

# 論文審査の結果の要旨

氏名 村松 悟

本論文は全 6 章からなり、第 1 章では研究の背景と目的、第 2 章では金原子負イオン ( $\text{Au}^-$ ) とヨウ化メチル ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) の気相反応、第 3 章では銅および銀原子負イオン ( $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Ag}^-$ ) と  $\text{CH}_3\text{I}$  の気相反応、第 4 章では固体ネオンマトリックス中における中性金原子 ( $\text{Au}$ ) と  $\text{CH}_3\text{I}$  の反応、第 5 章では金クラスター負イオン ( $\text{Au}_n^-$ ;  $n=2-4$ ) と  $\text{CH}_3\text{I}$  の気相反応、第 6 章では総括と展望について、それぞれ述べている。

第 1 章では、研究の背景と目的を述べている。 $\text{Au}$  ナノ粒子・クラスターはバルク状態の金とは対照的に酸化反応に対する触媒活性を示すことが知られている。高分子で保護された負に帯電した  $\text{Au}$  クラスターがアルコール類の空気酸化反応の触媒として働くことは、気相中に孤立した  $\text{Au}$  クラスター負イオンが酸素分子を電子移動によって活性化できることと良い相関にある。この相関は、モデル触媒の化学的な性質を理解することで、金属クラスター触媒を基礎学理に基づいて合理的に開発できることを示している。本研究では、化学合成において重要な炭素-炭素結合形成反応の鍵過程である炭素-ハロゲン結合の活性化に対して貨幣金属原子・クラスターが触媒として機能するかを、気相中・固体希ガスマトリックス中における  $\text{CH}_3\text{I}$  との反応を通じて明らかにすることを目指している。

第 2 章では、気相中に孤立した  $\text{Au}^-$  と  $\text{CH}_3\text{I}$  の反応について述べている。質量分析法、負イオン光電子分光法、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって、 $\text{CH}_3\text{I}$  が  $\text{Au}^-$  に対して酸化的に付加することで  $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]^-$  を形成することを見出した。酸化的付加体  $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]^-$  が  $\text{Au}^-$  による  $\text{CH}_3\text{I}$  への  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応と脱離した  $\text{I}^-$  の回り込みからなる機構で生成することを、Global reaction route mapping (GRRM) 反応経路探索計算によって明らかにした。嵩高い *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$  との反応が立体効果によって抑制されることから、上記の反応機構の妥当性を実証した。さらに、 $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]^-$  がもう一分子の  $\text{CH}_3\text{I}$  の酸化的付加を受け、炭素-炭素カップリング反応によって  $\text{C}_2\text{H}_6$  を生成する可能性を提案した。

第 3 章では、全ての貨幣金属負イオンに対して  $\text{CH}_3\text{I}$  が酸化的に付加すること

を明らかにしている。また、酸化的付加体 $[\text{CH}_3\text{-M-I}]^-$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) が同様の構造を持つグリニャール試薬 $[\text{CH}_3\text{-Mg-I}]$ よりも高い安定性を示すことを、生成熱に基づいて議論している。さらに、 $[\text{CH}_3\text{-M-I}]^-$ ではグリニャール試薬同様に $\text{CH}_3$ 基が負電荷を帯びていることから、アルキル化試薬としての可能性を提案した。

第4章では、固体ネオンマトリックス中での中性 $\text{Au}$ と $\text{CH}_3\text{I}$ の反応について述べている。赤外吸収分光およびDFT計算によって中性酸化的付加体 $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]$ が生成することを明らかにした。電子基底状態の $\text{Au}$ に対する酸化的付加経路の計算結果から、実際の反応における励起状態の $\text{Au}$ 原子の寄与を議論している。また、炭素-炭素カップリング反応の中間体に対応する $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ を検出・同定し、これに可視光を照射することでカップリング反応を誘起して $\text{C}_2\text{H}_6$ が生成することを見出した。

第5章では、金クラスター負イオン $\text{Au}_n^-$  ( $n = 2\text{--}4$ ) と $\text{CH}_3\text{I}$ の気相反応について述べている。質量分析および速度論解析に基づき、 $\text{Au}_2^-$ が他のサイズの $\text{Au}_n^-$ よりも高い反応性を示すことを明らかにした。また、 $\text{Au}_2^-$ は $\text{CH}_3\text{I}$ の $\text{I}$ 側からの攻撃によって障壁なくメチルラジカル $\text{CH}_3$ を生成すること(ヨウ素引き抜き反応)をポテンシャルエネルギー曲面の形状から議論し、立体的な効果に起因してこの反応が酸化的付加よりも有利に進行するものと結論している。

第6章では、第2-5章の総括と、貨幣金属原子・クラスター触媒の開発や貨幣金属クラスターの反応性の統一的な理解を目指した展望が述べられている。

以上のように、本論文では貨幣金属原子・クラスターが $\text{CH}_3\text{I}$ の $\text{C-I}$ を活性化する潜在能力を有することを明らかにした。特に電荷状態やクラスターサイズなどの構造因子に応じて、炭素-炭素結合形成反応や活性ラジカル生成を促進することを見出し、金属原子・クラスター触媒の開発における設計指針の構築に対して貢献が認められる。なお、第2,3,5章は佃達哉博士、小安喜一郎博士との共同研究、第4章は佃達哉博士、Mingfei Zhou 博士、Mohua Chen 博士、Xuan Wu 氏との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって進めた研究であり、その寄与は十分であると判断される。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。