と脱アセチル化の活性化エネルギーを計算し、比較した。その結果、グリコシド結合の加水分解のみ活性化エネルギーの減少がみられた。解析の結果、張力によってグリコシド結合の二面角が変化し、六員環の酸素上の非共有電子対がグリコシド結合の σ^* 結合に電子供与し加水分解が促進されることが示され、機械的刺激が電子構造に影響する作用機序を明らかにした。

第5章では、銀拍を添加した反応系に対してボールミルにより機械的応力を加えた際に、生成するシクロプロパンがジアステレオ選択的になる原因について述べている。二層スラブモデルを構築して、銀表面によって挟まれた空間におけるシクロプロパン化反応の反応経路を計算し、E 体を生成する経路の活性化エネルギーが小さいことを示した。解析によって、E 体を生成する経路では大きな構造変化がなく、上下の銀表面による吸着による安定構造を維持しつつ反応が進行しうることを説明している。

第6章では、Fischer-Tropsch 反応で用いられる Ru 表面における CO 解離反応をとりあげ、金属に圧縮や引張を加えたときにおきる反応経路の変化についての研究成果を述べている。その結果、引張によって CO 解離の反応経路が変化すること、サバティエ原理に従わず、吸着エネルギーと活性化エネルギーが同時に減少する反応経路があることを見出し、触媒設計に新しい視点を提示した。

第7章は結言であり、本論文の結果の要諦をまとめると共に、将来的展望を示している。

これを要するに、著者は、機械的応力下における化学反応の反応機構に関する新知見を得たものであり、メカノケミストリの理論構築に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。