

LABORATORY OF CATALYTIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Binding motif of terminal alkynes on gold clusters”

Gold clusters protected by terminal alkynes ($\text{HC}\equiv\text{CR}$) were prepared by the ligand exchange of small Au clusters stabilized by polyvinylpyrrolidone (PVP). Various spectroscopies including FTIR, Raman spectroscopy, mass analysis, and EXAFS revealed an upright configuration of the alkynes on bridged or hollow sites of Au clusters without alkyne hydrogen.

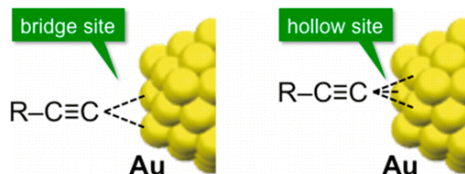


Fig. 1 Bonding scheme of terminal alkynes on Au clusters.

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9450–9457 (2013).

(2) “Dendrimer encapsulated copper cluster as a chemoselective and regenerable hydrogenation catalyst”

A copper cluster encapsulated within a poly(amidoamine) dendrimer with hydroxyl groups (PAMAM-OH) acted as a chemoselective hydrogenation catalyst for $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, and NO_2 in water. The dendrimer-encapsulated Cu cluster was oxidized into Cu^{2+} ions under aerobic conditions, but could be regenerated by reduction with NaBH_4 for catalytic application.

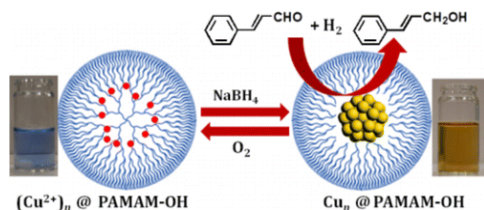


Fig. 2 Catalytic hydrogenation by dendrimer-encapsulated, regenerable Cu clusters.

1.(1)-2) *ACS Catal.*, **3**, 182–185 (2013).

(3) “Formation of a Pd@Au₁₂ superatomic core in Au₂₄Pd₁(SC₁₂H₂₅)₁₈ probed by ¹⁹⁷Au Mössbauer and Pd K-edge EXAFS spectroscopy”

Local environments of Au and Pd elements in $\text{Au}_{24}\text{Pd}_1(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ were investigated by ^{197}Au Mössbauer and Pd K-edge EXAFS spectroscopy, respectively. The experimental results suggest that the doped single Pd atom is preferentially located at the

center of the icosahedral 13 atomic core.

Fig. 3 A proposed structure of $\text{Au}_{24}\text{Pd}_1(\text{SR})_{18}$ with Pd@Au₁₂ core.

1.(1)-3) *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3579–3583 (2013).



(4) “Structural characterization of unprecedented Al₁₄O⁻ and Al₁₅O₂⁻: photoelectron spectroscopy and density functional calculations”

New aluminum oxide clusters Al_{14}O^- and $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$ were observed by gas phase reaction of Al_n^- with O_2 . Comparison of photoelectron spectra with density functional calculations indicated that these clusters are composed of an icosahedral (I_h) Al_{13} moiety bonded by one and two OAl unit(s), respectively.

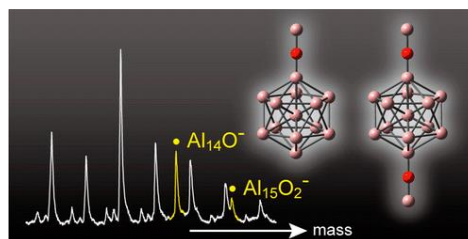


Fig. 4 Formation and proposed structures of new aluminum oxide clusters, Al_{14}O^- and $\text{Al}_{15}\text{O}_2^-$.

1.(1)-4) *J. Phys. Chem. C*, **117**, 6664–6668 (2013).

(5) “Selective hydrogenation of nitroaromatics by colloidal iridium nanoparticles”

PVP-stabilized iridium nanoparticles showed high chemoselectivity for hydrogenation of nitroaromatics having $-\text{CHO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{CN}$ and $-\text{Cl}$ functional groups. The corresponding aniline compounds were selectively obtained under atmospheric hydrogen at room temperature in aqueous–organic biphasic medium.

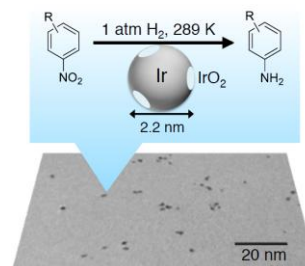


Fig. 5 Catalytic hydrogenation of 4-nitrobenzaldehyde by PVP-stabilized metal NPs.

1.(1)-5) *Chem. Lett.*, **42**, 1023–1025 (2013).

化学反応学研究室

研究ハイライト

(1) 金クラスターに対する末端アルキンの結合様式

末端アルキン(HC≡CR)で保護された Au クラスタを、ポリビニルピロリドン (PVP) で安定化したクラスタの配位子交換反応で合成した。FTIR, ラマン分光法, 質量分析法, EXAFS 測定などから, アルキン分子の炭素が Au 表面に対して垂直に結合した界面構造を提案した。

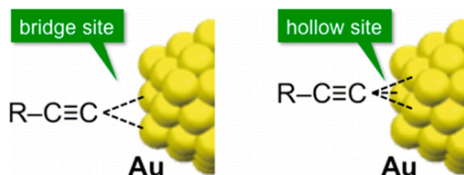


図1 Au クラスタに対する末端アルキンの結合様式。

1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9450–9457 (2013).

(2) デンドリマー内包銅クラスター触媒による官能基選択的水素化反応

ポリアミドアミンデンドリマーに内包された Cu クラスタが, 官能基 C=C, C=O, NO₂ の水素化反応に対して選択的な触媒として作用することがわかった。Cu クラスタは空気中の酸素によって Cu²⁺ イオンへと酸化されるが, NaBH₄によって再生され, 触媒として再利用できる。

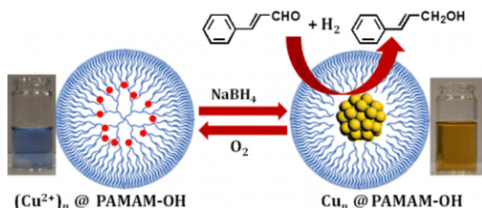


図2 デンドリマー内包銅クラスターによる触媒的還元反応。空気酸化によって消失した銅クラスターは, 還元剤 NaBH₄を加えることで再生する。

1.(1)-2) *ACS Catal.*, **3**, 182–185 (2013).

(3) Au₂₄Pd₁(SC₁₂H₂₅)₁₈ 中の Pd 内包 Au₁₂ 超原子コア構造の決定

チオラート保護合金クラスター Au₂₄Pd₁(SC₁₂H₂₅)₁₈ 中の Au および Pd 原子の局所構造を, ¹⁹⁷Au メスバウアおよび Pd K 端 EXAFS 分光法を用いて調べた。実験結果から, Pd 原子は正二十面体型 13 量体コアの中心に位置することが示唆された。

図3 Au₂₄Pd₁(SR)₁₈ に対して提唱した Pd@Au₁₂ コアを含む構造。

1.(1)-3) *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3579–3583 (2013).



(4) 新規クラスター Al₁₄O⁻ および Al₁₅O₂⁻ の構造評価

これまでに報告例のない酸化アルミニウムクラスター (Al₁₄O⁻ および Al₁₅O₂⁻) を気相中で観測した。光電子分光と密度汎関数計算によって, それぞれ正二十面体 (I_h) 型 Al₁₃ に OAl ユニットが 1 つおよび 2 つ結合した構造をもつことが示唆された。

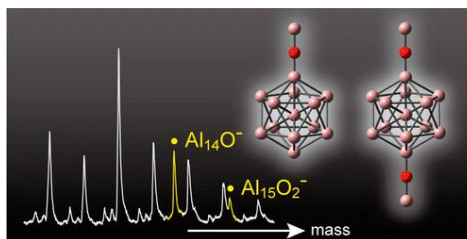


図4 新しい酸化アルミニウムクラスター (Al₁₄O⁻ および Al₁₅O₂⁻) の気相生成と推定構造。

1.(1)-4) *J. Phys. Chem. C*, **117**, 6664–6668 (2013).

(5) イリジウムナノ粒子によるニトロ芳香族の官能基選択的水素化反応

PVP で安定化したイリジウムナノ粒子が, -CHO, >C=O, -CN, -Cl 基を含むニトロ芳香族の水素化反応に対して選択的な触媒として作用することを見出した。水素化反応は, 大気圧の水素雰囲気中, 室温条件下で進行し, 対応するアニリン化合物が選択的に得られた。

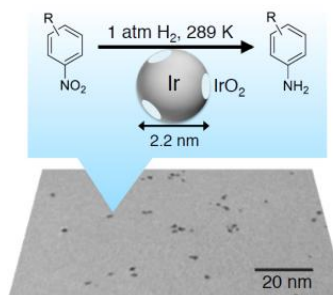


図5 PVP 安定化イリジウムナノ粒子触媒によるニトロ芳香族の官能基選択的水素化反応。

1.(1)-5) *Chem. Lett.*, **42**, 1023–1025 (2013).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) P. Maity, S. Takano, S. Yamazoe, T. Wakabayashi, and T. Tsukuda, “Binding motif of terminal alkynes on gold clusters”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9450–9457 (2013).
- 2) P. Maity, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, “Dendrimer encapsulated copper cluster as a chemoselective and regenerable hydrogenation catalyst”, *ACS Catal.*, **3**, 182–185 (2013); corrections, *ACS Catal.*, **3**, 554 (2013).
- 3) Y. Negishi, W. Kurashige, Y. Kobayashi, S. Yamazoe, N. Kojima, M. Seto, and T. Tsukuda, “Formation of a Pd@Au₁₂ superatomic core in Au₂₄Pd₁(SC₁₂H₂₅)₁₈ probed by ¹⁹⁷Au Mössbauer and Pd K-edge EXAFS spectroscopy”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3579–3583 (2013).
- 4) T. Watanabe and T. Tsukuda, “Structural characterization of unprecedented Al₁₄O[−] and Al₁₅O₂[−]: photoelectron spectroscopy and density functional calculations”, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 6664–6668 (2013).
- 5) Md. J. Sharif, P. Maity, S. Yamazoe, and T. Tsukuda, “Selective hydrogenation of nitroaromatics by colloidal Iridium nanoparticles”, *Chem. Lett.*, **42**, 1023–1025 (2013).
- 6) W. Kurashige, S. Yamazoe, K. Kanehira, T. Tsukuda, and Y. Negishi, “Selenolate-protected Au₃₈ nanoclusters: isolation and structural characterization”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3181–3185 (2013).
- 7) Md. J. Sharif, M. Yamauchi, S. Toh, S. Matsumura, S. Noro, K. Kato, M. Takata, and T. Tsukuda, “Enhanced magnetization in highly-crystalline and atomically-mixed bcc Fe-Co nanoalloys prepared by hydrogen reduction of oxide composites”, *Nanoscale*, **5**, 1489–1493 (2013).
- 8) A. Bruma, F. Negreiros, S. Xie, T. Tsukuda, R. L. Johnston, A. Fortunelli, and Z. Y. Li, “Direct atomic imaging and density functional theory study of Au₂₄Pd₁ cluster catalyst”, *Nanoscale*, **5**, 9620–9625 (2013).
- 9) N. Nishida, A. Miyashita, T. Tsukuda, and H. Tanaka, “Production of oxidation-resistant copper nanoparticles on carbon nanotubes by photoreduction”, *Chem. Lett.*, **42**, 168–170 (2013).
- 10) N. Kojima, Y. Kobayashi, Y. Negishi, M. Seto, and T. Tsukuda, “Structural Evolution of Glutathionate-protected gold clusters studied by means of ¹⁹⁷Au Mössbauer spectroscopy”, *Hyperfine Interact.*, **217**, 91–98 (2013).

2. 総説・解説

- 1) 西垣潤一，佃達哉：「ここまで来た！合金クラスターの精密合成--原子精度での異種金属の導入がもたらす新たな展開」，*化学*, **68**, 70–71 (2013).
- 2) 山添誠司，佃達哉：「担持金属クラスター触媒の精密合成」，*触媒*, **55**, 38–43 (2013).