

LABORATORY OF CATALYTIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Surface Plasmon Resonance in Gold Ultrathin Nanorods and Nanowires”

We synthesized and measured optical extinction spectra of Au ultrathin (diameter: 1.6 nm) nanowires (UNWs) with controlled lengths in the range 20–400 nm, exhibiting broad band in the IR region whose peak positions were red-shifted with the length. These IR bands are assigned to the longitudinal mode of the surface plasmon resonance.

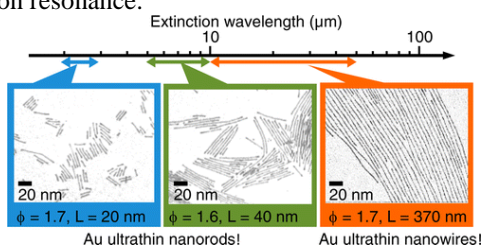


Fig. 1 The structures and optical absorption of AuUNWs. 1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8489–8491 (2014).

(2) “Thiolate-mediated Selectivity Control in Aerobic Alcohol Oxidation”

Supported Au_{25} clusters were prepared through the calcination of $Au_{25}(SC_{12}H_{25})_{18}$ on hierarchically porous carbon nanosheets. The thiolate coverage on Au_{25} gradually decreased with increasing calcination temperature and period. The catalysis of these Au_{25} clusters was studied for the aerobic oxidation of benzyl alcohol. The selectivity for benzaldehyde formation was remarkably improved with the increase in the amount of residual thiolates on Au_{25} , while the activity was reduced. This observation is attributed to the dual roles of the thiolates: the inhibition of the esterification reaction on the cluster surface by site isolation and the reduction of the oxidation ability of Au_{25} by electron withdrawal.

1.(1)-2) *ACS Catal.*, **4**, 3696–3700 (2014).

(3) “The Preferential Location of Coinage Metal Dopants (M = Ag or Cu) in $[Au_{25-x}M_x(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ ($x \sim 1$) as Determined by EXAFS and DFT Calculations”

The preferential locations of Ag and Cu atoms in the initial stage of doping into $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^-$ were studied by X-ray absorption spectroscopy and density functional theory computations. The extended X-ray absorption fine structure indicated that the Ag dopant occupied a surface site in the icosahedral Au_{13} core, while the Cu dopant was preferentially located at the oligomer site. Theoretical studies suggest that the mixing patterns of bimetallic clusters are determined not only by the

thermodynamic stability but also by the durability of the mixed structure under synthetic and storage conditions.

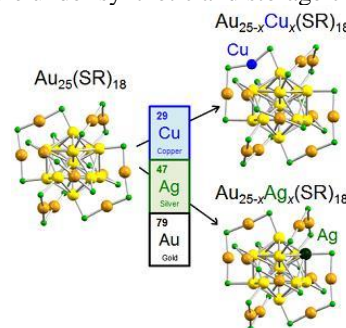


Fig. 2 Doping of Cu or Ag into $Au_{25}(SR)_{18}$. 1.(1)-9) *J. Phys. Chem. C*, **118**, 25284–25290 (2014).

(4) “A Face-sharing Bi-icosahedral Model for Al_{23}^- ”

A face-sharing bi-icosahedral motif is theoretically proposed as a candidate structure of the magic cluster, Al_{23}^- . The structure can be viewed as a quasi-molecule made of two Al_{13} superatoms with an open electronic configuration via constructive overlap of 1F and 2P superatomic orbitals.

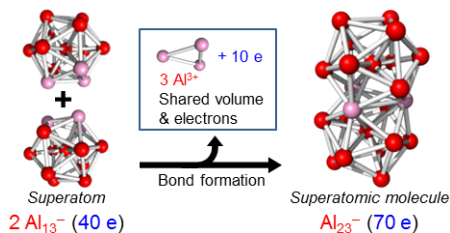


Fig. 3 Bonding scheme of bi-icosahedral Al_{23}^- . 1.(1)-10) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 21717–21720 (2014).

(5) “A Twisted Bi-icosahedral Au_{25} Cluster Enclosed by Bulky Arenethiolates”

Ligation of 2,6-diphenylbenzenethiol (DppSH) onto Au clusters stabilized by poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) and subsequent core etching yielded a single cluster $Au_{25}(SDpp)_{11}$. We propose a bi-icosahedral Au_{25} core whose 22 Au surface atoms are capped directly by 11 bulky arenethiolates.

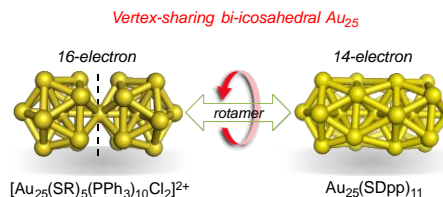


Fig. 4 A proposed structure of Au_{25} core of $Au_{25}(SDpp)_{11}$. 1.(1)-7) *Chem. Commun.*, **50**, 839–841 (2014).

研究ハイライト

(1) 極細金ナノロッドとナノワイヤの合成と表面プラズモン共鳴

極細 (直径 1.6 nm) の Au ナノワイヤ (AuNW) を長さ 20-400 nm で合成し, 吸収スペクトルを測定したところ, IR 領域にブロードバンドが観測された。長さ依存してピーク位置が赤方偏移した。これらの IR バンドは縦軸方向の表面プラズモン共鳴モードであると帰属した。

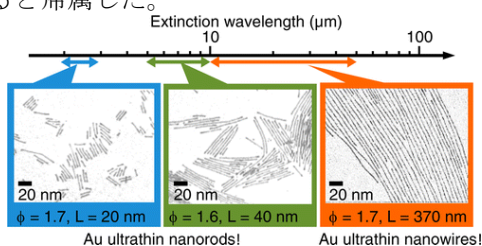


図 1 AuUNW の構造と吸収波長依存性
1.(1)-1) *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8489–8491 (2014).

(2) チオール被覆率によるアルコールの選択的空気酸化反応の制御

$\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ クラスタを多孔質炭素ナノシート上で焼成して担持 Au_{25} クラスタを作成した。焼成温度および時間の増加とともにチオールによる Au_{25} の被覆率が徐々に減少した。ベンジルアルコールの空気酸化反応に対する触媒活性を調べたところ, 残留チオラート量が多いと活性は減少するものの, ベンズアルデヒド生成の選択性が向上した。この結果は, チオラート配位による site isolation と電子求引の効果によるものと結論した。

1.(1)-2) *ACS Catal.*, **4**, 3696–3700 (2014).

(3) X 線吸収分光法および密度汎関数計算による $[\text{Au}_{25-x}\text{M}_x(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ ($x \sim 1$) 中の $\text{M} = \text{Ag}$ および Cu 位置の決定

$[\text{Au}_{25}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]^-$ への Ag および Cu のドーブ初期過程における原子位置を, X 線吸収分光法と DFT 計算によって調べた。X 線吸収端微細構造解析によって, Ag 原子は Au_{13} コアの表面サイトを占有するのに対して, Cu 原子はオリゴマーサイトに位置することを明らかにした。ドーパント元素によって占有サイトが異なる現象は, 熱力学的安定性と空気中での安定性によることが示唆された。

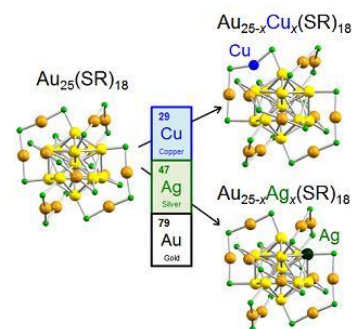


図 2 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ への Cu または Ag のドーブパターン
1.(1)-9) *J. Phys. Chem. C*, **118**, 25284–25290 (2014).

(4) Al_{23}^- の面共有双二十面体型モデル

魔法数クラスターである Al_{23}^- の構造モデルとして, 面共有双二十面体型を理論的に提唱した。この構造では, 2 つの Al_{13} 開殻超原子が 1F および 2P 超原子軌道の重ね合わせによって分子状軌道を構築している。

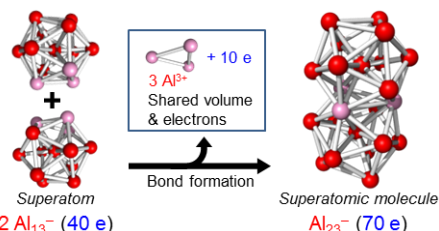


図 3 双二十面体型 Al_{23}^- の結合様式
1.(1)-10) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 21717–21720 (2014).

(5) かさ高いアレンチオラートで保護されたねじれ面共有双二十面体型 Au_{25} クラスタ

ポリビニルピロリドンで保護された Au クラスタに対して 2,6 - ジフェニルベンゼンチオール (DppSH) を配位することで, $\text{Au}_{25}(\text{SDpp})_{11}$ を選択的に得た。双二十面体構造の Au_{25} コアの 22 個の表面原子に対して 11 分子のかさ高いアレンチオラートが直接配位した構造を提唱した。

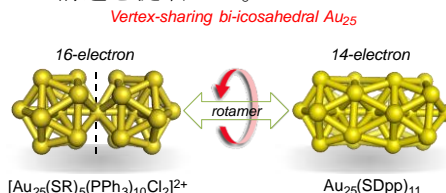


図 4 $\text{Au}_{25}(\text{SDpp})_{11}$ の Au_{25} コアに対して提唱した構造
1.(1)-7) *Chem. Commun.*, **50**, 839–841 (2014).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) R. Takahata, S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Surface Plasmon Resonance in Gold Ultrathin Nanorods and Nanowires”, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 8489–8491 (2014).
- 2) T. Yoskamtorn, S. Yamazoe, R. Takahata, J. Nishigaki, A. Thivasasith, J. Limtrakul, T. Tsukuda, “Thiolate-mediated Selectivity Control in Aerobic Alcohol Oxidation”, *ACS Catal.*, **4**, 3696–3700 (2014).
- 3) M. Azubel, J. Koivisto, S. Malola, D. Bushnell, G. L. Hura, A. L. Koh, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, M. Pettersson, H. Häkkinen, R. D. Kornberg, “Electron Microscopy of Gold Nanoparticles at Atomic Resolution”, *Science*, **345**, 909–912 (2014).
- 4) S. Yamazoe, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Nonscalable Oxidation Catalysis of Gold Clusters”, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 816–824 (2014).
- 5) W. Kurashige, S. Yamazoe, M. Yamaguchi, K. Nishido, K. Nobusada, T. Tsukuda, Y. Negishi, “Au₂₅ Clusters Containing Unoxidized Tellurolates in the Ligand Shell”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2072–2076 (2014).
- 6) M. Yamauchi, K. Okubo, T. Tsukuda, K. Kato, M. Takata, S. Takeda, “Hydrogen-Induced Structural Transformation of AuCu Nanoalloys Probed by Synchrotron X-ray Diffraction Techniques”, *Nanoscale*, **6**, 4067–4071 (2014).
- 7) J. Nishigaki, S. Yamazoe, S. Kohara, A. Fujiwara, W. Kurashige, Y. Negishi, T. Tsukuda, “A Twisted Bi-icosahedral Au₂₅ Cluster Enclosed by Bulky Arenethiolates”, *Chem. Commun.*, **50**, 839–841 (2014).
- 8) J. Nishigaki, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Chemically-Modified Gold Superatoms and Superatomic Molecules”, *Chem. Rec.*, **14**, 897–909 (2014).
- 9) S. Yamazoe, W. Kurashige, K. Nobusada, Y. Negishi, T. Tsukuda, “The Preferential Location of Coinage Metal Dopants (M = Ag or Cu) in [Au_{25-x}M_x(SC₂H₄Ph)₁₈]⁻ (x~1) as Determined by EXAFS and DFT Calculations”, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 25284–25290 (2014).
- 10) K. Koyasu, T. Tsukuda, H. Tanaka, “A Face-sharing Bi-icosahedral Model for Al₂₃⁻”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 21717–21720 (2014).
- 11) Md. J. Sharif, S. Yamazoe, T. Tsukuda, “Selective Hydrogenation of 4-Nitrobenzaldehyde to 4-Aminobenzaldehyde by Colloidal RhCu Bimetallic Nanoparticles”, *Topics Catal.*, **57**, 1049–1053 (2014).

2. 総説・解説

- 1) 高野慎二郎・佃達哉：「超原子と超原子分子:金原子がつくるナノ構造体の美の世界」, *化学と教育*, **62**, 602 (2014).

3. 著書

- 1) S. Yamazoe, T. Tsukuda: “Metal clusters in catalysis” in “Functional nanometer-sized clusters of transition metals: Synthesis, properties and applications”, edited by W. Chen, S. Chen (RSC Smart Materials Series, 2014) page 291–322.