

**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)
実施状況報告書(平成 23 年度)**

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	北海道大学・触媒化学研究センター・客員教授
氏名	佃 達哉

1. 当該年度の研究目的

平成23年度には、下記の2項目を達成することを目的とした。

- 【項目1】金属クラスターの構造因子（サイズ・電荷状態・組成）と小分子活性化の相関を調べるために前年度に設計した装置の組み立てと調整を行う。これを用いてアルミニウムの魔法数クラスターと酸素との化学反応過程を追跡する。生成物について光電子分光と理論計算を行い酸素分子の活性化機構について分子科学的な理解を得るとともに、一酸化炭素やアルコールなどの簡単な分子の酸素酸化反応の可能性を探る。
- 【項目2】さまざまな保護剤で安定化された直径2nm以下の金属（金、白金、銅など）クラスターを調製し、アルコールの酸素酸化反応について構造因子と触媒活性の相関を調べる。担持クラスター触媒については、配位子で保護した金属クラスターを焼成した際の構造を収差補正された電子顕微鏡などで精査する。さらに単一組成をもつ合金クラスターの合成に取り組み、1原子ドーピングによる触媒性能の向上をはかり、その機構を解明する。一方、高分子で保護された金・白金クラスターについては、電子構造に着目しながら酸化触媒機構の解明をめざす。銅クラスターについては、空気中での安定性を調べ、触媒としての利用を検討する。

2. 研究の実施状況

上記の各項目に対する実施状況は下記の通りである。

- 【項目1】高圧ヘリウムガス環境下でアルミニウムクラスター(Al_n^-)と酸素を反応させたところ、 $Al_{14}O^-$ と $Al_{15}O_2^-$ という安定種が生成することを発見した。これら新奇化合物が、正二十面体構造の Al_{13} に対して一つおよび二つのOAlが結合した構造を持つことを、光電子分光法と密度汎関数理論計算によって突き止めた。さらに、 Al_{13}^- 、 $Al_{14}O^-$ 、 $Al_{15}O_2^-$ が、電子移動によって酸素分子を活性化することが理論的に示唆された（論文執筆中）。
- 【項目2】サイズや組成が原子精度で規定された配位子保護金属クラスターを担体上で焼成することで、担持クラスター触媒を合成する手法を開発した。例えば、カーボンナノチューブに担持した Au_{25} と $Au_{24}Pd$ の比較では、1原子のドーピングがアルコール酸化の触媒活性に対して顕著な効果を示すことをはじめて実証した（論文投稿中）。PVPなどの直鎖状高分子で安定化された銅クラスターは、空気を含む水中で容易に酸化物の沈殿へと変換されるが、デンドリマーと呼ばれる高分子を保護剤として用いると選択的に銅イオンへと酸化されることを見いだした。デンドリマー内包銅クラスターが選択的水素化反応の触媒として再利用が可能であった。

3. 研究発表等

雑誌論文 計 14 件	(掲載済み一査読有り) 計 10 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", Catalysis Surveys from Asia , 2011, 15 (4), 230–239. 2. Miho Yamauchi, Tatsuya Tsukuda, "Production of ordered (B2) CuPd nanoalloy by low-temperature annealing under hydrogen atmosphere", Dalton Transactions , 2011, 40 (18), 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", Chemical Communications , 2011, 47 (20), 5693–5695. 4. Tatsuya Tsukuda, Yuichi Negishi, Yasushi Kobayashi, Norimichi Kojima, " ¹⁹⁷ Au Mössbauer spectroscopy of Au ₂₅ (SG) ₁₈ ⁻ revisited", Chemistry Letters , 2011, 40 (11), 1292–1293. 5. Prasenjit Maity, Hironori Tsunoyama, Miho Yamauchi, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, "Organogold clusters protected by phenylacetylene", Journal of the American Chemical Society , 2011, 133 (50), 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", Nanoscale , 2012, 4 (2), 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", Journal of the American Chemical Society , 2012, 134 (2), 816–819. 8. 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 (2), 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", Catalysis Today , 2012, 183 (1), 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 ¹⁹⁷ Au Mössbauer spectroscopy", Hyperfine Interactions , 2012, 207 (1-3), 127–131. (掲載済み一査読無し) 計 0 件 (未掲載) 計 4 件 11. Prasenjit Maity, Tomonari Wakabayashi, Nobuyuki Ichikuni, Hironori Tsunoyama, Songhai Xie, Miho Yamauchi and Tatsuya Tsukuda, "Selective synthesis of organogold magic clusters Au ₅₄ (C≡CPh) ₂₆ ", Chemical Communications , in press (DOI: 10.1039/C2CC18153C). 12. Yisong Han, Dongsheng He, Yongmei Liu, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, Ziyu Li, "Size and shape of nanoclusters: Single-shot imaging approach", Small , in press (DOI: 10.1002/sml.201102710). 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 in press.
----------------	--

様式19 別紙1

	<p>14. Prasenjit Maity, Songhai Xie, Miho Yamauchi, Tatsuya Tsukuda, “Stabilized gold clusters: from isolation toward controlled synthesis”, <i>Nanoscale</i>, in press.</p>
<p>会議発表 計 10 件</p>	<p>専門家向け 計 8 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 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) 2. 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) 3. 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) 4. 14th Asian Chemical Congress 2011, T. Tsukuda, “Aerobic oxidation catalyzed by size-selected gold clusters” (Bangkok, 2011 年 9 月 5-8 日). 5. 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) 6. 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). 7. 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). 8. 3rd 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). <p>一般向け 計 2 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 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ぶ」(札幌, 2011 年 10 月 10 日, 北海道新聞社主催) 2. 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>図書 計 1 件</p>	<p>1. 「金属ナノクラスターの化学」, 角山寛規・佃達哉, 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—(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>産業財産権 出願・取得状 況 計 0 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件</p> <p>(出願中) 計 0 件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>北海道大学において専用の Web ページ (http://or.research.hokudai.ac.jp/next/) で成果を公開する予定で準備を進めたが、平成 23 年 10 月より東京大学大学院理学系研究科に転出したために現在は掲載されていない。研究室の Web ページで情報を公開する予定である。</p> <p>http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html</p>

様式19 別紙1

<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<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・中学生向けに下記の講演（各30分）を行った。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 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ぶ」 小学生（約30名）を対象に、目に見えないほど微小な金属粒子の世界について映像や模型を使って説明し、いかに身近なところで役立っているかを紹介した。将来の参考のために、自分がどのようなきっかけで研究者を目指すようになったかを紹介した。 2. 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？」 中学生（約20名）を対象に、金属ナノ粒子の作り方や形について映像や模型を使って説明し、それらが今後どのような分野で役に立つかについて紹介した。あわせて、研究者という職業について説明した。 <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>新聞・一般雑誌等掲載計0件</p>	<p>該当なし</p>
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

平成23年度10月から、東京大学大学院理学系研究科化学専攻に教授として転出したが、年度一杯は北海道大学を拠点として研究を継続した。

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	121,000,000	58,700,000	0	62,300,000	0
間接経費	36,300,000	17,610,000	0	18,690,000	0
合計	157,300,000	76,310,000	0	80,990,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	57,600,000	0	0	57,600,000	57,600,000	0	0
間接経費	17,280,000	0	0	17,280,000	17,280,000	0	0
合計	74,880,000	0	0	74,880,000	74,880,000	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	38,002,400	真空ポンプ、質量分析計、合成器具、実験試薬等
旅費	4,360,710	研究打合、学会発表旅費等
謝金・人件費等	6,546,623	研究支援員人件費
その他	8,690,267	論文別刷、実験器具運搬費、専用施設賃料等
直接経費計	57,600,000	
間接経費計	17,280,000	
合計	74,880,000	

4. 当該年度の主な購入物品(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	北海道大学
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	北海道大学