

LABORATORY OF CATALYTIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Hydride doping of chemically modified gold-based superatoms”

This account summarizes our recent studies on the interaction of hydride with chemically-modified Au-based superatoms. The results demonstrate that the hydride in chemically-modified Au superatoms mimics the Au atom in terms of electron count. The hydride-mediated growth processes observed will contribute to the development of an atomically-precise, bottom-up method of synthesizing new artificial elements in a periodic table for nanoscale materials.

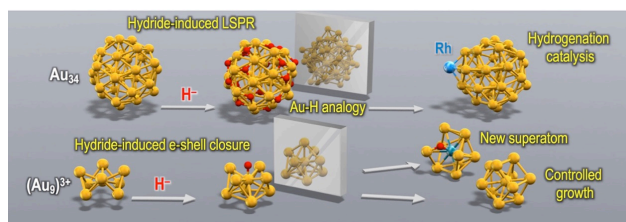


Fig. 1 Hydride-mediated processes on Au superatoms. 1.(2)-1) *Acc. Chem. Res.*, **51**, 3074(2018).

(2) “An Au₂₅(SR)₁₈ cluster with a face-centered cubic core”

UV-vis spectroscopy, extended X-ray absorption fine structure analysis and density functional theory calculations revealed that Au₂₅(SPG)₁₈ (PGSH = *N*-(2-mercaptopropionyl)glycine) has a face-centered cubic (FCC) Au core in contrast to an icosahedral Au₁₃ core in typical Au₂₅(SR)₁₈. We proposed a model structure in which an FCC Au₁₅(SPG)₄ core is protected by two types of oligomers Au₂(SPG)₃ and Au₃(SPG)₄. The formation of an FCC-based Au core is attributed to bulkiness around the α -carbon of the PGS ligand.

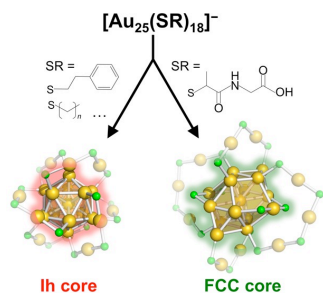


Fig. 2 Structure isomers of Au₂₅(SR)₁₈ depending on R. 1.(1)-8) *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13199-13204 (2018).

(3) “Prominent hydrogenation catalysis of a PVP-stabilized Au₃₄ superatom provided by doping a single Rh atom”

A single rhodium atom was precisely doped into Au₃₄ stabilized by poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (Au:PVP) as revealed by mass spectrometry. The Rh-atom-doped Au:PVP exhibited remarkable catalytic activity for hydrogenation reactions of olefins, much higher than that of recently reported Pd-atom-doped Au:PVP.

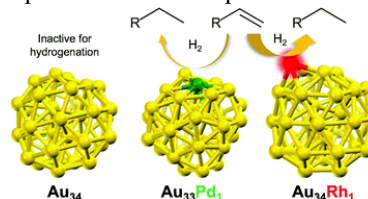


Fig. 3 RhAu₃₄ clusters show high hydrogenation catalysis. 1.(1)-10) *Chem. Commun.*, **54**, 5915 (2018).

(4) “Gold ultrathin nanorods”

We successfully synthesized gold ultrathin nanorods (AuUNRs) with precisely controlled aspect ratios (ARs) (diameter of < 2 nm; length in the range of 5–20 nm) and surface modifications by OA or thioliates. Optical extinction spectroscopy on these AuUNRs revealed a single intense extinction band in the near IR region due to the longitudinal LSPR. The LSPR bands were remarkably redshifted as compared to those of conventional AuNRs (diameter > 10 nm) with the same AR. This redshift was ascribed to the increase in dielectric constant due to the miniaturization of the diameter to below ~2 nm.

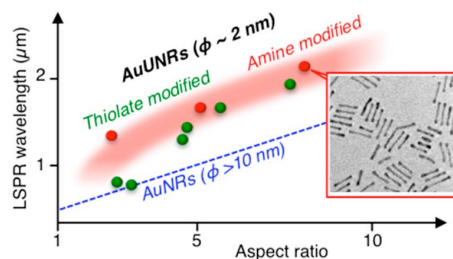


Fig. 4 LSPR of AuUNRs. 1.(1)-11) *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6640 (2018).

(5) “Collision-induced dissociation of [Au₁₁(PPh₃)₈X₂]⁺ (X = Cl, C≡CPh)”

Collision-induced dissociation (CID) of [Au₁₁(PPh₃)₈X₂]⁺ (X = Cl, C≡CPh) produced fragment ions [Au_x(PPh₃)_yX_z]⁺ with eight valence electrons via sequential loss of PPh₃ ligands and AuX(PPh₃) units in a competitive manner. This result indicates that the CID channels are governed by the electronic stability of the fragments.

1.(1)-9) *ACS Omega*, **3**, 6237 (2018).

化学反応学研究室

研究ハイライト

(1) 化学修飾された金超原子に対するヒドリドのドーピング

本稿では、化学修飾された金ベースの超原子とヒドリドの相互作用に関する最近の研究成果を概説した。水素原子は超原子に対してドーパントとして吸着し、金原子と同様に価電子を供与することが、実験と理論計算によってわかった。また、ヒドリド吸着によって活性化された超原子の変換反応は、多様な新規超原子のボトムアップ精密合成法の確立に繋がるものと期待できる。

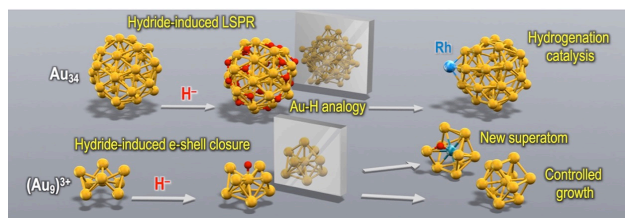


Fig. 1 金超原子とヒドリドの様々な相互作用
1.(2)-1) *Acc. Chem. Res.*, **51**, 3074(2018).

(2) 面心立方構造のコアを持つ $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の発見

紫外可視吸収分光法、X線吸収分光法、密度汎関数法計算によって、 $\text{Au}_{25}(\text{SPG})_{18}$ (PGSH = *N*-(2-mercaptopropionyl)glycine) が面心立方 (FCC) 型のコア構造を持つことを見出した。この結果は、ほとんどの $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ が正二十面体型の Au_{13} コアを持つことと対照的である。我々は、FCC 型の $\text{Au}_{15}(\text{SPG})_4$ コアに対して 2 種類のオリゴマー $\text{Au}_2(\text{SPG})_3$ 、 $\text{Au}_3(\text{SPG})_4$ が配位子したモデル構造を提案した。コアが FCC 構造をとる理由としては、PGS 配位子の α -炭素周辺の立体障壁が関与している可能性が挙げられる。

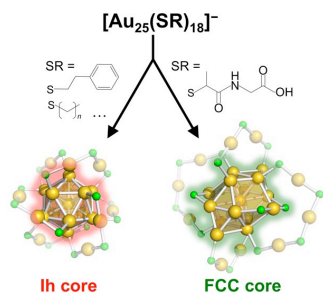


Fig. 2 チオラート保護 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ の構造異性体
1.(1)-8) *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13199-13204 (2018).

(3) PVP 保護 Au_{34} に対する Rh1 原子ドーピング：水素化触媒性能の発現

ポリビニルピロリドンで安定化された Au_{34} に対して Rh を 1 原子ドーピングすることに成功した。得られた合金クラスター RhAu_{34} は、オレフィンの水素化反応に対して極めて高い触媒活性を示した。



Fig. 3 RhAu_{34} クラスタによるオレフィン水素化
1.(1)-10) *Chem. Commun.*, **54**, 5915 (2018).

(4) 金極細ナノロッド

金極細ナノロッド (AuUNR) の形態 (アスペクト比、直径 < 2 nm、長さ 5–20 nm) や表面修飾状態 (オレイルアミンとチオール) を精密かつ系統的に制御する方法を開発した。得られた AuUNR の消光スペクトルには、近赤外領域に長軸方向の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) バンドのみが観測された。同程度のアスペクト比を持つ一般的な金ナノロッド (直径 > 10 nm) と比べると LSPR バンドの位置が赤方シフトすることがわかった。この現象は、直径が 2 nm 以下まで微小化された AuUNR では誘電率が向上することを表している。

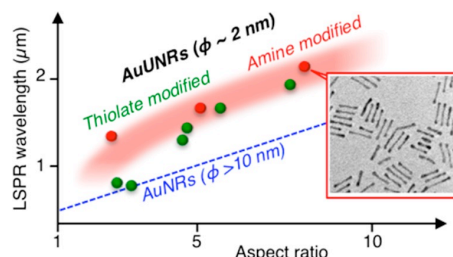


Fig. 4 様々な AuUNRs の LSPR バンドの位置
1.(1)-11) *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6640 (2018).

(5) $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{X}_2]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}\equiv\text{CPh}$) の衝突誘起解離質量分析

ホスフィン保護金クラスター $[\text{Au}_{11}(\text{PPh}_3)_8\text{X}_2]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{C}\equiv\text{CPh}$) の衝突誘起解離質量分析を行ったところ、 PPh_3 と $\text{AuX}(\text{PPh}_3)$ が競争的に脱離して 8 電子系の $[\text{Au}_x(\text{PPh}_3)_y\text{X}_z]^+$ が生成物として得られた。この結果は、衝突誘起解離チャンネルが、解離性生成物の電子的な安定性によって支配されていることを表している。
1.(1)-9) *ACS Omega*, **3**, 6237 (2018).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, "Superior base catalysis of group 5 hexametalates $[M_6O_{19}]^{8-}$ ($M = Ta, Nb$) over group 6 hexametalates $[M_6O_{19}]^{2-}$ ($M = Mo, W$)", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 29398–29404 (2018).
- 2) S. Muramatsu, K. Koyasu, T. Tsukuda, "Abstraction of I atom from CH_3I by gas-phase Au_n^- ($n = 1-4$) via reductive activation of the C–I bond: size dependence", *ACS Omega*, **3**, 16874–16881 (2018).
- 3) T. Yanase, R. Nakanishi, S. Muramatsu, K. Koyasu, H. Yoshida, T. Nagata, T. Tsukuda, "Photoelectron spectroscopy of a molecular anion of Alq_3 : Estimation of reorganization energy for electron transfer in the bulk", *ACS Omega*, **3**, 15200–15204 (2018).
- 4) K. Hirata, P. Chakraborty, A. Nag, S. Takano, K. Koyasu, T. Pradeep, T. Tsukuda, "Interconversions of structural isomers of $[PdAu_8(PPh_3)_8]^{2+}$ and $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ revealed by ion mobility mass spectrometry", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 23123–23128 (2018).
- 5) S. Takano, H. Hirai, S. Muramatsu, T. Tsukuda, "Hydride-mediated controlled growth of a bimetallic $(Pd@Au_8)^+$ superatom to a hydride-doped $(HPd@Au_{10})^+$ superatom", *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 12314–12317 (2018).
- 6) S. Takano, H. Hirai, S. Muramatsu, T. Tsukuda, "Hydrogen-doped gold superatoms $(Au_9H)^{2+}$: synthesis, structure and transformation", *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 8380–8383 (2018).
- 7) W. Kurashige, R. Kumazawa, D. Ishii, R. Hayashi, Y. Niihori, S. Hossain, L. V. Nair, T. Takayama, A. Iwase, S. Yamazoe, T. Tsukuda, A. Kudo, Y. Negishi, "Au₂₅-loaded BaLa₄Ti₄O₁₅ water-splitting photocatalyst with enhanced activity and durability produced using new chromium oxide shell formation method", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13669–13681 (2018).
- 8) T. Omoda, S. Takano, S. Yamazoe, K. Koyasu, Y. Negishi, T. Tsukuda, "An $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ cluster with a face-centered cubic core", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13199–13204 (2018).
- 9) R. Tomihara, K. Hirata, H. Yamamoto, S. Takano, K. Koyasu, T. Tsukuda, "Collision-induced dissociation of undecagold clusters protected by mixed ligands $Au_{11}(PPh_3)_8X_2^+$ ($X=Cl, C\equiv CPh$)", *ACS Omega*, **3**, 6237–6242 (2018).
- 10) S. Hasegawa, S. Takano, S. Yamazoe, T. Tsukuda, "Prominent hydrogenation catalysis of PVP-stabilized Au_{34} superatom provided by doping a single Rh atom", *Chem. Commun.*, **54**, 5915–5918 (2018).
- 11) R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, K. Imura, T. Tsukuda, "Gold ultrathin nanorods with controlled aspect ratios and surface modifications: Formation mechanism and localized surface plasmon resonance", *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 6640–6647 (2018).
- 12) K. Tsuruoka, K. Koyasu, S. Hirabayashi, M. Ichihashi, T. Tsukuda, "Size-dependent polymorphism in aluminum carbide cluster anions $Al_nC_2^-$: Formation of acetylide-containing structures", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 8341–8347 (2018).
- 13) R. Itteboina, D. Madhuri, P. Ghosal, M. Kannan, T. K. Sau, T. Tsukuda, S. Bhardwaj, "Efficient one-pot synthesis and pH-dependent tuning of photoluminescence and stability of $Au_{18}(SC_2H_4CO_2H)_{14}$ cluster", *J. Phys. Chem. A*, **122**, 1228–1234 (2018).
- 14) S. Hayashi, R. Ishida, S. Hasegawa, S. Yamazoe, T. Tsukuda, "Doping a single Pd atom into Au superatoms stabilized by PVP: Emergence of hydrogenation catalysis", *Top. Catal.*, **61**, 136–141 (2018).
- 15) H. Asakura, S. Hosokawa, T. Ina, K. Kato, K. Nitta, K. Uera, T. Uruga, H. Miura, T. Shishido, J. Ohyama, A

Satsuma, K. Sato, A. Yamamoto, S. Hinokuma, H. Yoshida, M. Machida, S. Yamazoe, T. Tsukuda, K. Teramura, T. Tanaka, “Dynamic behavior of Rh species of Rh/Al₂O₃ model catalyst during three-way catalytic reaction – an operando XAS study”, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 176–184 (2018).

2. 総説・解説

- 1) S. Takano, S. Hasegawa, M. Suyama, T. Tsukuda, “Hydride doping to chemically-modified gold-based superatoms”, *Acc. Chem. Res.*, **51**, 3074–3083 (2018).
- 2) 鶴岡和幸・小安喜一郎・平林慎一・市橋正彦・佃達哉：「炭素含有アルミニウムクラスターAl_nC₂⁻の構造多様性」, *ナノ学会会報*, **17**, 11–15 (2018).
- 3) 山添誠司・佃達哉：「炭素担持金クラスターの構造と触媒作用の相関」, *触媒*, **60**, 134–139 (2018).