

LABORATORY OF CATALYTIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Photoassisted homocoupling of methyl iodide mediated by atomic gold in low-temperature neon matrix”

Infrared spectroscopy and density functional theory calculations showed that $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ are formed in a solid neon matrix via reactions between laser-ablated Au atoms and CH_3I . Global reaction route mapping calculations revealed that the heights of the activation barriers for the sequential oxidative additions to produce $[\text{CH}_3\text{-Au-I}]$ and $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ are 0.53 and 1.00 eV, respectively. The reductive elimination of ethane (C_2H_6) from $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ leaving AuI_2 was hindered by an activation barrier as high as 1.22 eV but was induced by visible-light irradiation on $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$. These results demonstrate that photoassisted homocoupling of CH_3I is mediated by Au atoms via $[(\text{CH}_3)_2\text{-Au-I}_2]$ as an intermediate.

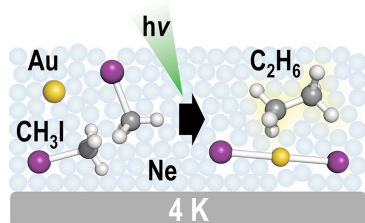


Fig. 1 Photoassisted homocoupling of CH_3I on Au atom. 1.(1)-3) *J. Phys. Chem. A*, **121**, 8408 (2017).

(2) “Anion photoelectron spectroscopy of free $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ ”

Here, we report the photoelectron spectrum of a representative thiolated gold cluster $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$ isolated under vacuum for the first time. The spectrum exhibits two distinct peaks, corresponding to electron detachment from the superatomic 1P orbitals and Au 5d orbitals of the Au_{13} core. The adiabatic electron affinity of $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^0$ was experimentally determined to be 2.2 eV, which is significantly smaller than that of $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^0$ predicted theoretically.

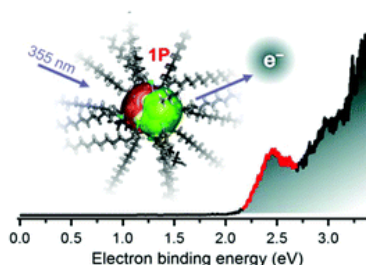


Fig. 2 Photoelectron spectrum of $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^-$. 1.(1)-4) *Nanoscale*, **9**, 13409 (2017).

(3) “Lewis base catalytic properties of $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ for CO_2 fixation to epoxide: kinetic and theoretical studies”

The decaniobate cluster $(\text{TBA})_6[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]$ (TBA^+ =tetrabutylammonium cation) acted as a Lewis base catalyst for fixation of CO_2 to styrene oxide (SO). A kinetic study showed that the cycloaddition of CO_2 adsorbed on $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ with SO corresponds to the rate-determining step in the Eley-Rideal mechanism. Theoretical calculation predicted that CO_2 on the corner and edge O atoms of $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ is negatively charged and thus activated for nucleophilic attack on SO.

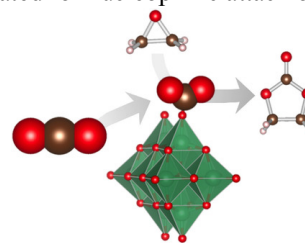


Fig. 3 CO_2 fixation catalyzed by $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$. 1.(1)-6) *Chem. Asian J.*, **12**, 1635–1640 (2017).

(4) “Hydrogen-mediated electron doping of gold clusters as revealed by in situ X-ray and UV-vis absorption spectroscopy”

We previously reported that small (~ 1.2 nm) gold clusters stabilized by poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (Au:PVP) exhibited a localized surface plasmon resonance (LSPR) band at ~ 520 nm in the presence of NaBH_4 . To reveal the mechanism of this phenomenon, the electronic structure of Au:PVP during the reaction with NaBH_4 in air was examined by means of in situ X-ray absorption spectroscopy at Au L_3 -edge and UV-vis spectroscopy. These measurements indicated that the appearance of the LSPR band is not associated with the growth in size but is ascribed to electron doping to the Au sp band by the adsorbed H atoms.

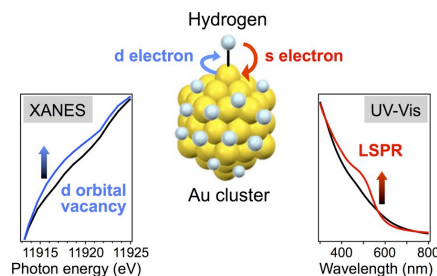


Fig. 4 Emergence of LSPR band in Au:PVP by the interaction with hydrides.

1.(1)-10) *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 2368 (2017).

化学反応学研究室

研究ハイライト

(1) 低温ネオンマトリックス中の金原子上でのヨウ化メチルの光誘起ホモカップリング反応

ネオンマトリックス中で金原子とCH₃Iを反応させたこと、[CH₃-Au-I]および[(CH₃)₂-Au-I₂]が生成したことが、赤外分光と密度汎関数法計算によって明らかになった。逐次的な酸化的付加反応による[CH₃-Au-I]および[(CH₃)₂-Au-I₂]の生成のためのポテンシャル障壁の高さがそれぞれ0.53、1.00 eVであることが化学反応経路自動探索プログラムによって明らかになった。[(CH₃)₂-Au-I₂]からの還元的脱離によるエタン生成に関する活性化障壁は1.22 eVであったが可視光照射によって進行した。この結果は、CH₃Iのホモカップリング反応が、[(CH₃)₂-Au-I₂]を中間体として光励起によって進行することを表している。

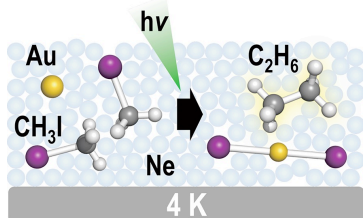


Fig. 1 Au 原子上での CH₃I の光誘起ホモカップリング
1.(1)-3) *J. Phys. Chem. A*, **121**, 8408 (2017).

(2) [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁻ の気相光電子分光

代表的なチオラート保護金クラスター [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁻ の気相光電子スペクトルの測定に初めて成功した。光電子スペクトルには、Au₁₃ コアの 1P 超原子軌道、および Au 5d 起動由来のバンド構造が観測された (Fig. 2)。[Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁰ の断熱電子親和力は 2.2 eV と決定された。この値は計算による [Au₂₅(SCH₃)₁₈]⁰ の予測値よりも遥かに小さい。

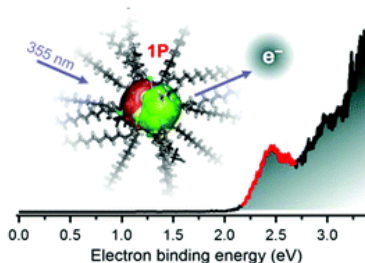


Fig. 2 [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈]⁻ の光電子スペクトル
1.(1)-4) *Nanoscale*, **9**, 13409 (2017).

(3) [Nb₁₀O₂₈]⁶⁻ のルイス塩基性 : CO₂ のエポキシへの固定化触媒反応

デカニオブ酸 [Nb₁₀O₂₈]⁶⁻ が、CO₂ のスチレンオキシド (SO) への固定化反応に対して、塩基触媒として作用することを見出した。測度論解析によって、[Nb₁₀O₂₈]⁶⁻ に吸着した CO₂ に対する SO の環化付加過程が律速過程であることを突き止めた。理論計算によって、[Nb₁₀O₂₈]⁶⁻ のコーナやエッジの酸素原子に吸着した CO₂ が負に帯電することで、SO への求核攻撃性が向上したものと結論した。

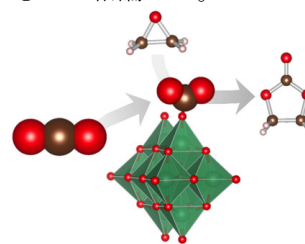


Fig. 3 デカニオブ酸 [Nb₁₀O₂₈]⁶⁻ による CO₂ の固定化
1.(1)-6) *Chem. Asian J.*, **12**, 1635–1640 (2017).

(4) ヒドリド吸着による金クラスターへの電子注入 : X 線吸収分光および紫外可視吸収分光によるその場観察

直径が 1.2 nm 程度のポリビニルピロリドン保護金クラスター (Au:PVP) は、NaBH₄ の共存下で 520 nm 付近に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 由来のバンドを示すことを見出した。この現象の機構を明らかにするために、NaBH₄ と反応中の Au:PVP の電子構造を X 線吸収分光および紫外可視吸収分光によって調べた。その結果、LSPR の出現は金クラスターのサイズを伴うのではなく、吸着した水素からの電子注入によって金クラスターの電子密度が向上したためであることを明らかにした。

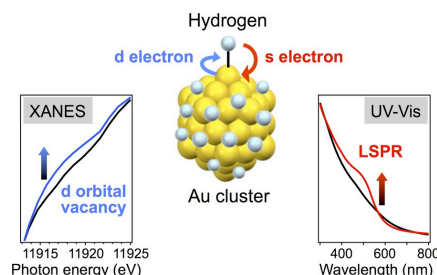


Fig. 4 ヒドリドとの相互作用による Au:PVP での LSPR バンドの出現
1.(1)-10) *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 2368 (2017).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) M. P. Grzelczak, S. P. Danks, R. C. Klipp, D. Belic, A. Zaulet, C. Kunstmann-Olsen, D. F. Bradley, T. Tsukuda, C. Viñas, F. Teixidor, J. J. Abramson, M. Brust, “Ion transport across biological membranes by carborane-capped gold nanoparticles”, *ACS Nano*, **11**, 12492–12499 (2017).
- 2) M. Azubel, A. L. Kho, K. Koyasu, T. Tsukuda, R. D. Kornberg, “Structure determination of a water-soluble 144-gold atom particle at atomic resolution by aberration-corrected electron microscopy”, *ACS Nano*, **11**, 11866–11871 (2017).
- 3) S. Muramatsu, X. Wu, M. Chen, M. Zhou, T. Tsukuda, “Photoassisted homocoupling of methyl iodide mediated by atomic gold in low-temperature neon matrix”, *J. Phys. Chem. A*, **121**, 8408–8413 (2017).
- 4) K. Hirata, K. Yamashita, S. Muramatsu, S. Takano, K. Ohshimo, T. Azuma, R. Nakanishi, T. Nagata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Anion photoelectron spectroscopy of free $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}]^{-}$ ”, *Nanoscale*, **9**, 13409–13412 (2017).
- 5) S. Yamazoe, S. Matsuo, S. Muramatsu, S. Takano, K. Nitta, T. Tsukuda, “Suppressing isomerization of phosphine-protected Au_9 cluster by bond stiffening induced by a Pd atom substitution”, *Inorg. Chem.*, **56**, 8319–8325 (2017). *Inorg. Chem.*, **57**, 535 (2018). corrections.
- 6) S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Lewis base catalytic properties of $[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ for CO_2 fixation to epoxide: Kinetic and theoretical studies”, *Chem. Asian J.*, **12**, 1635–1640 (2017).
- 7) R. Tomihara, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Observation and the origin of magic compositions of Co_nO_m^- formed in oxidation of cobalt cluster anions”, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10957–10963 (2017).
- 8) H. Yamamoto, P. Maity, R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, W. Kurashige, Y. Negishi, T. Tsukuda, “Monodisperse iridium clusters protected by phenylacetylene: Implication for size-dependent binding sites”, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10936–10941 (2017).
- 9) R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Structural model of ultrathin gold nanorods based on high-resolution transmission electron microscopy: twinned 1D oligomers of cuboctahedrons”, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 10942–10947 (2017).
- 10) R. Ishida, S. Hayashi, S. Yamazoe, K. Kato, T. Tsukuda, “Hydrogen-mediated electron doping of gold clusters as revealed by in situ X-ray and UV-Vis absorption spectroscopy”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 2368–2372 (2017).
- 11) S. Muramatsu, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Formation of Grignard reagent-like complex $[\text{CH}_3\text{MI}]^-$ via oxidative addition of CH_3I on coinage metal anion M^- ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) in the gas phase”, *Chem. Lett.*, **46**, 676–679 (2017).
- 12) S. Takano, S. Yamazoe, T. Tsukuda, “A gold superatom with 10 electrons in $\text{Au}_{13}(\text{PPh}_3)_8(p\text{-SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_3^-$ ”, *APL Mater.*, **5**, 053402 (2017).

2. 総説・解説

- 1) S. Yamazoe, T. Tsukuda, “Structural stability originating from hierarchy of bond stiffness in thiolate-protected gold clusters”, *SPRING-9/SACLA Research Frontiers*, **2016**, 74–75 (2017).
- 2) 富原良平・小安喜一郎・佃達哉：「コバルトクラスター負イオンの酸化過程における Co_nO_m^- の魔法組成の出現とその起源」, *ナノ学会会報*, **16**, 7–14 (2017).
- 3) 山添誠司・石田瞭・佃達哉：「水素の脱吸着による金クラスターの電子状態の可逆的变化」, *C&I Commun.*, **42**, 8–9 (2017).

- 4) 高野慎二郎・佃達哉：「金超原子の化学—ナノスケールの人工原子—」 *現代化学*, 50–54 (2017).
- 5) 北澤啓和・佃達哉：「貨幣金属クラスターの精密合成と構造決定」, *表面科学*, **38**, 4–11 (2017).

3. 著書

- 1) T. Tsukuda, “*Progress in Photon Science*”, ed. K. Yamanouchi (Springer, 2017), page 205–218., *SPring-9/SACLA Research Frontiers 2016*, 74–75 (2017).
- 2) 佃達哉:「金属クラスターの化学 –新しい機能単位としての基礎と応用–」, (サイエンス社, 2017) 1–136.