

氏 名	しお 塩 田 よし 淑 仁
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2017 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Theoretical Study of C-H Bond Activation by First-Row Transition -Metal Oxide Ions in the Gas Phase (第一周期遷移金属酸化物イオンによる C-H 結合活性化に関する理論的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 藤 本 博 教 授 船 引 卓 三 教 授 田 中 一 義

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、メタンの C-H 結合活性化、とくに金属酸化物イオンによるメタン→メタノール転化反応の機構について量子化学の立場から研究を行ったものであり、序章、本論 7 章および結語からなっている。

序章では、本研究を実施するにいたった背景について述べている。

第 1 章では、メタンが FeO^+ と反応してメタノールと Fe^+ とにいたる反応経路を密度汎関数法を用いて理論的に考察している。最初に水素が酸素側に転位して中間体として HO-Fe-CH_3 が生成する反応経路が、最初にメチル基が酸素側に転位して中間体として H-Fe-OCH_3 が生成する経路よりもエネルギー的に有利であることを示して、これを二段階協奏機構と名付けている。この反応には四重項と六重項のポテンシャルエネルギー面が関与し、二つのポテンシャルエネルギー面が反応の初期と終盤で交差することにより反応が制御されることを明らかにしている。また、軌道相互作用の解析から金属原子とメタン炭素との結合が五配位炭素を生じさせ、その五配位状態がメタンの活性化に重要な働きを示している。

第 2 章では、金属種を拡張して Fe を Mn や Co に置き換え、二段階協奏機構を適用して同様の解析を行っている。その結果、水素引き抜きの遷移状態がメタンの反応性を支配し、中間体から生成物にいたる過程の活性化エネルギーがメタノールへの選択率を支配することを明らかにしている。これらの理論的解析により、なぜ MnO^+ で反応性が高い割にメタノールを生成する割合が低く、逆に CoO^+ で反応性が低い割にメタノールを生成する割合が高くなるかが説明できるとしている。

第 3 章では、鉄の価数とメタン転化反応の関係を調べるために、+4 価、+3 価、+2 価に相当する FeO^{2+} 、 FeO^+ 、 FeO について水素引き抜き反応を考察している。その結果、鉄の +4 価状態で C-H 結合解離の反応障壁が小さく、メタンと反応しやすくなることを明らかにしている。また、水素引き抜き反応の二つの経路についても考察し、 FeO^+ の酸素原子が直接メタンの水素を引き抜く直接引き抜き機構よりも、第 1 章で述べた協奏的機構の方がエネルギー的に有利であり、反応が進行しやすいことを明らかにしている。

第 4 章では、 FeO^+ によるベンゼン→フェノール転化反応について考察している。ベンゼンの直接酸化反応も上述の二段階協奏機構に従って進行することを明らかにし、この場合には、四重項状態のポテンシャルエネルギー面上での反応が支配的であることを示している。この結果から、 FeO^+ による C-H 結合活性化は脂肪族炭化水素だけでなく、芳香族炭化水素においても可能であるとしている。

第 5 章では、 FeO^+ によるメタン→メタノール転化反応におけるスピン反転の可能性について考察している。極限的反応座標 (IRC) に沿って四重項→六重項間のポテンシャルエネルギー差を計算し、ポテンシャルエネルギー面の幾何学的構造を明らかにするとともに、二つのポテンシャルエネルギー面の交差点を求めている。

第 6 章では、相対論的補正のひとつであるスピン→軌道相互作用を上記の計算方法に加えて反応の解析を行い、スピンの反転する可能性を考察している。スピン→軌道相互作用を解析して四重項→六重項状態間の遷移確率を反応座標に沿って見

積り、始状態から反応が進行するときにスピン多重度の変化を伴ってエネルギー的により有利な状態へと遷移する場合には、スピン-軌道相互作用が重要な役割を果たすことを明らかにしている。

第7章では、Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu について低スピン状態と高スピン状態のポテンシャルエネルギーを決定し、C-H 結合解離の活性化エネルギーの比較から前周期遷移金属はメタンを活性化しないが、後周期遷移金属はメタンを活性化することを明らかにしている。さらに、中間体から生成物にいたる反応の遷移状態のポテンシャルエネルギーからメタノールへの転化の選択率を予測し、理論的考察が実験から得られるメタン-メタノール転化反応の転化率、選択率と非常によい一致を示すことを明らかにしている。

結語においては、本研究で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、量子化学的手法を用いて金属酸化物イオンにより触媒されるメタン-メタノール転化反応を理論的に解析し、反応性、反応機構、反応の経路を研究したものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) メタンが FeO^+ と反応してメタノールと Fe^+ とにいたる反応経路を密度汎関数法を用いて理論的に考察し、二つの反応経路を提案して、最初に水素が酸素側に転位することにより開始される反応経路がエネルギー的に有利であることを明らかにした。さらに、 FeO^+ を MnO^+ , CoO^+ , FeO^{2+} , FeO に置き換えて同様の解析を行い、 MnO^+ と FeO^{2+} がメタンと反応しやすいことを明らかにした。

2) FeO^+ によるベンゼン-フェノール転化反応について考察し、ベンゼンの直接酸化反応もメタン-メタノール転化反応に類似した反応経路に沿って進行することを明らかにした。

3) FeO^+ によるメタン-メタノール転化反応の極限的反應座標 (IRC) に沿って四重項-六重項間のポテンシャルエネルギー差を計算し、二つのポテンシャルエネルギー面の交差点を求めて、スピンの反転する可能性をスピン-軌道相互作用の解析により見積った。

4) Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu の酸化物イオンについてもメタン-メタノール転化反応の活性化エネルギーを理論計算により求め、Mn, Fe などの酸化物イオンはメタンを活性化するが、Sc, Ti, V, Cr の酸化物イオンはメタンを活性化しないことを明らかにした。

以上、要するに本論文は、金属酸化物イオンによる C-H 結合活性化の機構を理論的に考察し、メタン-メタノール転化反応の転化率と選択率を制御する要因を解明したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。