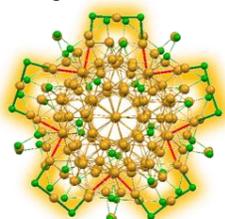


# LABORATORY OF CATALYTIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) “Hierarchy of Bond Stiffnesses within Icosahedral-based Gold Clusters Protected by Thiolates”

We elucidate the hierarchy in the bond stiffness in thiolate-protected, icosahedral-based gold clusters, e.g.  $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$  (PET =  $\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ ). The Au–Au bonds have different stiffnesses depending on their lengths. The long Au–Au bonds, which are more flexible than those in the bulk metal, are located at the icosahedral-based gold core surface. The short Au–Au bonds, which are stiffer than those in the bulk metal, are mainly distributed along the radial direction and form a cyclic structural backbone with the rigid Au–SR oligomers.

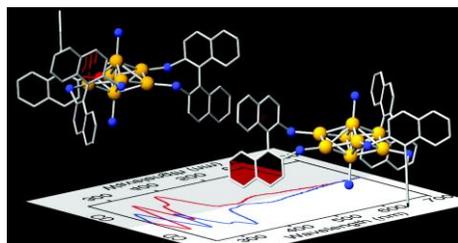


**Fig. 1** Cyclic structures of stiff Au–Au (red) and Au–S (green) bonds in  $\text{Au}_{144}(\text{PET})_{60}$ .

1.(1)-1) *Nature Commun.*, **7**, 10414 (2016).

### (2) “Amplification of Optical Activity of Gold Clusters by the Proximity of BINAP”

We studied the correlation between the optical activity and geometrical structures of two types of Au clusters that were protected by chiral diphosphines:  $[\text{Au}_{11}(\text{R/S-DIOP})_4\text{Cl}_2]^+$  (DIOP = 1,4-bis(diphenylphosphino)-2,3-o-isopropylidene-2,3-butane diol) and  $[\text{Au}_8(\text{R/S-BINAP})_3(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$  (BINAP = 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl). The  $\text{Au}_8$  cluster showed stronger rotatory strengths than the  $\text{Au}_{11}$  in the visible region, although its Au core is less chiral than  $\text{Au}_{11}$ . We propose that the optical activity in the Au core-based transition due to the deformed core is further amplified by chiral arrangement of the binaphthyl moiety near the Au core.



**Fig. 2** Au clusters protected by chiral diphosphines showed strong rotatory strengths in the visible region.

1.(1)-2) *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4509–4513 (2016).

### (3) “Repeated Appearance and Disappearance of Localized Surface Plasmon Resonance in 1.2 nm Gold Clusters Induced by Adsorption and Desorption of Hydrogen Atoms”

Addition of an aqueous solution of  $\text{NaBH}_4$  to a dispersion of small (~1.2 nm) gold clusters stabilized by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (Au:PVP) induced a localized surface plasmon resonance (LSPR) absorption for a certain period while maintaining the cluster size. The duration of the LSPR band could be controlled by the concentration of  $\text{NaBH}_4$  and dissolved  $\text{O}_2$ , showing repeated reappearance of the LSPR band, which is explained by the electron donation to the Au core from the adsorbed H atoms, and the removal of H atoms by their reaction with  $\text{O}_2$ .

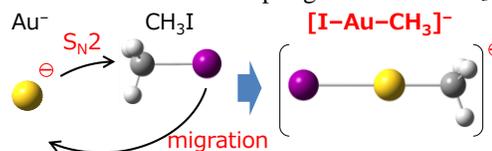


**Fig. 3** LSPR of Au:PVP appeared and reappeared repeatedly by tuning H atom adsorption from the reactions with  $\text{NaBH}_4$  and  $\text{O}_2$ .

1.(1)-4) *Nanoscale*, **8**, 2544–2547 (2016).

### (4) “Oxidative Addition of $\text{CH}_3\text{I}$ to $\text{Au}^-$ in the Gas Phase”

Reaction of  $\text{Au}^-$  with  $\text{CH}_3\text{I}$  formed a  $\text{AuCH}_3\text{I}^-$  adduct, in which it is revealed that the I and  $\text{CH}_3$  groups are bonded to Au in a linear configuration by photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations. It can be viewed as an oxidative addition product. Theoretical studies indicate that oxidative addition proceeds in two steps: nucleophilic attack of  $\text{Au}^-$  on  $\text{CH}_3\text{I}$ , followed by migration of the leaving  $\text{I}^-$  to Au. We propose that  $\text{AuI}_2^-$  is formed via sequential oxidative addition of two  $\text{CH}_3\text{I}$  molecules to  $\text{Au}^-$  followed by reductive elimination of  $\text{C}_2\text{H}_6$ . The results suggest that  $\text{Au}^-$  acts as a nucleophile to activate C(sp<sup>3</sup>)-I bond of  $\text{CH}_3\text{I}$  and induces the C–C coupling reaction of  $\text{CH}_3\text{I}$ .



**Fig. 4** Oxidative addition of  $\text{CH}_3\text{I}$  to  $\text{Au}^-$  by  $\text{S}_{\text{N}}2$  displacement followed by migration.

1.(1)-5) *J. Phys. Chem. A*, **120**, 957–963 (2016).

# 化学反応学研究室

## 研究ハイライト

### (1) 正 20 面体型のチオラート保護金クラスター 内部の結合の固さの階層性

チオラート保護金クラスター（例えば  $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$  ( $\text{PET} = \text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph}$ )）における結合の固さの階層性を、 $\text{Au L}_3$  端 X 線吸収端微細構造解析によって明らかにした。 $\text{Au-Au}$  結合は結合長に対応して固さが異なることがわかった。長い  $\text{Au-Au}$  結合は正 20 面体型の金コアの表面に存在し、バルクでの結合よりも柔軟である。一方、短い  $\text{Au-Au}$  結合は、金コアの動径方向に分布し、強固な  $\text{Au-SR}$  オリゴマーと環状骨格を形成する。

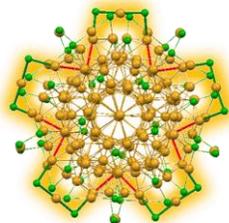


図 1  $\text{Au}_{144}(\text{PET})_{60}$  中の  $\text{Au-Au}$  (赤) および  $\text{Au-S}$  (緑) 結合による環状骨格

1.(1)-1) *Nature Commun.*, **7**, 10414 (2016).

### (2) BINAP の接近による金クラスターの光学活性の増幅

キラルジホスフィンで保護された 2 種類の金クラスター  $[\text{Au}_{11}(\text{R/S-DIOP})_4\text{Cl}_2]^+$  ( $\text{DIOP} = 1,4\text{-bis(diphenylphosphino)-2,3-o-isopropylidene-2,3-butanediol}$ ), および  $[\text{Au}_8(\text{R/S-BINAP})_3(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$  ( $\text{BINAP} = 2,2'\text{-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl}$ ) の光学活性と幾何構造の相関を調べた。金クラスター  $\text{Au}_8$  は  $\text{Au}_{11}$  よりも構造変形の程度が小さいにもかかわらず、可視域においてより大きい旋光強度を示した。この増強の原因として、 $\text{Au}$  コア近傍のピナフチル基の効果を提唱した。

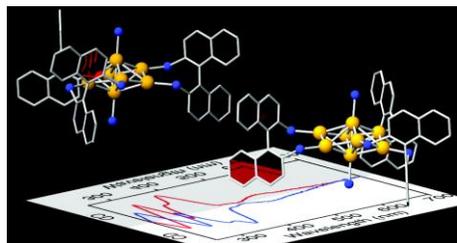


図 2 キラルなジホスフィンで保護された  $\text{Au}$  クラスターの幾何構造と円二色性

1.(1)-2) *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4509–4513 (2016).

### (3) 水素原子の吸脱着によって誘起される金クラスターの局在化表面プラズモンの出現と消失

ポリビニルピロリドン (PVP) で保護された粒径  $\sim 1.2 \text{ nm}$  の金クラスター ( $\text{Au:PVP}$ ) の分散液に  $\text{NaBH}_4$  水溶液を加えると、クラスターサイズを保持したまま、ある一定期間、局在化表面プラズモン (LSPR) 吸収の出現が観測された。LSPR の寿命は、 $\text{NaBH}_4$  濃度と溶存酸素の濃度によって変化し、出現と消失は可逆的に進行した。この現象は、吸着した  $\text{H}$  原子からの  $\text{Au}$  コアへの電子供与と、 $\text{O}_2$  との反応による  $\text{H}$  原子の除去によって説明される。



図 3  $\text{NaBH}_4$  および  $\text{O}_2$  との反応による  $\text{H}$  原子吸着量の変化によって繰り返し観測される  $\text{Au:PVP}$  の LSPR

1.(1)-4) *Nanoscale*, **8**, 2544–2547 (2016).

### (4) 気相における $\text{CH}_3\text{I}$ の $\text{Au}^-$ への酸化的付加

$\text{Au}^-$  と  $\text{CH}_3\text{I}$  の反応によって  $\text{AuCH}_3\text{I}$  付加体が検出された。光電子分光法と密度汎関数計算から、 $\text{I}$  と  $\text{CH}_3$  は  $\text{Au}$  に対して直線上に結合しており、酸化的付加反応の生成物とみなせる。この酸化的付加の反応機構を理論的に調べたところ、 $\text{Au}^-$  の  $\text{CH}_3\text{I}$  への求核置換反応と、脱離した  $\text{I}^-$  の回り込みによって進行することがわかった。また、同時に観測された  $\text{AuI}_2^-$  は、2 分子の  $\text{CH}_3\text{I}$  が連続的に酸化的付加し、 $\text{C}_2\text{H}_6$  が還元的脱離することで得られたものと考えられる。以上の結果から、 $\text{Au}^-$  は  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-I}$  結合を活性化する求核剤として機能し、 $\text{CH}_3\text{I}$  の  $\text{C-C}$  カップリング反応を誘起することが示唆された。

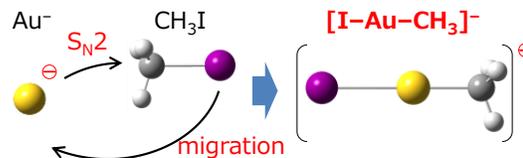


図 4 求核置換反応と後続のマイグレーションによる  $\text{CH}_3\text{I}$  の  $\text{Au}^-$  への酸化的付加

1.(1)-5) *J. Phys. Chem. A*, **120**, 957–963 (2016).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) S. Yamazoe, S. Takano, W. Kurashige, T. Yokoyama, K. Nitta, Y. Negishi, and T. Tsukuda, “Hierarchy of Bond Stiffnesses within Icosahedral-based Gold Clusters Protected by Thiolates”, *Nature Commun.*, **7**, 10414 (2016).
- 2) S. Takano and T. Tsukuda, “Amplification of Optical Activity of Gold Clusters by the Proximity of BINAP”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7**, 4509–4513 (2016).
- 3) T. Higaki, H. Kitazawa, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, “Partially Oxidized Iridium Clusters within Dendrimers: Size-Controlled Synthesis and Selective Hydrogenation of 2-Nitrobenzaldehyde”, *Nanoscale*, **8**, 11371–11374 (2016).
- 4) R. Ishida, S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, “Repeated Appearance and Disappearance of Localized Surface Plasmon Resonance in 1.2 nm Gold Clusters Induced by Adsorption and Desorption of Hydrogen Atoms”, *Nanoscale*, **8**, 2544–2547 (2016).
- 5) S. Muramatsu, K. Koyasu, and T. Tsukuda, “Oxidative Addition of  $\text{CH}_3\text{I}$  to  $\text{Au}^-$  in the Gas Phase”, *J. Phys. Chem. A*, **120**, 957–963 (2016).
- 6) R. Takahata, S. Yamazoe, C. Warakulwit, J. Limtrakul, and T. Tsukuda, “Rayleigh Instability and Surfactant-Mediated Stabilization of Ultrathin Gold Nanorods”, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17006–17010 (2016).
- 7) A. Yanagimachi, K. Koyasu, D. Y. Valdivielso, S. Gewinner, W. Schöllkopf, A. Fielicke, and T. Tsukuda, “Size-Specific, Dissociative Activation of Carbon Dioxide by Cobalt Cluster Anions”, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 14209–14215 (2016).
- 8) S. Yamazoe, T. Yoskamtorn, S. Takano, S. Yadnum, J. Limtrakul, and T. Tsukuda, “Controlled Synthesis of Carbon Supported Gold Clusters for Rational Catalyst Design”, *Chem. Rec.*, **16**, 2338–2348 (2016).
- 9) S. Matsuo, S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, “Selective and High-Yield Synthesis of Oblate Superatom  $[\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ ”, *ChemElectroChem*, **3**, 1206–1211 (2016).
- 10) S. Matsuo, S. Yamazoe, J.-Q. Goh, J. Akola, and T. Tsukuda, “The Electrooxidation-induced Structural Changes of Gold Di-superatomic Molecules:  $\text{Au}_{23}$  vs.  $\text{Au}_{25}$ ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 4822–4827 (2016).
- 11) S. Sharma, S. Yamazoe, T. Ono, W. Kurashige, Y. Niihori, K. Nobusada, T. Tsukuda, and Y. Negishi, “Tuning the Electronic Structure of Thiolate-Protected 25-Atom Clusters by co-Substitution with Metals Having Different Preferential Site”, *Dalton Trans.*, **45**, 18064–18068 (2016).
- 12) S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Koyasu, and T. Tsukuda, “Application of Group V Polyoxometalate as Efficient Base Catalyst: a Case Study of Decaniobate Cluster”, *RSC Advances*, **6**, 16239–16242 (2016).
- 13) R. Ishida, S. Aii, W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Koyasu, Y. Negishi, and T. Tsukuda, “Halogen Adsorbates on Polymer-Stabilized Gold Clusters: Mass Spectrometric Detection and Effects on Catalysis”, *Chin. J. Catal.*, **37**, 1656–1661 (2016).

## 2. 総説・解説

- 1) 山添誠司・佃達哉：「構造からみた金属クラスターの安定性の起源—謎を解く鍵はクラスター内での結合の階層性にあり！」, *化学*, **71**, 25–28 (2016).
- 2) 佃 達哉：「金属クラスターの結合の階層性を捉えた！」, *理学部ニュース*, **04**, 6 (2016).