

論文審査の結果の要旨

氏名 長谷川慎吾

本論文は、全5章で構成されている。第1章での研究の背景と目的に続いて、第2章では、ポリビニルピロリドン (PVP) で保護された Au_{24} クラスタ (Au₂₄:PVP) の原子精度合成と構造解析、および触媒的アルコール酸化の反応機構について論じている。第3章では、共還元法による $\text{Au}_{23}\text{Pd}_1$:PVP の選択合成と構造解析、およびアルコール酸化触媒活性に対する Pd 単原子ドーピング効果について述べている。第4章では、サイズ変換反応による Au_{38} :PVP の合成と幾何構造、触媒的アルコール酸化におけるサイズ効果について論じている。第5章では、総括と展望について述べている。

第1章では、研究の背景と目的を述べている。金属クラスターは、特殊な原子配列と離散的な電子構造に起因してバルクやナノ粒子には見られない新奇な物性を示すことが知られている。例えば、PVP によって保護された金クラスター (Au:PVP) は、平均粒径が約 2 nm 以下の領域においてサイズ特異的な空気酸化触媒活性を示す。Au:PVP は、表面の一部が露出した状態で水中に安定に分散できることから、金クラスターのサイズ特異的な触媒機能の発現機構を解明するための理想的な系である。しかし従来の Au:PVP では、金クラスターの構成原子数に分布があり、原子配列が決定された例はなく、原子・分子レベルでの触媒機構の解明は達成されていない。そこで本研究では、金属クラスターの形成過程の速度論的制御法と、高分解能電子顕微鏡観察と理論計算を組み合わせた構造解析法を開発し、金属ナノ触媒に関する未踏の課題に取り組んだ。

第2章では、報告例のない魔法数クラスター Au_{24} :PVP の合成・幾何構造・酸化触媒作用について述べている。マイクロミキサーによる金前駆体と還元剤の均一混合と大過剰の PVP による金クラスターの成長抑制によって、 Au_{24} :PVP が選択的に形成することを、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析によって明らかにした。高分解能透過電子顕微鏡 (TEM) による動画解析・密度汎関数法 (DFT) 計算・マルチスライス法による TEM 像のシミュレーションを組み合わせた構造解析によって、 Au_{24} クラスタが多様かつ動的な構

造を持つことを見出した。さらに、触媒的アルコール酸化反応の速度定数に対する置換基効果と速度論的同位体効果から、基質の α 炭素から Au_{24} へのヒドリド脱離が律速段階であることを明らかにした。

第3章では、共還元法によって $\text{Au}_{24}:\text{PVP}$ に対する Pd 単原子ドーブを達成し、 $\text{Au}_{23}\text{Pd}_1:\text{PVP}$ を得た。Pd-K 吸収端広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析・吸着一酸化炭素の赤外分光による表面構造解析・DFT 計算を駆使して、ドーブされた Pd 原子が金クラスター表面に露出していることを明らかにした。さらに、アルコール酸化に対する $\text{Au}_{23}\text{Pd}_1:\text{PVP}$ の触媒性能を評価し、Pd 単原子ドーブによって触媒活性が大きく向上すること、及びヒドリド脱離が律速段階となっていることを見出した。活性向上の起源として、表面に露出した Pd が活性点となってヒドリド脱離過程が促進されることを提案した。

第4章では、塩基性水溶液中において $\text{Au}_{34}:\text{PVP}$ と $\text{Au}_{43}:\text{PVP}$ 間で金原子が自発的に交換される反応を見出し、新しい魔法数クラスター $\text{Au}_{38}:\text{PVP}$ の選択合成を達成した。TEM 観察と理論計算による構造解析によって、 Au_{38} の構造が不均一かつ動的であることを示した。さらに、 $\text{Au}_{38}:\text{PVP}$ が $\text{Au}_{24}:\text{PVP}$ よりも高いアルコール酸化触媒活性を示し、ヒドリド脱離が律速となっていることを速度論解析によって示した。DFT 計算によって Au_{38} が Au_{24} よりも高いヒドリド受容能を示すことを見出し、サイズ効果の起源として、サイズ増加に伴うヒドリド脱離の促進であると提案した。

第5章では、第2-4章の総括と、ポリマー保護金属クラスターのサイズ・組成制御、構造解析、そして機能性の向上について展望が述べられている。

以上のように、本論文では直鎖型ポリマーを保護剤とする金クラスターの原子精度合成技術を開発し、前例のない3種の魔法数クラスターを得た。さらに、先端計測技術と理論計算を駆使して魔法数クラスターの幾何構造を解明し、アルコール酸化触媒作用について反応機構・単原子ドーブ効果・サイズ効果を明らかにした。以上の成果は、合成・構造解析・触媒性能評価のいずれの観点からも独創性が高く、ナノ触媒の学術研究に対する進展に大きく寄与するものである。なお、第2章は佃達哉博士、原野幸治博士、高野慎二郎博士との共同研究、第3、4章は佃達哉博士、原野幸治博士、高野慎二郎博士、増田晋也博士との共同研究であるが、いずれの内容も学位申請者が主体となって行なった研究であり、その寄与は十分であると考えられる。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できるものと認める。