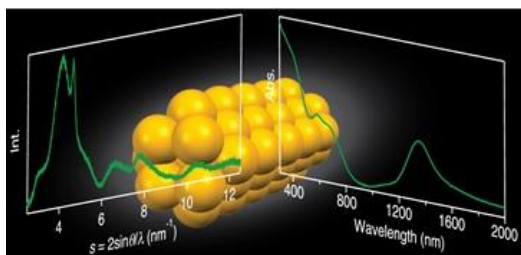


# LABORATORY OF CATALYTIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Slow-reduction synthesis of a thiolate-protected one-dimensional gold cluster showing an intense near-infrared absorption”

Slow reduction of Au ions in the presence of 4-(2-mercaptoethyl)benzoic acid (4-MEBA) gave Au<sub>76</sub>(4-MEBA)<sub>44</sub> clusters that exhibited a strong NIR absorption band at 1340 nm. Powder X-ray diffraction studies indicated that the Au core has a one-dimensional fcc structure that is elongated along the {100} direction.

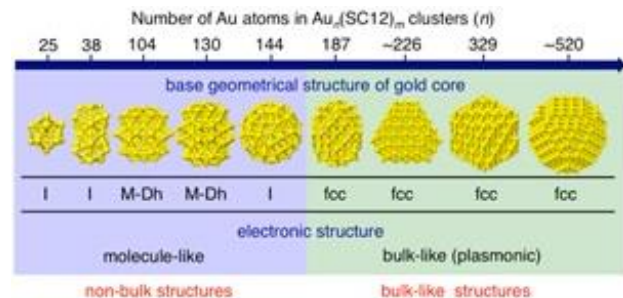


**Fig. 1** Structure model, XRD pattern, and UV-vis-NIR absorption spectra of the Au<sub>76</sub>(4-MEBA)<sub>44</sub> cluster.

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7027–7030 (2015).

### (2) “A critical size for emergence of nonbulk electronic and geometric structures in dodecanethiolate-protected Au clusters”

To elucidate the transition from the bulk structure to the cluster-specific structure, we isolated a series of *n*-dodecanethiolate-protected gold clusters, Au<sub>*n*</sub>(SC12)<sub>*m*</sub> in 38 ≤ *n* < ~520. It is revealed that the Au cores of Au<sub>*n*</sub>(SC12)<sub>*m*</sub> with *n* ≤ 144 have molecular-like electronic structures and non-fcc geometric structures, whereas the structures of the Au cores of larger clusters resemble those of the bulk gold. A new structural model is proposed for Au<sub>104</sub>(SC12)<sub>45</sub> based on combined approach between experiments and DFT calculations.



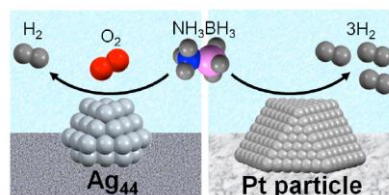
**Fig. 2** Transition of structural pattern of Au<sub>*n*</sub>(SC12)<sub>*m*</sub> depending on their size, *n*.

1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1026–1212 (2015).

### (3) “Synthesis and catalytic application of Ag<sub>44</sub>

### clusters supported on mesoporous carbon”

Sulfur-free Ag<sub>44</sub> clusters were successfully produced by calcination of 4-(fluorophenyl)thiolate-protected Ag<sub>44</sub> clusters, [Ag<sub>44</sub>(SC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F)<sub>30</sub>]<sup>4-</sup> at 300 °C. The Ag<sub>44</sub> clusters supported mesoporous carbon (MPC) produced one equivalent of H<sub>2</sub> from ammonia-borane (NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub>), but only in the presence of O<sub>2</sub>. Given that nanoparticles of other metals (Pt, Pd, Rh, Ni, or Ru) produced three equivalents of H<sub>2</sub> under an inert atmosphere, this result indicates that dehydrogenation of NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> catalyzed by Ag<sub>44</sub>/MPC proceeds by a different mechanism from that on other nanoparticles.

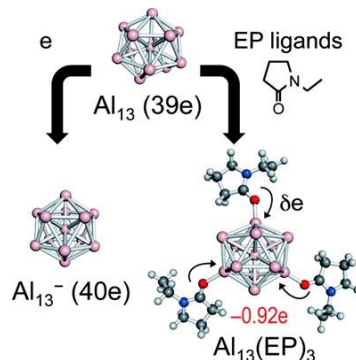


**Fig. 3** Schematic pictures of catalytic conversion of NH<sub>3</sub>BH<sub>3</sub> with a Ag<sub>44</sub> cluster and a Pt particle.

1.(1)-3) *J. Phys. Chem. C*, **119**, 27483–27488 (2015).

### (4) “Density functional theory study on stabilization of Al<sub>13</sub> superatom by PVP”

The sequential bonding of *N*-ethyl-2-pyrrolidone (EP), a monomer unit of poly(vinylpyrrolidone) (PVP), to an open-shell superatom Al<sub>13</sub> was studied. The first three EP ligands chemisorbed on Al<sub>13</sub> core, while the fourth one was electrostatically bound to one of the chemisorbed EP ligands. This behavior suggests that the maximum number of chemisorbed EP is determined not only by the steric repulsion between adjacent PVP but also by the electronic charge accumulated on the Al<sub>13</sub> core. Although gross Mulliken charge reaches nearly −1 e in Al<sub>13</sub>(EP)<sub>3</sub> through polarized Al-O bonding, the Al<sub>13</sub> core stabilized by PVP remains to be an open-shell superatom.



**Fig. 4** Stabilization of open-shell superatom, Al<sub>13</sub> by electron addition and coordination of EP ligands.

1.(1)-4) *J. Phys. Chem. C*, **119**, 10904–10909 (2015).

# 化学反応学研究室

## 研究ハイライト

### (1) 近赤外域に強い吸収帯をもつ一次元チオラート保護金クラスターの合成

4-(2-メルカプトエチル)安息香酸(4-MEBA)と共に Au イオンをゆっくりと還元して,  $Au_{76}(4-MEBA)_{44}$  クラスターを合成した。このクラスターは, 近赤外領域に強い吸収ピークを示し, 粉末 X 線回折パターンから fcc 構造の{100}方向に一次元に延伸した構造をもつことを明らかにした。

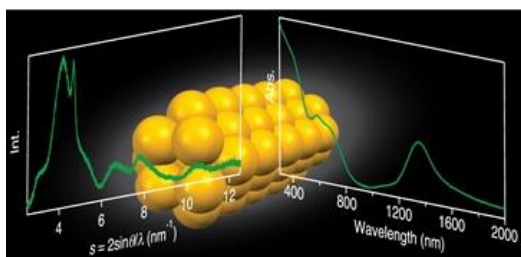


図1  $Au_{76}(4-MEBA)_{44}$  の推定構造と粉末 X 線回折パターンおよび紫外可視近赤外吸収スペクトル

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7027–7030 (2015).

### (2) ドデカンチオラート保護金クラスターにおける非バルク的な電子・幾何構造の出現

組成が厳密に規定されたドデカンチオラート保護金クラスター  $Au_n(SC12)_m$  を  $38 \leq n < \sim 520$  のサイズ領域で単離し, 電子構造と幾何構造を調べた。その結果,  $n \geq 187$  で観測された fcc 構造とプラズモン吸収が  $n \leq 144$  では消失し, 5 回対称性の幾何構造および離散的な準位間の光学遷移が観測された。

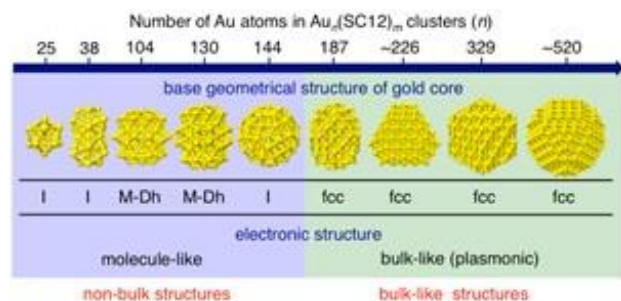


図2  $Au_n(SC12)_m$  の構造のサイズ ( $n$ ) 依存性

1.(1)-2) *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1026–1212 (2015).

### (3) 多孔質炭素に担持した $Ag_{44}$ クラスターの合成と触媒への応用

フッ化フェニルチオラート保護  $Ag_{44}$  クラスター

$[Ag_{44}(SC_6H_4F)_{30}]^+$  を多孔質炭素 (MPC) 上で  $300\text{ }^\circ\text{C}$  で焼成することにより,  $Ag_{44}$  担持触媒の合成に成功した。 $Ag_{44}/MPC$  を触媒として,  $O_2$  存在下で, アンモニアボラン ( $NH_3BH_3$ ) から 1 等量の  $H_2$  が得られた。その他の金属 (Pt, Pd, Rh, Ni, Ru) のナノ粒子を触媒として用いると不活性雰囲気下で 3 等量の  $H_2$  が得られることから,  $Ag_{44}/MPC$  による  $NH_3BH_3$  の水素発生反応は, その他の金属のナノ粒子と異なる機構で進行することが示唆された。

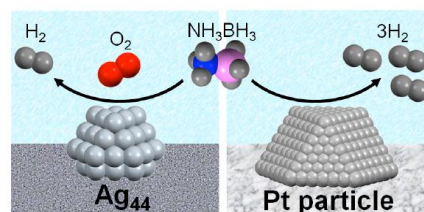


図3  $Ag_{44}$  触媒と Pt ナノ粒子触媒による  $NH_3BH_3$  の水素発生反応

1.(1)-3) *J. Phys. Chem. C*, **119**, 27483–27488 (2015).

### (4) PVP による $Al_{13}$ 超原子の安定化機構

開殻超原子の  $Al_{13}$  に対する, エチルピロリドン (EP) (高分子のポリビニルピロリドン PVP の単量体) の逐次的な安定化機構について密度汎関数計算を用いて調べた。EP は 3 分子目までは  $Al_{13}$  コアに対して化学吸着したが, 4 分子目からはすでに配位している EP 分子に対して静電的に結合した。 $Al_{13}$  コアの正味の Mulliken 電荷が  $Al_{13}(EP)_3$  で  $-1\text{ e}$  に到達したことから, 配位する EP の最大数は EP 同士の立体反発だけでなく,  $Al_{13}$  コアに蓄積された電荷によって決定されることが示唆された。また,  $Al_{13}(EP)_3$  においても  $Al_{13}$  コアは開殻のままであった。

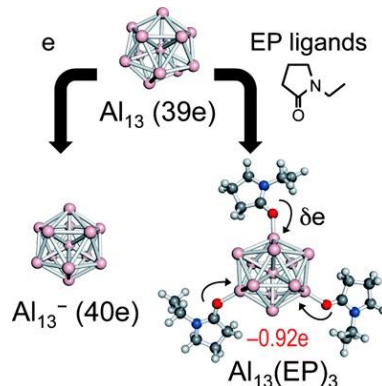


図4 開殻超原子  $Al_{13}$  の電子付着, EP 配位による安定化

1.(1)-4) *J. Phys. Chem. C*, **119**, 10904–10909 (2015).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, “Slow-reduction synthesis of a thiolate-protected one-dimensional gold cluster showing an intense near-infrared absorption”, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 7027–7030 (2015).
- 2) Y. Negishi, T. Nakazaki, S. Malola, S. Takano, Y. Niihori, W. Kurashige, S. Yamazoe, T. Tsukuda, and Hannu Häkkinen, “A critical size for emergence of nonbulk electronic and geometric structures in dodecanethiolate-protected Au clusters”, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1206–1212 (2015).
- 3) M. Urushizaki, H. Kitazawa, S. Takano, R. Takahata, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, “Synthesis and catalytic application of Ag<sub>44</sub> clusters supported on mesoporous carbon”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 27483–27488 (2015).
- 4) T. Watanabe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, “Density functional theory study on stabilization of Al<sub>13</sub> superatom by PVP”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 10904–10909 (2015).

### 2. 総説・解説

- 1) 高野慎二郎・佃達哉：「極細金ナノワイヤーの精密合成とその光学特性」, 化学と工業, **68**, 1028 (2015).
- 2) T. Tsukuda, A. Terasaki, A. Nakajima, “Preface to special issue on current trends in clusters and nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 10795–10796 (2015).
- 3) 佃 達哉, “超原子から超原子分子へ”, 科研費 NEWS, **4**, 8 (2015).

### 3. 著書

- 1) T. Tsukuda, H. Häkkinen, “Protected metal clusters: from fundamentals to applications”, 1st Edition (Elsevier, Amsterdam, 2015).
- 2) 山添誠司・佃達哉, 担持金属クラスターの精密合成とその触媒性能 触媒技術の動向と展望 2015, 7–17 (2015).