

LABORATORY OF CATALYTIC CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Synergistic Effects of Pt and Cd Codoping to Icosahedral Au₁₃ Superatoms”

We synthesized a new trimetallic cluster [PtCdAu₂₃(SC₂H₄Ph)₁₈]⁻, which has an icosahedral Pt@CdAu₁₁ superatomic core with 8e, and investigated codoping effect of group X and XII atoms. It is experimentally shown that the HOMO–LUMO gap is increased mainly due to Pt doping, while the photoluminescence quantum yield (PLQY) is synergistically enhanced by the doping of Pt and Cd.

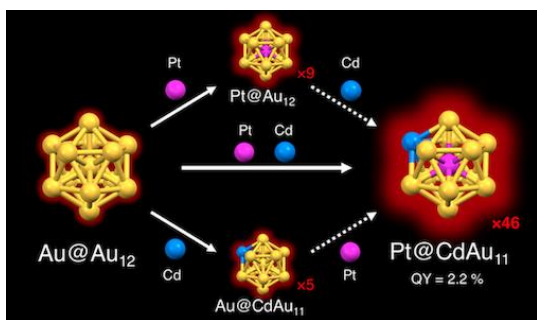


Fig. 1 Synergistical enhancement of PLQY by codoping of Pt and Cd atoms in Pt@CdAu₁₁ superatomic core.

1.(1)-1) *J. Phys. Chem. C*, **124**, 23923–23929 (2020).

(2) “Electron Binding in a Superatom with a Repulsive Coulomb Barrier: The Case of [Ag₄₄(SC₆H₃F₂)₃₀]⁴⁺ in the Gas Phase”

The electron binding mechanism in chemically synthesized [Ag₄₄(SC₆H₃F₂)₃₀]⁴⁺ (SC₆H₃F₂ = 3,4-difluorobenzenethiolate) was studied by gas phase photoelectron spectroscopy (PES). PES features negative adiabatic electron affinity (AEA) and a repulsive Coulomb barrier (RCB, 2.7 eV), showing that [Ag₄₄(SC₆H₃F₂)₃₀]⁴⁺ is energetically metastable with respect to electron autodetachment. However, it is revealed that [Ag₄₄(SC₆H₃F₂)₃₀]⁴⁺ does not release an electron upon collisional excitation. DFT computations confirmed the negative AEA of [Ag₄₄(SC₆H₃F₂)₃₀]³⁻ and interpreted the PE spectrum by taking into account tunneling electron photodetachment through the RCB.

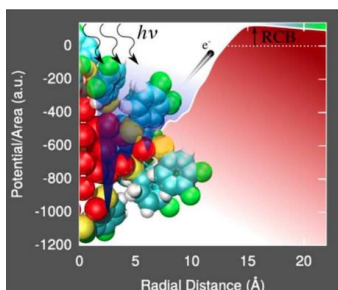


Fig. 2 Negative AEA and RCB of [Ag₄₄(SC₆H₃F₂)₃₀]⁴⁺ and the calculated potential.

1.(1)-2) *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 3069–3074 (2020).

(3) “Sequential Growth of Iridium Cluster Anions Based on Simple Cubic Packing”

Geometric structures of iridium cluster anions, Ir_n⁻ (n = 3–15) were examined by ion mobility mass spectrometry, photoelectron spectroscopy, and DFT calculation. It is revealed that Ir_n⁻ with n ≥ 5 favor taking a cubic motif in contrast to the fcc structures in the corresponding nanoparticles and bulk. A growth sequence of Ir_n⁻ for n = 5–15 is proposed: Ir atoms are sequentially attached to one side of the square plane of Ir₄⁻ to form a cubic Ir₈⁻, and are then continuously attached on one of the square facets of Ir₈⁻ for n = 9–12 and Ir₁₂⁻ for n = 13–15.

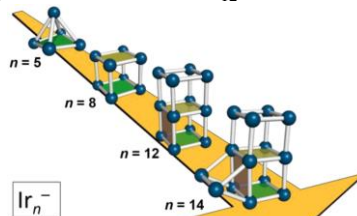


Fig. 3 Structural transition of Ir_n⁻ (n = 5–14) measured by ion mobility mass spectrometry.

1.(1)-5) *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 17842–17846 (2020).

(4) “Electron-Rich Gold Clusters Stabilized by Polyvinylpyridines as Robust and Active Oxidation Catalysts”

We here introduced poly(*n*-vinylpyridine) (P*n*VP, n = 2, 4) as an electron-donating stabilizer for small (<2 nm) Au clusters and elucidated how coordinating pyridines affect the physical, optical, chemical, and catalytic properties of Au clusters. Spectroscopic measurements and theoretical calculation suggested that P*n*VP-stabilized Au clusters improved robustness in aerobic oxidation of alcohols compared to poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-stabilized ones, while retaining catalytic activities.

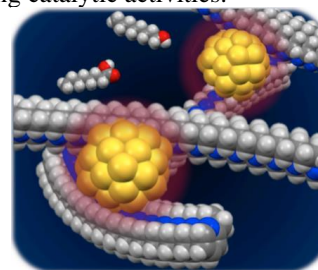


Fig. 4 P*n*VP-stabilized Au clusters show improved robustness in aerobic oxidation of alcohols retaining catalytic activities.

1.(1)-6) *Langmuir*, **36**, 7844–7849 (2020).

化学反応学研究室

研究ハイライト

- (1) 正二十面体型 Au_{13} 超原子への Pt および Cd の共ドーブによる協同効果

正二十面体型の 8 電子 Pt@CdAu_{11} をコアとする新規な三分金属クラスター $[\text{PtCdAu}_{23}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}]$ を合成し、10 および 12 族元素のドーブ効果を調べた。HOMO-LUMO ギャップ増加は Pt ドープ、発光収量 (PLQY) 増加は Pt と Cd の協同効果で説明できた。

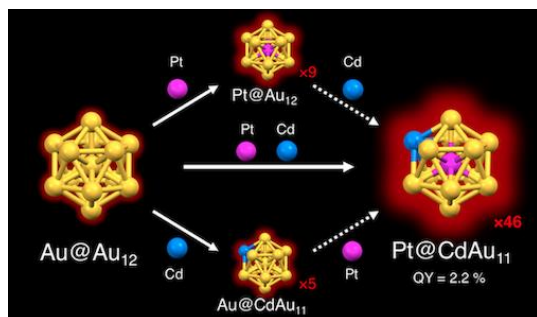


図 1 Pt@CdAu_{11} 超原子コアへの Pt および Cd 原子の共ドーブによる協同効果による PLQY の増加
1.(1)-1) *J. Phys. Chem. C*, **124**, 23923–23929 (2020).

- (2) クーロン障壁をもつ超原子中の電子の束縛:
気相中の $[\text{Ag}_{44}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_{30}]^{4-}$

化学合成された $[\text{Ag}_{44}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_{30}]^{4-}$ ($\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2 = 3,4$ -ジフルオロベンゼンチオラート) 中の電子の束縛機構を、気相光電子分光法 (PES) を適用して調べた。PES では負の断熱電子親和力 (AEA) とクーロン障壁 (RCB, 2.7 eV) が観測されたが、衝突励起しても電子が脱離しなかった。DFT 計算からも負の AEA が示され、RCB を考慮して光電子スペクトル形状も説明された。

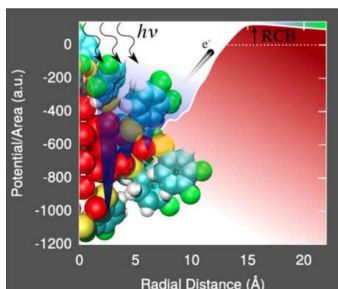


図 2 $[\text{Ag}_{44}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_{30}]^{4-}$ の負の AEA と RCB, ならびに計算で得られたポテンシャル

1.(1)-2) *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 3069–3074 (2020).

- (3) イリジウムクラスター負イオンの立方体形状に基づいた一連の成長

イリジウムクラスター Ir_n^- ($n = 3-15$) の幾何構造をイオン移動度質量分析法, 光電子分光法, DFT 計算から調べた。 $n \geq 5$ に対して, バルクやナノ粒子の fcc 構造と対照的な立方体型の成長を提唱した: Ir_4^- , Ir_8^- , Ir_{12}^- の 1 つの正方形の面に Ir 原子が順次付加して, 立方体形状に基づいて連続的に成長する。

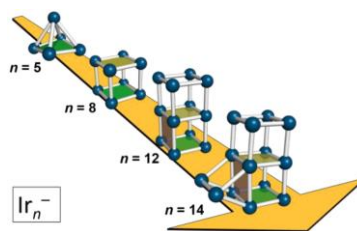


図 3 イオン移動度分析による Ir_n^- ($n = 5-14$) の構造変化
1.(1)-5) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 17842–17846 (2020).

- (4) ポリビニルピリジンで安定化された電子豊富な金クラスターの堅牢で活性な酸化触媒

電子供与性高分子のポリ(n -ビニルピリジン) (PnVP, $n = 2, 4$) で安定化された Au クラスターの物理的, 化学的, 光学特性および触媒活性を調べた。分光測定と DFT 計算から, ポリ(N -ビニルピロリドン) (PVP) で安定化 Au クラスターと同程度の触媒活性を維持しつつ, 空気酸化反応に対する耐久性が向上することが示唆された。

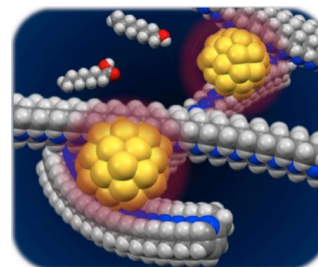


図 4 PnVP 安定化 Au クラスターは, アルコールの空気酸化反応の触媒活性が PVP 安定化 Au クラスターと同程度であるが, 耐久性が向上した。

1.(1)-6) *Langmuir*, **36**, 7844–7849 (2020).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) M. Suyama, S. Takano, T. Tsukuda, “Synergistic Effects of Pt and Cd Codoping to Icosahedral Au₁₃ Superatoms”, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 23923–23929 (2020).
- 2) Y. Tasaka, K. Nakamura, S. Malola, K. Hirata, K. Kim, K. Koyasu, H. Häkkinen, T. Tsukuda, “Electron Binding in a Superatom with a Repulsive Coulomb Barrier: the Case of [Ag₄₄(SC₆H₃F₂)₃₀]⁴⁺ in Gas Phase”, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 3069–3074 (2020).
- 3) S. Ito, K. Koyasu, S. Takano, T. Tsukuda, “Collision-Induced Reductive Elimination of 1,3-Diynes from [MAu₂₄(C≡CR)₁₈]²⁻ (M = Pd, Pt) Yielding Clusters of Superatoms”, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 19119–19125 (2020).
- 4) K. Koyasu, K. Tsuruoka, S. Kameoka, A.-P. Tsai, T. Tsukuda, “Au₃Si₄⁻ and Au₄Si₄: Electronically Equivalent but Different Polarity Superatoms”, *J. Phys. Chem. A*, **124**, 7710–7715 (2020).
- 5) K. Koyasu, R. Tomihara, T. Nagata, J. W. J. Wu, M. Nakano, K. Ohshimo, F. Misaizu, T. Tsukuda, “Sequential Growth of Iridium Cluster Anions Based on Simple Cubic Packing”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 17842–17846 (2020).
- 6) A. Matsuo, S. Hasegawa, S. Takano, T. Tsukuda, “Electron-Rich Gold Clusters Stabilized by Polyvinylpyridines as Robust and Active Oxidation Catalysts”, *Langmuir*, **36**, 7844–7849 (2020).
- 7) H. Hirai, S. Takano, T. Nakamura, T. Tsukuda, “Understanding Doping Effects on Electronic Structures of Gold Superatoms: A Case Study of Diphosphine-Protected M@Au₁₂ (M = Au, Pt, Ir)”, *Inorg. Chem.* **59**, 17889–17895 (2020).
- 8) S. Hayashi, S. Yamazoe, T. Tsukuda, “Base Catalytic Activity of [Nb₁₀O₂₈]⁶⁻: Effect of Counter Cation”, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 10975–10980 (2020).
- 9) R. Takahata, S. Yamazoe, Y. Maehara, K. Yamazaki, S. Takano, W. Kurashige, Y. Negishi, K. Gohara, T. Tsukuda, “Electron Microscopic Observation of an Icosahedral Au₁₃ Core in Au₂₅(SeR)₁₈ and Reversible Isomerization between Icosahedral and Face-Centered Cubic Cores in Au₁₄₄(SC₂H₄Ph)₆₀”, *J. Phys. Chem. C* **124**, 6907–6912 (2020).
- 10) D. Guzmán, M. Isaacs, T. Tsukuda, S. Yamazoe, R. Takahata, R. Schrebler, A. Burgos, I. Osorio-Román, F. Castillo, “CdTe Quantum Dots Modified Electrodes ITO-(polycation/QDs) for Carbon Dioxide Reduction to Methanol”, *Appl. Surf. Sci.* **509**, 145386 (10 pages) (2020).
- 11) H. Asakura, S. Yamazoe, T. Misumi, A. Fujita, T. Tsukuda, T. Tanaka, “xTunes: A New XAS Processing Tool for Detailed and On-the-fly Analysis”, *Radiat. Phys. Chem.*, **175**, 108270 (4 pages) (2020).

2. 総説・解説

- 1) H. Hirai, S. Ito, S. Takano, K. Koyasu, T. Tsukuda, “Ligand-Protected Gold/Silver Superatoms: Current Status and Emerging Trends”, *Chem. Sci.*, **11**, 12233–12248 (2020).
- 2) 陶山めぐみ・佃達哉: 「Au₁₃超原子に対する Pt および Cd 共ドーピングの相乗効果」, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **76**, 73–74 (2020).
- 3) 伊藤絵美・佃達哉: 「ヒドリドのドーピングを契機とする金超原子の高選択変換反応を利用した標的合成」, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **76**, 72–73 (2020).
- 4) 松田翔太郎・佃達哉: 「原子数が制御された銅クラスターその精密合成と基礎物性の評価」, *化学*, **75**, 64 (2020).

- 5) 高野慎二郎・伊藤駿・佃達哉：「ヒドリドドーピングを鍵とする金超原子の精密変換反応の開拓：表面化学修飾」，*ナノ学会会報*, **18**, 31–36 (2020).