

氏名・本籍	片山 裕美 (静岡県)
学位の種類	博士 (生命システム科学)
学位記番号	博甲 第42号
学位授与の日付	平成30年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 (課程博士)
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
学位論文審査委員	主査 教授 三苦 好治 副査 教授 原田 浩幸 教授 呉 漢生 准教授 青柳 充

## 学位論文の要旨

残留性有機汚染物質 (POPs) 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物質であるため、ストックホルム条約において早急に無害化すべき化学物質に指定された。これまでは、高い無害化効率を達成することに主眼が置かれ、そのため過剰なエネルギー投入下で無害化処理が検討されていた。しかしながら、近年、グリーンケミストリー的な考えから、処理効率を維持しつつ、可能な限り投入エネルギー量を最小化することが望まれている。そのコンセプトを満足する分解方法の一つとして、触媒を用いた接触水素化法に注目が集まっているものの、系外から過剰の水素ガスの供給が必要であることや水素ガスを触媒に解離吸着させるためには比較的高温・高圧条件を必要とするなどの解決されるべき課題がある。このようななか、申請者らは、金属カルシウム (Ca)、貴金属触媒、及びアルコールを組み合わせた「金属 Ca 触媒法」を開発した。通常の接触水素化法では固相 (焼却飛灰や土壌など) 中の POPs 分解は困難であったが、本手法では、常温微加圧下、POPs (例えば、塩素化ダイオキシン類やポリ塩素化ビフェニル類など) を 99% 以上の高効率で分解することに成功した。さらに、塩素化アニソール類の脱塩素化反応において、既存の接触水素化法よりも 1/50 から 1/5 程度の極低圧力 (0.02 MPa) の水素存在下で脱塩素化反応が 96% 以上で進行することが明らかとなった。以上のように、通常の接触水素化法に比較して極めて温和な条件下で脱塩素化が可能である金属 Ca 触媒法には、特有の反応機構があると考え、以下に挙げた各章の研究内容に取り組んだところ、Ca 上から触媒上への原子状水素の特異な移動過程が、温和な条件下で反応を進行させる理由であることが示唆された。

第一章は、緒言とした。本研究の背景となる POPs の基本的性質及び社会的背景をまとめた。さらに、既存の脱塩素化技術の原理とその課題を総論的にまとめ、当該技術との比較を行った。

また、これまでに明らかとなった当該技術の分解メカニズムの一部についてまとめた。

第二章は、触媒の物性評価について述べた。粒度分布測定、走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS)、X 線回折 (XRD)、及び X 線光電子分光 (XPS) を用いて、4 種の貴金属触媒 (Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C) の粒度と表面状態に関する初期物性をまとめた。XRD および XPS については、カルシウム共存貴金属触媒についても分析を行い、カルシウム添加前後の貴金属の化学状態について比較を行った。

第三章は、金属カルシウム触媒法による脱ハロゲン化反応について述べた。基質は、ヘキサブromベンゼンまたはヘキサクロロベンゼンを用いた。まず、ヘキサブromベンゼンの脱臭素化反応に関して、生成されたベンゼン誘導体を出発原料として、それぞれの脱臭素化反応経路や変化率について考察した。次いで、ヘキサブromベンゼン (HBB) の脱臭素化経路を求め、ヘキサクロロベンゼンの脱塩素化反応との反応性の比較結果について述べた。HBB の炭素-臭素結合の切断は、臭素多置換体から臭素低置換体に至るまで、電子的要因が支配しているのに対し、HCB の炭素-塩素結合の切断は、塩素多置換体で強く電子的要因に支配され、塩素低置換体へと脱塩素化反応が進むにつれて、立体的要因に支配される傾向がみられた。

第四章は、ゼータ電位測定による触媒上原子状水素の評価と脱塩素化反応との関連について述べた。原子状水素が触媒上貴金属の空軌道に配位すると、原子状水素がもつ電子が軌道上に広がるため、原子状水素が吸着した触媒表面は正電位を帯びると推測した。まず、その仮説に基づき、有機溶媒中でのゼータ電位測定法を確立した。次いで、各種反応剤の単独あるいはすべての組み合わせでゼータ電位を測定し、その Ca 濃度依存性について検討した。その結果、Pd/C の場合、Ca 非共存下では 0 mV であったが、Ca 濃度が増加するに従い、明らかに正電位側へのシフト (10.96 mV) が確認された。さらに、Rh/C、Pt/C、Ru/C に関しても同様の検討を行ったところ、それぞれ 21.00 mV、14.72 mV、0.64 mV にシフトした。このように開放系かつ極めて少量の水素分子の利用の下で貴金属種によって電位シフトの傾向が異なることから、原子状水素と貴金属種の親和性の差異がゼータ電位に影響を与えたことが示唆された。最後に、クロロベンゼンの分解効率と触媒のゼータ電位及び触媒表面評価の関係について述べた。脱塩素化反応の効率とゼータ電位の比較を行い、さらに表面物性の点からも比較した。Pd/C の場合、電位が正電位側へシフトすると脱塩素化反応効率が向上し、0.5 mmol 以上の Ca 共存下で約 40% となった。加えて、反応時間が 2 時間以上になると、カップリング体の生成が多くなる傾向がみられた。これは、水素化によって原子状水素が消費されたことにより、触媒上の原子状水素濃度が低下したため、カップリング体反応が優先的に進行したと考えられる。

第五章は、総括である。本研究で得られた結果について考察を行うとともに、今後の展望について述べた。

本研究は、金属 Ca、貴金属触媒、及びアルコールを組み合わせで電子移動還元法と接触水素化法の長所を兼ね備えた金属 Ca 触媒法の反応機構の解明について検討を行った。有機溶液中では初となる、ゼータ電位測定を用いた触媒上原子状水素の評価が可能であることを明らかにし、脱塩素化能と原子状水素吸着量を関連付けることに成功した。この成果は、水素社会に向けた新規水素活用技術への展開や有機化学合成分野における生成物の新規選択的合成方法の開発への応用が期待できる。