

LABORATORY OF CATALYTIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Toward an atomic-level understanding of size-specific properties of protected and stabilized gold clusters”

Metal clusters are highly promising as a new class of building units for functional materials because of their novel and size-dependent properties. This account surveys recent investigations of gold clusters focusing on our effort toward an atomic-level understanding and control of their size-specific properties.

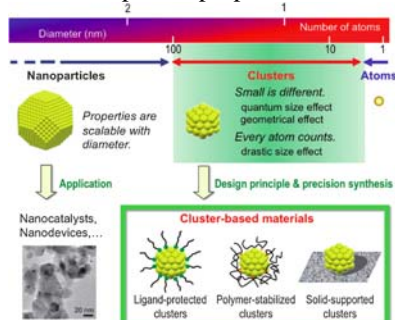


Fig. 1 Concept for the development of cluster-based materials. 2.-1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 151–168 (2012).

(2) “A new binding motif of sterically demanding thiolates on a gold cluster”

A gold cluster, $\text{Au}_{41}(\text{S-Eind})_{12}$, was synthesized by ligating bulky arenethiol, Eind-SH, to preformed Au clusters. Extended X-ray absorption fine structure, X-ray photoelectron spectroscopy, and the fragmentation pattern in the mass spectrometry analysis indicated that formation of gold–thiolate oligomers at the interface was suppressed, in sharp contrast to conventional thiolate-protected Au clusters.

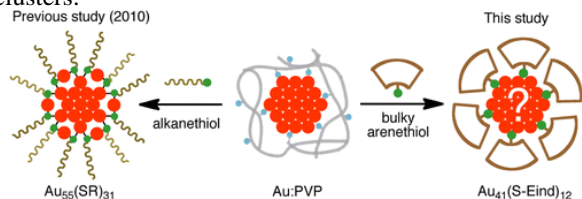


Fig. 2 Scheme for synthesis of Au clusters protected by bulky arenethiol. 1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14295–14297 (2012).

(3) “Enhancement in aerobic alcohol oxidation catalysis of Au_{25} clusters by single Pd atom doping”

Au_{25} and $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}$ clusters on multiwalled carbon nanotubes were developed via adsorption of $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ and $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$, respectively, on the nanotubes, followed by calcination. Comparison of

their catalysis for the aerobic oxidation of benzyl alcohol showed that single Pd atom doping significantly improved the catalytic performance of Au_{25} for the first time.

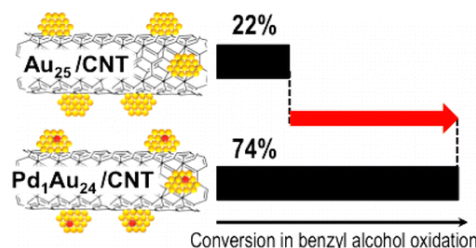


Fig. 3 Comparison of $\text{Au}_{25}/\text{CNT}$ and $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}/\text{CNT}$ catalysis for conversion in aerobic oxidation of benzyl alcohol. 1.(1)-2) *ACS Catal.*, **2**, 1519–1523 (2012).

(4) “Selective synthesis of organogold magic clusters $\text{Au}_{54}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{26}$ ”

Organogold clusters $\text{Au}_{54}(\text{C}_2\text{Ph})_{26}$ were selectively synthesized by reacting polymer-stabilized Au clusters (1.2 ± 0.2 nm) with excess phenylacetylene in chloroform.

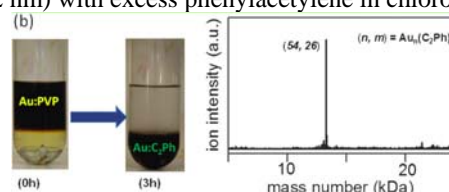


Fig. 4 Photographs of the phase transfer reaction and negative-ion MALDI mass spectra of $\text{Au}_{54}(\text{C}_2\text{Ph})_{26}$ prepared using chloroform. 1.(1)-3) *Chem. Commun.*, **48**, 6085–6087 (2012).

(5) “Stabilized gold clusters: from isolation toward controlled synthesis”

Bare metal clusters with fewer than ~ 100 atoms exhibit intrinsically unique and size-specific properties, making them promising functional units or building blocks for novel materials. Here, we summarize the current state of the art of isolation of gold clusters stabilized in various environments and surveys ongoing efforts to precisely control the structural parameters with atomic level accuracy.

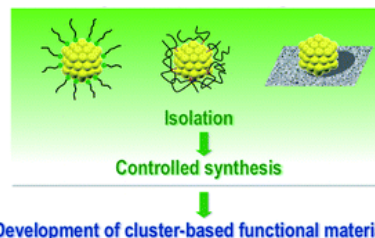


Fig. 5 Precision synthesis of stabilized gold clusters. 2.-2) *Nanoscale*, **4**, 4027–4037 (2012).

研究ハイライト

(1) 金クラスターのサイズ特異性の原子レベルでの理解に向けて

金属クラスターは、サイズ特異的な性質を示すことから、新規機能材料の構成単位としての適用が期待されている。金クラスターの原子精度でのサイズ選択的合成法の開発と諸物性の解明に向けたこれまでの取り組みを紹介する。

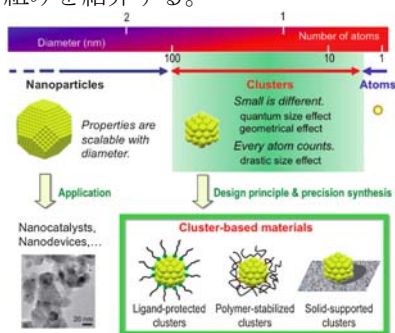


図1 金属クラスターを基盤とする新規物質の開発コンセプト

2.-1) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 151–168 (2012).

(2) かさ高いチオールによって保護された金クラスターの合成：新しい界面の形成

かさ高いアレンチオールで保護された金クラスター ($\text{Au}_{41}(\text{S-Eind})_{12}$) を合成した。X線吸収およびX線光電子スペクトル、ならびに質量スペクトルの解離物の生成分布から、これまでに観測されてきた金-チオールオリゴマーの形成が抑制されることが示唆された。

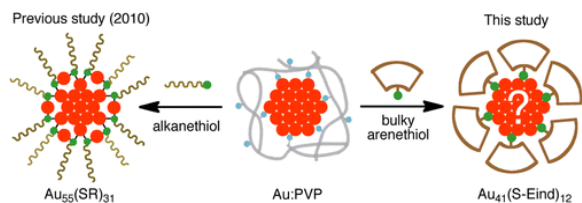


図2 かさ高いチオールで保護された Au:S-Eind クラスターの合成スキーム

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14295–14297 (2012).

(3) Pd 単原子ドーブによる Au_{25} クラスター触媒のアルコール空気酸化活性の向上

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ および $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ を多層カーボンナノチューブ (CNT) 上で焼成することで、 Au_{25} および $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}$ を担持した。この2種類を比較して、 Au_{25} クラスター触媒のベンジルアルコールの空気酸化における触媒活性が、Pd 単原子ドーブによって劇的に向上することを見いだした。

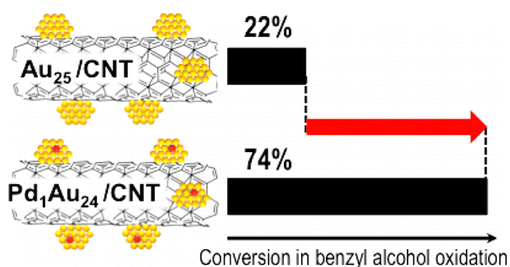


図3 ベンジルアルコールの空気酸化に対する $\text{Au}_{25}/\text{CNT}$ および $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}/\text{CNT}$ 触媒活性の比較
1.(1)-2) *ACS Catal.*, **2**, 1519–1523 (2012).

(4) アルキン保護金クラスター $\text{Au}_{54}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{26}$ の選択的合成

高分子保護 Au クラスターとフェニルアセチレンの反応を用いて、 $\text{Au}_{54}(\text{C}_2\text{Ph})_{26}$ 有機金属クラスター (1.2 ± 0.2 nm) を選択的に合成した。

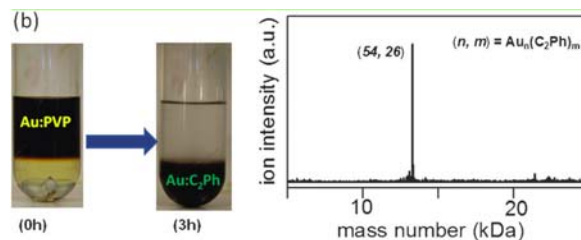


図4 $\text{Au}_{54}(\text{C}_2\text{Ph})_{26}$ の水-クロロホルム相間移動反応の様子と負イオン MALDI 質量スペクトル
1.(1)-3) *Chem. Commun.*, **48**, 6085–6087 (2012).

(5) 金クラスター：単離から合成制御へ

100 個以下の原子からなる金属クラスターは、サイズ特異的な性質を示すことから、次世代の新規材料の機能単位として期待されている。本総説では、様々な方法で安定化された金クラスターの単離・評価技術の現状と、構造因子を原子精度で制御する方法の開発に向けた取り組みを紹介する。

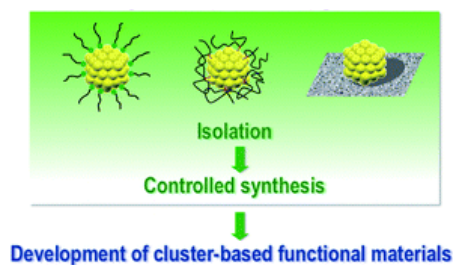


図5 金クラスターの単離から精密合成に向けて
2.-2) *Nanoscale*, **4**, 4027–4037 (2012).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) J. Nishigaki, R. Tsunoyama, H. Tsunoyama, N. Ichikuni, S. Yamazoe, Y. Negishi, M. Itoh, T. Matsuo, K. Tamao, T. Tsukuda, "A new binding motif of sterically demanding thiolates on a gold cluster", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14295–14297 (2012).
- 2) S. Xie, H. Tsunoyama, W. Kurashige, Y. Negishi, T. Tsukuda, "Enhancement in aerobic alcohol oxidation catalysis of Au₂₅ clusters by single Pd atom doping", *ACS Catal.*, **2**, 1519–1523 (2012).
- 3) P. Maity, T. Wakabayashi, N. Ichikuni, H. Tsunoyama, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, "Selective synthesis of organogold magic clusters Au₅₄(C≡CPh)₂₆", *Chem. Commun.*, **48**, 6085–6087 (2012).
- 4) M. Jakir Hossain, H. Tsunoyama, M. Yamauchi, N. Ichikuni, T. Tsukuda, "High-yield synthesis of PVP-stabilized small Pt clusters by microfluidic method", *Catal. Today*, **183**, 101–107 (2012).
- 5) M. Sakamoto, D. Tanaka, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, Y. Minagawa, Y. Majima, T. Teranishi, "Platonic hexahedron composed of six organic faces with an inscribed Au cluster", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 816–819 (2012).
- 6) Y. Negishi, C. Sakamoto, T. Ohyama, T. Tsukuda, "Synthesis and the origin of the stability of thiolate-protected Au₁₃₀ and Au₁₈₇ clusters", *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 1624–1628 (2012).
- 7) Y. Han, D.S. He, Y. Liu, S. Xie, T. Tsukuda, Z. Li, "Size and shape of nanoclusters: Single-shot imaging approach", *Small*, **8**, 2361–2364 (2012).
- 8) S. E. Huber, C. Warakulwit, J. Limtrakul, T. Tsukuda, M. Probst, "Thermal stabilization of thin gold nanowires by surfactant-coating: a molecular dynamic study", *Nanoscale*, **4**, 585–590 (2012).
- 9) N. Kojima, K. Ikeda, Y. Kobayashi, T. Tsukuda, Y. Negishi, G. Harada, T. Sugawara, M. Seto, "Study on the structure and electronic state of thiolate-protected gold clusters by means of ¹⁹⁷Au Mössbauer spectroscopy", *Hyperfine Interact.*, **207**, 127–131 (2012).
- 10) N. Ichikuni, O. Tsuchida, J. Naganuma, T. Hara, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, S. Shimazu, "Preparation and catalysis of supported NiO nanocluster for oxidative coupling of thiophenol", *Trans. MRS-J.*, **37**, 177–180 (2012).
- 11) H. Kitagawa, N. Ichikuni, T. Hara, S. Shimazu, S. Xie, T. Tsukuda, "Size control of Ni nanocluster by the carbon chain length of secondary alkoxide" *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, **10**, 648–650 (2012).

2. 総説・解説

- 1) T. Tsukuda, "Toward an atomic-level understanding of size-specific properties of protected and stabilized gold clusters", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **85**, 151–168 (2012).
- 2) P. Maity, S. Xie, M. Yamauchi, T. Tsukuda, "Stabilized gold clusters: from isolation toward controlled synthesis", *Nanoscale*, **4**, 4027–4038 (2012).
- 3) 角山寛規・佃達哉: 「ポリマー保護 Au クラスターの空気酸化触媒作用におけるサイズ特異性とその起源」, *表面科学*, **33**, 399–403 (2012).

3. 著書

- 1) 佃達哉: 「金クラスターのサイズ選択合成」, *金属および半導体ナノ粒子の科学-新しいナノ材料の機能性と応用展開* (日本化学会編, 化学同人, 2012) 54–59.