

**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24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	東京大学・理学系研究科・教授
氏名	佃 達哉

1. 当該年度の研究目的

これまでの成果を集約し、最終年度には下記の課題に取り組む。

- 魔法数アルミニウムクラスターの合成と空気中での安定性および触媒活性の検討
- 担持金属クラスターのサイズおよび組成の精密制御と触媒性能の評価
- 汎用金属クラスター触媒の調製、構造評価と触媒性能の評価
- 配位子保護金クラスターの精密合成と構造・触媒性能の評価

以上の研究成果を通して、基礎学理に裏打ちされた指導原理に基づいた金属クラスター触媒の開発を目指す。

2. 研究の実施状況

前項で挙げた各項目に対する実施状況は下記の通りである。

1. 魔法数アルミニウムクラスターの合成と空気中での安定性および触媒活性の検討

真空でのモデル系を使った実験から、 Al_{13} 、 $Al_{14}O$ 、 $Al_{15}O_2$ など特定の魔法数クラスターのみが燃焼に対して安定であるという知見を得た。この事実を踏まえ、魔法数アルミニウムクラスターの選択的合成を検討中である。具体的には、マグネトロンスパッタ源で発生したアルミニウムクラスターを担体に蒸着し、空気にさらした後に、その構造を原子間力顕微鏡やX線光電子分光法によって解析する。今後、ニトロフェノールの還元やアルコール類の酸素酸化などに対する触媒作用を調べる。

2. 担持金属クラスターのサイズおよび組成の精密制御と触媒性能の評価

チオラートやホスフィンで保護された金クラスター(Au_{11} , Au_{25} , Au_{38} など)および合金クラスター($Au_{10}Pd$, $Au_{24}Pd$, $Au_{24}Pt$, $Au_{25-x}Ag_x$, $Au_{36}Pd_2$, $Au_{38-x}Ag_x$ など)を前駆体として、サイズと組成が精密に規定された担持クラスターを合成し、酸化や還元反応に対する異種原子ドーピングの効果を速度論的な解析によって追跡中である。さらにドーピング効果の起源を明らかにするため、モデル系を対象として理論計算や反応性の調査を進めている。チオラート保護銀クラスターを担体上で焼成すると、一部の硫黄が表面に残留し硫化銀層が銀クラスターの表面に生成することを示唆する結果を得た。詳細な構造解析を進めるとともに、触媒としての利用法を検討する。

これまでの合成法では、加熱によって配位子を除去していたため、凝集を防ぐために担持量を増やすことが困難であった。そこで、末端アルキン保護金クラスターを前駆体として利用して、低温条件下での化学的処理による配位子除去法を検討中である。

3. 汎用金属クラスター触媒の調製、構造評価と触媒性能の評価

モデル系での理論計算によって、銅クラスター表面で水素分子が解離吸着することが知られている。 dendrimer を保護分子として使って、サイズ選択的に銅クラスターを合成し、還元反応の機構および高選択性の起源を解明する。気相コバルトクラスターと二酸化炭素の反応の結果、会合体 $Co_n(CO)_2$ のが得られたので、その構造を光電子スペクトルおよび密度汎関数計算によって調べ、 CO_2 の活性化機構を明らかにする。この知見をもとに、コバルトクラスターが CO_2 の水素化反応の触媒として作用するか可能性を検討する。

4. 配位子保護金クラスターの精密合成と構造・触媒性能の評価

触媒としての利用を念頭において金属クラスター表面を露出した状態で安定化することを目指して、かさ高い分子構造をもつチオラートを配位子として利用した精密合成と触媒利用を行う。

3. 研究発表等

雑誌論文 計 18 件	(掲載済み一査読有り) 計 14 件 1. 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. 2. Yisong Han, Dongsheng He, Yongmei Liu, Songhai Xie, Tatsuya Tsukuda, Ziyou Li, "Size and shape of nanoclusters: Single-shot imaging approach", Small , 2012, 8, 2361–2364. 3. 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. 4. Prasenjit Maity, Songhai Xie, Miho Yamauchi, Tatsuya Tsukuda, "Stabilized gold clusters: from isolation toward controlled synthesis", Nanoscale , 2012, 4, 4027–4038. 5. Yuichi Negishi, Chihiro Sakamoto, Tatsuya Ohyama, Tatsuya Tsukuda, "Synthesis and the origin of the stability of thiolate-protected Au_{130} and Au_{187} clusters", Journal of Physical Chemistry Letters , 2012, 3, 1624–1628. 6. Songhai Xie, Hironori Tsunoyama, Wataru Kurashige, Yuichi Negishi, Tatsuya Tsukuda, "Enhancement in aerobic alcohol oxidation catalysis of Au_{25} clusters by single Pd atom doping", ACS Catalysis , 2012, 2, 1519–1523. 7. 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. 8. 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. 9. Prasenjit Maity, Seiji Yamazoe, Tatsuya Tsukuda, "Dendrimer encapsulated copper cluster as a chemoselective and regenerable hydrogenation catalyst", ACS Catalysis , 2013, 3, 182–185. 10. 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. 11. 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. 12. 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. 13. Tomomi Watanabe, Tatsuya Tsukuda, "Structural characterization of unprecedented $Al_{14}O^-$ and $Al_{15}O_2^-$: Photoelectron spectroscopy and density functional calculation", Journal of Physical Chemistry C , 2013, 117, 6664–6668.
----------------	---

様式19 別紙1

	<p>14. Norimichi Kojima, Yasuhiro Kobayashi, Yuichi Negishi, Makoto Seto, Tatsuya Tsukuda, "Structure evolution of glutathionate-protected gold clusters studied by means of ^{197}Au Mössbauer spectroscopy", <i>Hyperfine Interactions</i>, 2013, 217, 91–98.</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 3 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 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」, <i>表面科学</i>, 2012, 33, 399–403. 2. 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」, <i>化学</i>, 2013, 68, 70–71. 3. 山添誠司・佃達哉, 「担持金属クラスター触媒の精密合成」, <i>触媒</i>, 2013, 55, 38–43. <p>(未掲載) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Md. Jafar Sharif, Prasenjit Maity, Seiji Yamazoe, T. Tsukuda, "Selective hydrogenation of nitroaromatics by colloidal Iridium nanoparticles", <i>Chemistry Letters</i>, in press.
<p>会議発表 計 11 件</p>	<p>専門家向け 計 9 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 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". 2. 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」 3. Gordon Research Conferences "Noble Metal Nanoparticles" (South Hadley, 2012 年 6 月 17-22 日), T. Tsukuda, "Gold clusters: from isolation to controlled synthesis". 4. 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 Au₂₅ clusters: remarkable improvement of aerobic oxidation catalysis". 5. 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」 6. 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」 7. 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". 8. 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」 9. 分子研研究会「金属錯体機能の根源を探る~分子構造と其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」 <p>一般向け 計 2 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 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」 2. 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>図書 計 1 件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 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」, <i>触媒の設計・反応制御 事例集</i> p. 123-137 ((株)技術情報協会, 2013).

様式19 別紙1

<p>産業財産権 出願・取得状 況 計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/chemreact/index.html</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>「国民との科学・技術対話」の推進に向けて、「未来からの招待状」と題するポスター展示を平成24年度には合計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？ 1. 2012年8月7日 オープンキャンパス 開催場所：安田講堂 2. 2012年8月3日～10月18日 開催場所：医学部附属病院 3. 2012年10月20日 ホームカミングデイ 開催場所：安田講堂 4. 2013年1月16, 17日 開催場所：文京シビックセンター 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。 1. 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」 2. 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>新聞・一般雑誌等掲載 計0件</p>	
<p>その他</p>	<p>研究成果に関連して、下記の受賞があった。 1. 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」 2. 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」 3. Prasenjit Maity, GOLD 2012 poster award, “Synthesis and Characterization of Alkyne Protected Gold Clusters”</p>

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成24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	40,680,000	21,620,000	0
間接経費	36,300,000	17,610,000	12,204,000	6,486,000	0
合計	157,300,000	76,310,000	52,884,000	28,106,000	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	0	40,680,000	0	40,680,000	40,641,811	38,189	0
間接経費	0	12,204,000	0	12,204,000	0	12,204,000	0
合計	0	52,884,000	0	52,884,000	40,641,811	12,242,189	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	20,245,408	触媒分析装置等
旅費	3,546,652	講演及び研究打合せ(オランダ、イギリス)等
謝金・人件費等	14,481,898	特任研究員、技術補佐員、学術支援職員
その他	2,367,853	TOF/MS室送風機廻りダクト工事等
直接経費計	40,641,811	
間接経費計	0	
合計	40,641,811	

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
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