

学位論文審査結果の要旨
(課程博士用)

氏名 (学籍番号)	片山 裕美 (1531002)		
学位論文 題目	金属カルシウム触媒法による脱ハロゲン化反応とその触媒活性の評価		
主査	職・氏名 教授・三苦 好治	副査	職・氏名 教授・原田 浩幸
副査	職・氏名 教授・ 呉 漢生	副査	職・氏名 准教授・青柳 充
審査結果の要旨 (1000字以内)			
<p>本研究の目的は、難分解性、高蓄積性、及び長距離移動性を有し、地球規模での環境汚染が懸念される残留性有機汚染物質 (POPs) の無害化処理について、溶液中の原子状水素量のリアルタイムな評価法を確立し、金属カルシウム (Ca) と貴金属触媒を組み合わせた金属Ca触媒法による高効率な脱ハロゲン化特性の機構解明に役立てることにある。</p> <p>本論文は5章からなる。第1章は、POPsによる環境汚染の経緯、処理技術の原理、及びそれらの課題等をまとめた。第2章は、貴金属触媒 (Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C) の物性値をまとめた。走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) による担体上の貴金属分散状態の観察、さらに、Ca共存あるいは非共存下での触媒のX線回折 (XRD) 及びX線光電子分光 (XPS) 分析から、共存下の貴金属表面が還元状態であることを明らかにした。第3章は、POPsのモデル化合物としてハロゲン化ベンゼン類を選定し、脱ハロゲン化効率を求めた。加えて、中間体の同定によって反応経路を特定し、ハロゲン多置換体では電子的要因に支配された脱ハロゲン化反応が進行し、低置換体への誘導が進むにつれて接触水素化反応が優先する事実を明らかにした。第4章では、有機溶媒中の分散粒子のゼータ (ζ) 電位が固相表面の荷電状態をリアルタイムで反映することに注目し、原子状水素が貴金属触媒表面に吸着する前後のζ電位差を脱ハロゲン化能に関係づけ、Ca濃度が増すにつれて各貴金属触媒のζ電位が正電位シフトすることを見出した (Pd/C: -0.5 mVから+11.0 mV, Rh/C: -5.9 mVから+21.0 mV等)。このとき、担体である活性炭のみでは帯電しないことから、原子状水素が貴金属の空軌道に配位したことによりζ電位がプラス性を帯びたと考えた。さらに、クロロベンゼンの脱塩素化効率とζ電位変化との間に高い整合性も確認でき、金属Ca上で生じた原子状水素が触媒上に移動し、本反応に利用された機構が強く示唆された。第5章は総括である。</p> <p>以上の通り本研究は、有機溶媒中でのζ電位と貴金属触媒上の原子状水素の吸着量を関連づけ、さらに、その電位と脱ハロゲン化効率に強い関係性があることを世界で初めて明らかにした。これらの知見は、開発触媒の反応性の予想等に多大な貢献が期待できる。よって、本論文は博士 (生命システム科学) の学位に値すると認められる。</p>			