

## 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 実績報告書

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	孤立モデル系を規範とする革新的金属クラスター触媒の開拓
研究機関・ 部局・職名	東京大学・理学系研究科・教授
氏名	佃達哉

1. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

2. 収支の状況

(単位:円)

	交付決定額	交付を受けた額	利息等収入 額	収入額合計	執行額	未執行額	既返還額
直接経費	121,000,000	121,000,000	0	121,000,000	121,000,000	0	0
間接経費	36,300,000	36,300,000	0	36,300,000	36,300,000	0	0
合計	157,300,000	157,300,000	0	157,300,000	157,300,000	0	0

3. 執行額内訳

(単位:円)

費目	平成22年度	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
物品費	845,585	38,002,400	20,245,408	7,067,702	66,161,095
旅費	0	4,360,710	3,546,652	2,316,197	10,223,559
謝金・人件費等	0	6,546,623	14,481,898	9,829,334	30,857,855
その他	254,415	8,690,267	2,367,853	2,444,956	13,757,491
直接経費計	1,100,000	57,600,000	40,641,811	21,658,189	121,000,000
間接経費計	330,000	17,280,000	0	18,690,000	36,300,000
合計	1,430,000	74,880,000	40,641,811	40,348,189	157,300,000

4. 主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関名
ガスクロマトグラフ質量分析計	島津製作所	1	10,437,000	10,437,000	2011/9/29	東京大学
デジタル5軸制御磁気軸受型 ターボ分子ポンプ	UTM-2300FW	2	3,078,290	6,156,580	2012/2/28	東京大学
エキシマレーザ	ArF仕様 PSX- 100-193	1	2,715,877	2,715,877	2011/7/14	東京大学
局所排気設備	株式会社ダルトン	1	1,163,400	1,163,400	2012/12/25	東京大学
自動比表面積/細孔分布測定装置	日本ベル(株)	1	4,406,850	4,406,850	2012/11/21	東京大学
触媒分析装置	日本ベル(株)	1	8,120,490	8,120,490	2012/12/26	東京大学
HiPace300/TC400 ターボ ポンプセット CF152	ファイファー社	1	871,500	871,500	2013/5/31	東京大学
Amイオン化源	アドキャップバ キュームテクノロ ジー社	1	517,072	517,072	2013/10/18	東京大学

5. 研究成果の概要

本研究では、まず金属クラスターがもつ特異的な化学的性質を理解し、この知見に基づいて狙った機能を持つ金属クラスター触媒の創出を目指した。金属クラスターのサイズ・組成・表面状態を原子精度で制御する合成技術を確認し、これらの構造因子が触媒機能に及ぼす効果を明らかにした。希少元素の代替による「元素戦略」に対する貢献を目指して、銅やアルミニウムなどの汎用元素を利用した高性能金属クラスター触媒を開発した。また、有機配位子との化学的相互作用を利用して、金属クラスターを超原子とする新しい階層の物質開拓の端緒を開いた。

課題番号	GR003
------	-------

## 先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム) 研究成果報告書

本様式の内容は一般に公表されます
------------------

研究課題名 (下段英語表記)	孤立モデル系を規範とする革新的金属クラスター触媒の開拓
	Development of innovative metal cluster catalysts based on rational design principle
研究機関・部局・ 職名 (下段英語表記)	東京大学・理学系研究科・教授
	Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo Professor
氏名 (下段英語表記)	佃 達哉
	Tatsuya Tsukuda

### 研究成果の概要

(和文):

直径 2nm 以下の金属クラスターがもつ特異な潜在能力を引き出すことで、環境や希少資源の保全を実現する革新的な触媒の開発に取り組んだ。具体的には、真空中に孤立した状態の金属クラスターの化学的性質と構造因子(サイズ・組成・電荷状態)の関係を実験と理論計算の手法を併用して調べるとともに、構造因子を精密に制御しながら金属クラスターを合成する技術を開発した。その結果、金 25 量体クラスターにパラジウムを1原子ドーピングするだけで空気酸化反応に対する活性が劇的に向上すること、銅を含むクラスターが還元反応に対して高い活性と選択性を示すこと、特定の原子数からなるアルミニウムクラスターが酸化触媒として機能する可能性があることなどを見出した。

(英文):

The role of catalysis has been of growing importance for realization of a sustainable society. This project aims to develop innovative catalysts on the basis of high potentiality of metal clusters. To this end, intrinsic chemical properties of bare metal clusters isolated in vacuum were studied. Then, metal cluster catalysts with well-defined size and compositions were synthesized and their catalysis was studied for environmental-friendly processes such as

aerobic oxidation reactions. It was found that single Pd atom doping into Au<sub>25</sub> greatly enhanced the activity for aerobic oxidation and that Cu-based clusters showed high selectivity and activity for hydrogenation reactions. Experimental and theoretical studies on Al clusters suggested a possibility that magic Al clusters will be stable in air and act as oxidation catalysts.

1. 執行金額 157,300,000 円  
(うち、直接経費 121,000,000 円、 間接経費 36,300,000 円)

2. 研究実施期間 平成23年2月10日～平成26年3月31日

### 3. 研究目的

現代社会が直面する諸問題を解決し、持続可能な社会を実現するために、触媒に寄せられる期待と責務はますます大きくなりつつある。これまでの実用触媒の多くは、数～数十ナノメートルサイズの金属ナノ粒子が金属酸化物などの粉末固体に担持された構造をもつ。しかし、金属をナノサイズまで微細化することで触媒の表面積を増加させるという発想から期待される触媒機能の伸びしろには限界があり、根本原理に立ち返った革新的な触媒の開拓が求められている。金属を2 nm以下まで微細化して得られる金属クラスターでは、バルク金属や金属ナノ粒子では見られない独自の幾何・電子構造が発現する。すなわち、構成原子数が100個程度を下回ると、量子サイズ効果や特異的な原子配列構造によって、元素に対する通念を覆す革新的な物性の出現が期待される。また、金属クラスターの構造・安定性・物性は、構成原子数(クラスターサイズ)・化学組成・電荷状態に対して劇的に変化する。これらの多様な構造因子を精密に制御することができれば、特定の元素から多様な触媒機能を引き出すことが可能であろう。すなわち、金属クラスターは、サイズ・組成・電荷など多様な構造パラメーターを介して劇的に化学的性質を変化させることができる、ユニークな反応場を提供する可能性がある。

本研究では、革新的な性能(活性・選択性)を示す金属クラスター触媒の合理的な開拓方法を開拓する。まず、金属クラスターの表面で進行する化学現象の機構を分子論的に理解し、それに基づいた設計指針を打ち立てる。次にそれを実現するために、各種の構造パラメーターを制御しながら金属クラスターを合成する技術を開発する。触媒元素としては、貨幣金属(金・銀・銅)および汎用金属(アルミニウム・銅など)に着目する。一方触媒反応としては、学術的・工業的に重要な酸化および還元反応を取りあげる。とくに酸化については、近年の環境保全に対する強い社会的要請を踏まえ、酸素分子を酸化剤とする空気酸化反応に焦点を絞る。基礎学理に裏打ちされた指導原理に基づいて、金属クラスターを実在触媒として開花・結実させることを目指す。

### 4. 研究計画・方法

#### (1) 孤立金属クラスターの反応性と触媒への展開

孤立金属クラスターが酸素や水素などの小分子をどのように活性化するかを理解し、その知見に基

づいて触媒を開発することを目指す。例としてアルミニウムの魔法数クラスター( $Al_{13}^-$ ,  $Al_{23}^-$ )を取りあげ、高圧酸素下での安定性・反応性を質量分析・光電子分光法・密度汎関数法を用いて明らかにする。さらに、化学的・物理的な方法によるアルミニウム魔法数クラスターの合成に挑戦し、酸化触媒としての可能性を検討する。

(2) 高分子保護金属クラスターの合成と触媒作用

孤立金属クラスター固有の化学的性質を生かした触媒を合成するために、ポリビニルピロリドン(PVP)やポリアミドアミンデンドリマー(PAMAM)など水溶性高分子で比較的弱い相互作用によって保護された金属クラスターの精密合成法を開発する。金属としてはすでに酸素や水素分子との反応性が知られている、金、銅、白金などを対象とする。酸化や還元を中心として、得られた金属クラスターの触媒作用を調べ、気相での反応性との関連を明らかにする。

(3) 担持金属クラスターの精密合成と触媒作用

過酷な条件での利用や容易な回収・再利用を念頭におき、固体表面に担持された金属クラスターの精密合成法を開発する。具体的には、様々な配位子で保護した金クラスターの精密合成と構造評価を行い、これを前駆体としてサイズと化学組成の制御を目指す。アルカン類、アルケン類の部分選択酸化反応やアルコール類の空気酸化を中心として、得られた担持金クラスターの触媒作用を調べ、サイズおよび組成の効果を明らかにする。

5. 研究成果・波及効果

各項目に対する成果は下記の通りである。

(1) 孤立金属クラスターの反応性と触媒への展開

気相で生成したアルミニウムクラスターを高圧の酸素分子と反応させることで、魔法数クラスター( $Al_{13}^-$ ,  $Al_{23}^-$ )以外のクラスターが燃焼して消失するだけでなく、 $Al_{14}O^-$ や  $Al_{15}O_2^-$ という組成の新規クラスターが生成することを発見した。その構造を光電子分光法と密度汎関数法を組み合わせで調べたところ、正二十面体構造の  $Al_{13}$  にひとつ、あるいはふたつの AlO ユニットが結合した構造を持つことが明らかになった。さらに、 $Al_{14}O^-$ や  $Al_{15}O_2^-$ が魔法数クラスター( $Al_{13}^-$ ,  $Al_{23}^-$ )と同様に、空气中で燃焼することなく酸素分子を活性化できることを理論計算によって明らかにした。そこで実際に、固体表面上にアルミニウムクラスターを物理的な方法で作成したが、安定な魔法数クラスターの生成は確認できなかった。アルミニウムクラスターの合成にあたっては電子的に閉殻となる負イオン状態とすることが重要であると考え、理論計算によって適切な安定保護剤を探索したところ、PVP が有望であることを突き止めた。

(2) 高分子保護金属クラスターの合成と触媒作用

PVP で保護した白金クラスターとイリジウムクラスターをサイズ選択的に合成し、それらがベンジルアルコールの空気酸化や芳香族ニトロ化合物の還元反応に対して高い活性と選択性を持つことを見いだした。PVP 保護イリジウムクラスターに銅を導入することで、芳香族ニトロ化合物の還元反応に対する活性を保ったまま選択性を向上させることに成功した。また、銅クラスターが水素を解離し活性化することが理論的に予言されていることに着想を得、PAMAM 保護銅クラスターが還元反応に対して高い選択性を示すことを明らかにした。さらに、PVP 保護銅クラスターは空气中で不可逆的に酸化銅へと変換

されるが、PAMAM で保護することで銅イオンが再生されることを見いだした。これを再還元することで銅クラスター触媒としての再利用ができることを実証した。

### (3) 担持金属クラスターの精密合成と触媒作用

担持金属クラスターの前駆体となる、配位子保護金クラスターの精密合成と構造評価を行った。チオール保護金クラスターや合金クラスターについては  $^{197}\text{Au}$  メスバウワー分光や高エネルギーX線回折法を用いて構造を明らかにした。嵩高い骨格構造をもつチオールを用いて、立体的な効果による新しい金チオール界面構造の構築に成功した。また末端アルキンを利用して、金-炭素共有結合によって安定化された金クラスターの合成をはじめて実現し、その構造を種々の分光法で調べた。チオール保護クラスターを前駆体として、カーボンナノチューブに  $\text{Au}_{25}$  と  $\text{Au}_{24}\text{Pd}$  を担持し、Pd 原子ドープによって酸化反応活性が大幅に向上することを見いだした。この理由を解明するために、EXAFS 解析、最先端電子顕微鏡観察、DFT 計算によって構造を評価するとともに、速度論解析を行い、反応機構を提案した。

本研究では、金属クラスターの構造と化学的な性質の基本的な理解に基づいて、その潜在能力を活かした画期的な触媒の創出に取り組んだ。得られた成果は、酸素・水素などの小分子の活性化を鍵とする環境調和型酸化還元プロセスの開発や元素戦略などへの貢献が期待できる。さらに、本研究で確立した金属クラスターの精密合成法は、触媒にとどまらず、電子デバイス・磁性材料・発光材料など、より広い機能開拓を念頭においたシングルナノメートル物質科学の創成へと結実するであろう。

## 6. 研究発表等

雑誌論文 計 37 件	(掲載済み—査読有り) 計 33 件 1. Hironori Tsunoyama, Yongmei Liu, Tomoki Akita, Nobuyuki Ichikuni, Hidehiro Sakurai, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, "Size-controlled synthesis of gold clusters as efficient catalysts for aerobic oxidation", <i>Catalysis Surveys from Asia</i> , 2011, 15, 230–239. 2. Miho Yamauchi, Tatsuya Tsukuda, "Production of ordered (B2) CuPd nanoalloy by low-temperature annealing under hydrogen atmosphere", <i>Dalton Transactions</i> , 2011, 40, 4842–4845. 3. Yuichi Negishi, Rio Arai, Yoshiki Niihori, Tatsuya Tsukuda, "Isolation and structural characterization of magic silver clusters protected by 4-( <i>tert</i> -butyl)benzyl mercaptan", <i>Chemical Communications</i> , 2011, 47, 5693–5695. 4. Tatsuya Tsukuda, Yuichi Negishi, Yasushi Kobayashi, Norimichi Kojima, " <sup>197</sup> Au Mössbauer spectroscopy of Au <sub>25</sub> (SG) <sub>18</sub> <sup>-</sup> revisited", <i>Chemistry Letters</i> , 2011, 40, 1292–1293. 5. Prasenjit Maity, Hironori Tsunoyama, Miho Yamauchi, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, "Organogold clusters protected by phenylacetylene", <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 2011, 133, 20123–20125. 6. Stefan E. Huber, Chompunuch Warakulwit, Jumras Limtrakul, Tatsuya Tsukuda, Michael Probst, "Thermal stabilization of thin gold nanowires by surfactant-coating: a molecular dynamic study", <i>Nanoscale</i> , 2012, 4, 585–590. 7. Masanori Sakamoto, Daisuke Tanaka, Hironori Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Yoshihiro Minagawa, Yutaka Majima, Toshiharu Teranishi, "Platonic hexahedron composed of six organic faces with an inscribed Au cluster", <i>Journal of the American Chemical Society</i> , 2012, 134, 816–819. 8. Tatsuya Tsukuda, "Toward an atomic-level understanding of size-specific properties of protected and stabilized gold clusters", <i>Bulletin of Chemical Society of Japan</i> , 2012, 85, 151–168. 9. M. Jakir Hossain, Hironori Tsunoyama, Miho Yamauchi, Nobuyuki Ichikuni, Tatsuya Tsukuda, "High-yield synthesis of PVP-stabilized small Pt clusters by microfluidic method", <i>Catalysis Today</i> , 2012, 183, 101–107. 10. Norimichi Kojima, Kazuhiro Ikeda, Yasuhiro Kobayashi, Tatsuya Tsukuda, Yuichi Negishi, Genta Harada, Tadashi Sugawara, Makoto Seto, "Study on the structure and electronic state of thiolate-protected gold clusters by means of <sup>197</sup> Au Mössbauer spectroscopy", <i>Hyperfine Interactions</i> , 2012, 207, 127–131. 11. Prasenjit Maity, Tomonari Wakabayashi, Nobuyuki Ichikuni, Hironori Tsunoyama, Songhai Xie, Miho Yamauchi and Tatsuya Tsukuda, "Selective synthesis of organogold magic clusters Au <sub>54</sub> (C≡CPh) <sub>26</sub> ", <i>Chemical Communications</i> , 2012, 48, 6085–6087. 12. Yisong Han, Dongsheng He, Yongmei Liu, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, Ziyou Li, "Size and shape of nanoclusters: Single-shot imaging approach", <i>Small</i> , 2012, 8, 2361–2364. 13. Nobuyuki Ichikuni, Osamu Tsuchida, Jun Naganuma, Takayoshi Hara, Hironori, Tsunoyama, Tatsuya Tsukuda, Shogo Shimazu, "Preparation and catalysis of supported NiO nanocluster
----------------	--

- for oxidative coupling of thiophenol”, *Transactions of Material Society of Japan*, 2012, 37, 177–180.
14. Prasenjit Maity, Songhai Xie, Miho Yamauchi, Tatsuya Tsukuda, “Stabilized gold clusters: from isolation toward controlled synthesis”, *Nanoscale*, 2012, 4, 4027–4038.
15. Yuichi Negishi, Chihiro Sakamoto, Tatsuya Ohyama, Tatsuya Tsukuda, “Synthesis and the origin of the stability of thiolate-protected Au<sub>130</sub> and Au<sub>187</sub> clusters”, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2012, 3, 1624–1628.
16. Songhai Xie, Hironori Tsunoyama, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda, “Enhancement in aerobic alcohol oxidation catalysis of Au<sub>25</sub> clusters by single Pd atom doping”, *ACS Catalysis*, 2012, 2, 1519–1523.
17. Junichi Nishigaki, Risako Tsunoyama, Hironori Tsunoyama, Nobuyuki Ichikuni, Seiji Yamazoe, Yuichi Negishi, Mikinao Itoh, Tsukasa Matsuo, Kohei Tamao, Tatsuya Tsukuda, “A new binding motif of sterically demanding thiolates on a gold cluster”, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134, 14295–14297.
18. Hirotake Kitagawa, Nobuyuki Ichikuni, Takayoshi Hara, Shogo Shimazu, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, “Size control of Ni nanocluster by the carbon chain length of secondary alkoxide”, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 2012, 10, 648–650.
19. Prasenjit Maity, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, “Dendrimer encapsulated copper cluster as a chemoselective and regenerable hydrogenation catalyst”, *ACS Catalysis*, 2013, 3, 182–185.
20. Prasenjit Maity, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, “Corrections to Dendrimer encapsulated copper cluster as a chemoselective and regenerable hydrogenation catalyst”, *ACS Catalysis*, 2013 3, 554–554.
21. Naoki Nishida, Akira Miyashita, Tatsuya Tsukuda, Hideki Tanaka, “Production of oxidation-resistant copper nanoparticles on carbon nanotubes by photoreduction”, *Chemistry Letters*, 2013, 42, 168–170.
22. Md Jafar Sharif, Miho Yamauchi, Shoichi Toh, Syo Matsumura, Shin-ichiro Noro, Kenichi Kato, Masaki Takata, Tatsuya Tsukuda, “Enhanced magnetization in highly-crystalline and atomically-mixed bcc Fe-Co nanoalloys prepared by hydrogen reduction of oxide composites”, *Nanoscale*, 2013, 5, 1489–1493.
23. Tomomi Watanabe, Tatsuya Tsukuda, “Structural characterization of unprecedented Al<sub>14</sub>O<sup>-</sup> and Al<sub>15</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>: Photoelectron spectroscopy and density functional calculation”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117, 6664–6668.
24. Norimichi Kojima, Yasuhiro Kobayashi, Yuichi Negishi, Makoto Seto, Tatsuya Tsukuda, “Structure evolution of glutathionate-protected gold clusters studied by means of <sup>197</sup>Au Mössbauer spectroscopy”, *Hyperfine Interactions*, 2013, 217, 91–98.
25. Md Jafar Sharif, Prasenjit Maity, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, “Selective hydrogenation of nitroaromatics by colloidal Iridium nanoparticles”, *Chemistry Letters*, 2013, 42, 1023–1025.
26. Prasenjit Maity, Shinjiro Takano, Seiji Yamazoe, Tomonari Wakabayashi, Tatsuya Tsukuda, “Binding motif of terminal alkynes on gold clusters”, *Journal of the American Chemical*

	<p><b>Society</b>, 2013, 135, 9450–9457.</p> <p>27. Wataru Kurashige, Seiji Yamazoe, Keita Kanehira, Tatsuya Tsukuda, Yuichi Negishi, “Selenolate-protected Au<sub>38</sub> nanoclusters: Isolation and structural characterization”, <b>Journal of Physical Chemistry Letters</b>, 2013, 4, 3181–3185.</p> <p>28. A. Bruma, F. R. Negreiros, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, Roy L. Johnston, Alessandro Fortunelli, Ziyou Y. Li, “Direct atomic imaging and density functional theory study of Au<sub>24</sub>Pd<sub>1</sub> cluster catalyst”, <b>Nanoscale</b>, 2013, 5, 9620–9625.</p> <p>29. Yuichi Negishi, Wataru Kurashige, Yasuhiro Kobayashi, Seiji Yamazoe, Norimichi Kojima, Makoto Seto, Tatsuya Tsukuda, “Formation of a Pd@Au<sub>12</sub> superatomic core in Au<sub>24</sub>Pd<sub>1</sub>(SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)<sub>18</sub> probed by <sup>197</sup>Au Mössbauer and Pd K-edge EXAFS spectroscopy”, <b>Journal of Physical Chemistry Letters</b>, 2013, 4, 3579–3583.</p> <p>30. Jun-ichi Nishigaki, Seiji Yamazoe, Shinji Kohara, Akihiko Fujiwara, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda, “A twisted bi-icosahedral Au<sub>25</sub> cluster enclosed by bulky arenethiolates”, <b>Chemical Communications</b>, 2014, 50, 839–841.</p> <p>31. Md Jafar Sharif, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, “Selective hydrogenation of 4-nitrobenzaldehyde to 4-aminobenzaldehyde by colloidal RhCu bimetallic nanoparticles”, <b>Topics in Catalysis</b>, 2014, 57, 1049–1053.</p> <p>32. Miho Yamauchi, Kazuya Okubo, Tatsuya Tsukuda, Kenichi Kato, Masaki Takata, Sadamu Takeda, “Hydrogen-induced structural transformation of AuCu nanoalloys probed by synchrotron X-ray diffraction techniques” <b>Nanoscale</b>, 2014, 6, 4067–4071.</p> <p>33. Seiji Yamazoe, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda, “Nonscalable oxidation catalysis of gold clusters”, <b>Accounts of Chemical Research</b>, 2014, 47, 816–824.</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 3 件</p> <p>34. 角山寛規・佃達哉, 「ポリマー保護 Au クラスターの空気酸化触媒作用におけるサイズ特異性とその起源」, <b>表面科学</b>, 2012, 33, 399–403.</p> <p>35. 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」, <b>化学</b>, 2013, 68, 70–71.</p> <p>36. 山添誠司・佃達哉, 「担持金属クラスター触媒の精密合成」, <b>触媒</b>, 2013, 55, 38–43.</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <p>37. Jun-ichi Nishigaki, Kiichirou Koyasu, Tatsuya Tsukuda, “Chemically-modified superatoms and superatomic molecules” <b>Chemical Records</b> (invited account), in press (DOI: 10.1002/tcr.201402011).</p>
<p>会議発表 計 33 件</p>	<p>専門家向け 計 29 件</p> <p>1. GCOE symposium “One–day Workshop on Physical Chemistry of Nano–structured Materials (2011 年 3 月 7 日, 名古屋, 名古屋大学 GCOE 主催), T. Tsukuda, Thiolate–Protected Gold Clusters: Precision Synthesis and Application as Precursors of Size–Controlled Cluster Catalysts</p> <p>2. Symposium on Size Selected Clusters (2011 年 3 月 20–25 日, Davos, Konstanz 大学主催), T. Tsukuda, Aerobic Oxidation Catalyzed by Size–Selected Gold Clusters.</p>



<ol style="list-style-type: none"> <li>3. International Symposium on Monolayer-Protected Clusters (ISMPC11), T. Tsukuda, "Atomically size-controlled synthesis of gold catalysts using monolayer-protected gold clusters", (Jyväskylä, 2011年6月6-9日, Jyväskylä大学主催)</li> <li>4. ワークショップ「ナノ粒子触媒の構造制御と表面化学」, 佃達哉, 「気相金属クラスターと小分子の反応を規範とする触媒設計」(札幌, 2011年06月28-29日, 触媒学会主催)</li> <li>5. International Symposium on Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidations (ADHOC2011), T. Tsukuda, "Aerobic oxidation catalyzed by size-selected gold clusters", (Okinawa, 2011年7月3-9日)</li> <li>6. 14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress 2011, T. Tsukuda, "Aerobic oxidation catalyzed by size-selected gold clusters" (Bangkok, 2011年9月5-8日).</li> <li>7. CMSI 元素戦略WG「触媒の部」実験計算連携検討会, 佃達哉, 「金属クラスターを利用した酸素酸化触媒の合理的開発に向けて」(京都, 2011年11月12日)</li> <li>8. GRI Symposium III on Cluster Science, T. Tsukuda, "Atomically precise synthesis of gold-based clusters: effect of size and composition on aerobic oxidation catalysis" (Nagoya, 2012年2月1-3日).</li> <li>9. UT-SNU-NTU Chemistry Department Joint Symposium, T. Tsukuda, "Atomically precise synthesis of gold-based clusters: effect of size and composition on aerobic oxidation catalysis" (Tokyo, 2012年2月6日).</li> <li>10. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Creation of Functional Materials – Coordination Chemists at the Front, T. Tsukuda, "Atomically precise synthesis of gold-based clusters: effect of size and composition on aerobic oxidation catalysis" (Tsukuba, 2012年2月9-10日).</li> <li>11. International Association of Colloidal and Interface Scientists, Conference (IACIS2012) (仙台, 2012年5月13-18日), T. Tsukuda, "Controlling the interfacial structure of ligand-protected gold clusters".</li> <li>12. ナノテクノロジー・材料分野俯瞰ワークショップ (東京, 2012年6月7日), 佃達哉, 「寸法スケーリング則を超えた原理に基づく革新的金属クラスター触媒の創出」</li> <li>13. Gordon Research Conferences "Noble Metal Nanoparticles" (South Hadley, 2012年6月17-22日), T. Tsukuda, "Gold clusters: from isolation to controlled synthesis".</li> <li>14. International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters XVI (ISSPIC XVI) (Leuven, 2012年7月8-13日), T. Tsukuda, "Single Pd atom doping in Au<sub>25</sub> clusters: remarkable improvement of aerobic oxidation catalysis".</li> <li>15. 第43回 触媒サマーセミナー (箱根, 2012年8月8-10日), 佃達哉, 「金クラスター触媒の開発: サイズと組成の精密制御」</li> <li>16. 第2回 CSJ 化学フェスタ 2012「革新的触媒の最前線—未来の化学産業を担う触媒技術の将来展望」(東京, 2012年10月16日), 佃達哉, 「金属ナノクラスター触媒: 精密合成への挑戦」</li> <li>17. The 5th UT-UDS Joint Symposium on Frontiers of Chemical Sciences (東京, 2012年10月26日) T. Tsukuda, "Gold clusters: precision synthesis and catalytic application".</li> <li>18. 北海道大学触媒化学研究センター平成24年研究討論会「革新的触媒技術の創出に向けて」(東京, 2013年1月23,24日), 佃達哉, 「金属ナノクラスターの精密合成と触媒作用」</li> <li>19. 分子研研究会「金属錯体機能の根源を探る～分子構造とその変化様式の探求最前線」(岡崎, 2013年3月13,14日), 佃達哉, 「新しい界面構造の構築を目指した金クラスターの有機修飾」</li> </ol>
---

	<p>20. UT-SNU-NTU Chemistry Department Joint Symposium 2013 “Materials Chemistry and Nanoscience” (Seoul, 2013年6月9, 10日), T. Tsukuda, “Controlling the interfacial structure of ligand-protected gold clusters”</p> <p>21. The 2<sup>nd</sup> International Workshop on Single Molecule / Nanoparticle Spectroscopy and Imaging, (Hsinchu, Taiwan, 2013年6月27, 28日), T. Tsukuda, “Atomically precise synthesis of gold-based clusters”</p> <p>22. International Symposium on Monolayer-Protected Clusters (ISMPC13) (Pingree Park, Colorado, 2013年7月31日–8月3日), P. Maity, J. Nishigaki, T. Tsukuda, “Ligand-protected gold clusters with novel interfacial structure”.</p> <p>23. The 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), (Sapporo, 2013年8月4–9日), P. Maity, S. Yamazoe, T. Tsukuda, “Dendrimer-encapsulated Cu cluster as a chemoselective and regenerable hydrogenation catalyst”.</p> <p>24. ナノ粒子・構造応用研究会 第7回公開講演会「～触媒と電池材料におけるナノ粒子・構造の世界～」(東京, 2013年9月12日), 佃達哉, 「金属クラスターの精密合成と触媒作用」</p> <p>25. UTokyo Forum 2013 (Santiago, 2013年11月7, 8日), T. Tsukuda, “Atomically-controlled synthesis and catalytic application of gold clusters”.</p> <p>26. 触媒学会つくば地区講演会(つくば, 2013年12月19日), 佃達哉, 「金属クラスターの精密合成と触媒作用」</p> <p>27. Spring-8 ワークショップ「SPring8とユーザーのさらなる連携を目指して」(兵庫, 2014年2月1日), 佃達哉, 「超原子および超原子分子の創製と構造評価」</p> <p>28. 触媒学会「表面化学と触媒設計の融合研究会」主催ワークショップ「金担持触媒の反応活性の起源を探る」(東京, 2014年3月5日), 佃達哉, 「金クラスターのサイズ特異的触媒機能」</p> <p>29. 247th ACS National Meeting, “Molecular-Like Metal Nanoparticles: New Opportunities for Energy and Healthcare Technologies” (Dallas, 2014年3月19日), T. Tsukuda, “Ligand-protected superatoms and superatomic molecules: Synthesis &amp; characterization”.</p> <p>一般向け 計4件</p> <p>30. 道新進学フェア, 佃達哉, 「小さいけど役に立つ! 目に見えない金属のつづ」(札幌, 2011年10月10日, 北海道新聞社主催)</p> <p>31. 道新進学フェア, 佃達哉, 「驚きの性能を生み出す! 原子のチームプレーって何?」(札幌, 2011年10月10日, 北海道新聞社主催)</p> <p>32. 化学一日体験入学 (東京, 2012年7月27日), 佃達哉, 「ナノテクで挑む現代の錬金術」</p> <p>33. 日比谷高校 SSH 高大連携プログラム (東京, 2012年8月1日), 佃達哉, 「ナノテクで挑む現代の錬金術」</p>
<p>図書 計4件</p>	<p>1. 「金属ナノクラスターの化学」, 角山寛規・佃達哉, <b>現代化学増刊 44 有機金属化学の最前線—多様な元素を使いこなす—</b>(宮浦憲夫, 鈴木寛治, 小澤文幸, 山本陽介, 永島英夫編, 東京化学同人, 2011, ISBN 9784807913442) 208–220.</p> <p>2. 「金クラスターのサイズ選択合成」, 佃達哉, <b>金属および半導体ナノ粒子の科学—新しいナノ材料の機能性と応用展開</b>(日本化学会編, 化学同人, 2012) 54–59. ※H24 実施状況報告書には記載なし</p> <p>3. 山添誠司・佃達哉, 「金属クラスターの精密合成と触媒への応用」, <b>触媒の設計・反応制御</b></p>

	<p><b>事例集</b> p.123–137 ((株)技術情報協会, 2013).</p> <p>4. Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, "Metal clusters in catalysis" in "<b>Functional nanometer-sized clusters of transition metals: Synthesis, properties and applications</b>" (W. Chen, S. Chen, RSC Smart Materials Series) in press.</p>
産業財産権 出願・取得状況	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計0件</p>
計0件	
Webページ (URL)	<p>東京大学 大学院理学系研究科化学専攻 物理化学講座 佃研究室 (<a href="http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html">http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html</a>)</p>
国民との科学・技術対話の実施状況	<p>2011年10月10日に北海道大学学術交流会館において開催された「道新進学フェア（北海道新聞社主催）」という進学セミナーにおいて、小学生（約30名）・中学生（約20名）向けに下記の講演（各30分）を行った。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>講演タイトル：「小さいけど役に立つ！目に見えない金属のつづ」</li> <li>講演タイトル：「驚きの性能を生み出す！原子のチームプレーって何？」</li> </ol> <p>講演後にアンケートを実施したところ、研究内容は興味深かった、進路を考える上で参考になった、などの意見が多く寄せられた。</p> <p>平成24年度には、「未来からの招待状」と題するポスター展示を合計4回行った。 キャッチフレーズ：未知の能力を引き出した原子集合体は賢者の石となり得るか？</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>2012年8月7日 オープンキャンパス 開催場所：安田講堂</li> <li>2012年8月3日～10月18日 開催場所：医学部附属病院</li> <li>2012年10月20日 ホームカミングデイ 開催場所：安田講堂</li> <li>2013年1月16, 17日 開催場所：文京シビックセンター</li> </ol> <p>また、下記のイベントで高校生向けに研究成果の一端を紹介した。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>化学一日体験入学（東京, 2012年7月27日), 佃達哉, 「ナノテクで挑む現代の錬金術」</li> <li>日比谷高校 SSH 高大連携プログラム（東京, 2012年8月1日), 佃達哉, 「ナノテクで挑む現代の錬金術」</li> </ol>
新聞・一般雑誌等掲載	
計0件	
その他	

## 7. その他特記事項

(1) 研究成果に関連して、下記の受賞があった。

## 様式21

山添誠司、第 111 回触媒討論会優秀ポスター賞、「金クラスターに対するパラジウム原子の精密導入と触媒作用に及ぼす効果」

渡辺智美、第 6 回分子科学討論会分子科学会優秀ポスター賞、「新奇アルミニウム酸化物クラスター  $Al_{14}O^-$ ,  $Al_{15}O_2^-$  の構造と反応性」

Prasenjit Maity, GOLD 2012 poster award, “Synthesis and Characterization of Alkyne Protected Gold Clusters”

山添誠司、第 7 回分子科学討論会分子科学会優秀講演賞、「担持金 25 量体へのパラジウム 1 原子ドープによる触媒活性の向上」

高畑遼、第 7 回分子科学討論会分子科学会優秀ポスター賞、「金ナノワイヤーの光学特性」

(2) 下記の論文が、**Chemical Communications** 誌（英国王立化学会）の裏表紙に採用された。

Yuichi Negishi, Rio Arai, Yoshiki Niihori, Tatsuya Tsukuda, “Isolation and structural characterization of magic silver clusters protected by 4-(*tert*-butyl)benzyl mercaptan”, **Chemical Communications**, 2011, 47, 5693–5695.

(3) 下記の論文が、**Chemical Communications** 誌（英国王立化学会）の表紙に採用された。

Prasenjit Maity, Tomonari Wakabayashi, Nobuyuki Ichikuni, Hironori Tsunoyama, Songhai Xie, Miho Yamauchi and Tatsuya Tsukuda, “Selective synthesis of organogold magic clusters  $Au_{54}(C\equiv CPh)_{26}$ ”, **Chemical Communications**, 2012, 48, 6085–6087.

(4) 下記の論文が、**Bulletin of Chemical Society of Japan** 誌（日本化学会）の 2011-2013 First Half Hot Article, 2012-2014 First-quarter Hot Article に選出された。

Tatsuya Tsukuda, “Toward an atomic-level understanding of size-specific properties of protected and stabilized gold clusters”, **Bulletin of Chemical Society of Japan**, 2012, 85, 151–168.

(5) 下記の論文が、**Nanoscale** 誌（英国王立化学会）の表紙に採用された。

A. Bruma, F. R. Negreiros, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, Roy L. Johnston, Alessandro Fortunelli, Ziyou Y. Li, “Direct atomic imaging and density functional theory study of  $Au_{24}Pd_1$  cluster catalyst”, **Nanoscale**, 2013, 5, 9620–9625.

(6) 下記の論文が、**Chemistry Letters** 誌（日本化学会）の Editor’s choice に選出された。

Md Jafar Sharif, Prasenjit Maity, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, “Selective hydrogenation of nitroaromatics by colloidal Iridium nanoparticles”, **Chemistry Letters**, 2013, 42, 1023–1025.

(7) **Journal of Physical Chemistry** 誌（米国化学会）の特集号 “**Current Trends in Clusters and Nanoparticles**” の guest editor として、関連分野の成果の取りまとめを行う（平成 26 年度）。

(8) **Frontiers of Nanoscience** シリーズ（Elsevier）として “**Protected Metal Clusters: From fundamentals to Applications**” の volume editor として、関連分野の成果の取りまとめを行う（平成 26 年度）。