

戦略的創造研究推進事業  
研究領域「低エネルギー、低環境負荷で持続可能な  
ものづくりのための先導的な物質変換技術の創出」  
(ACT-C)

研究課題「多核金属の協働作用で生み出す  
クラスター触媒の新反応」

研究終了報告書

研究期間 平成24年10月～平成30年3月

研究代表者: 櫻井 英博  
(大阪大学大学院工学研究科、教授)

# 目次

§ 1. 研究実施の概要	(2)
(1) 実施概要	
(2) 顕著な成果	
§ 3. 研究実施体制	(3)
(1) 研究体制について	
(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について	
§ 4. 研究実施内容	(4)
§ 6. 成果発表等	(16)
(1) 原著論文発表	
(2) その他の著作物	
(3) 国際学会発表及び主要な国内学会発表	
(4) 知財出願	
(5) 受賞・報道等	
(6) 成果展開事例	
§ 7. 研究期間中の活動	(23)
(2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動	

## § 1. 研究実施の概要

### (1) 実施概要

多核合金クラスターを用い、元の金属単独では全く進行しないような触媒反応が起こることを見出した。その典型として、Au/Pd 合金クラスターによる芳香族塩素化物の活性化反応を見出し、低温での Ullmann カップリング反応を実現している。Ullmann カップリングは、通常 Pd(IV)種を経由する反応であるため、一般に高温反応条件が必要であり、これまで芳香族塩素化物を用いて室温で反応が進行した例は報告されていなかった。実際室温条件では、Au 単独、あるいは Pd 単独では何の反応も示さないが、合金を用いると、室温で速やかに反応が進行し、ほぼ定量的に生成物が得られる。また理論計算により、ともに金属表面に存在する Au と Pd の協同的な酸化的付加により炭素-塩素結合活性化でさえも律速段階ではなく、さらに酸化的付加後、有機基は Pd 上に、塩素は金上へと速やかに spillover することにより、以後の反応プロセスがスムーズに進行していることを明らかにした。同様なコンセプトで、さらに不活性な炭素-フッ素結合の活性化に対して Pd/Pt 合金クラスターが有効であることを見出し、室温での切断反応に成功しており、同様に理論計算を用いることで、合金クラスター表面で飲み特異的に生じる詳細な反応機構を明らかにした。

一方、クラスターの保護マトリクスをデザインすることで金属クラスターの触媒活性を制御する試みも行っている。最近、高分子の分子量を変化させるだけで、金属表面での触媒反応の活性を著しく向上させることができることを見出した。これは、結合性相互作用のない金属表面と保護マトリクスの間にも摂動が生じており、構造的にも電子的にも反応場に大きな影響を与えていることを示している。

### (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

#### 1. Au/Pd 合金クラスター触媒による炭素-塩素結合の低温での活性化の実現と反応機構の理論的解明

Au と Pd の合金クラスターを用いることにより、単独の金属触媒では不可能な低温での炭素-塩素結合活性化および室温での Ullmann カップリング反応を実現した。また、クラスター表面の Pd と Au の協働作用による酸化的付加の活性化エネルギーの著しい減少と、引き続き生じる塩素の隣接金属への spillover 現象が本反応の鍵を握っていることを理論計算により明らかにした。本結果は合金触媒の反応機構を分子レベルで明らかにした点で、今後の触媒設計に極めて重要な知見を与えている。

#### 2. 高分子マトリクスのモルフォロジーが金属クラスターの触媒活性に与える影響の発見

金属クラスターを保護するために用いる高分子は、金属表面上での反応阻害を避けるために、非結合性の弱い相互作用のみで金属を保護することが求められている。今回、保護マトリクス高分子の鎖長を変えてモルフォロジーを変化させるだけで、金属表面上の反応性を著しく変化させることができ、またそれが金属表面に与える電子的摂動に依るものであることを明らかにした。この結果は、これまでの保護マトリクスの概念を根本から覆すものであり、保護マトリクスデザインによるクラスター触媒の反応性制御の可能性を示している。

<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果>

#### 1. 担持型パラジウム触媒を用いたカップリング型反応の機構解明

担持型パラジウム触媒は実用的に最も頻繁に用いられる触媒であるが、カップリング型反応に用いる際、表面上で反応する不均一系メカニズムとイオン種のリーチングが生じる均一系メカニズムの二種類のメカニズムの論争が続いていた。今回、後者の均一系メカニズムであることを証明し、また金を用いることにより不均一メカニズムへと変換できることを証明した。金属のリーチングは、創薬プロセスにおける残留金属濃度に直接影響を与えることから、我々の知見は創薬プロセスを著しく向上させることが期待される。

#### 2. 高効率脱ハロゲン化反応および低温での炭素-フッ素結合活性化反応の開発

Au/Pd 合金触媒により、室温、大気環境下での芳香族塩素化物の脱塩素化反応の開発に成功した。環境汚染浄化処理プロセスの開発に直結する技術である。また、同様に、Pd/Pt 合金触媒が、室温で炭素-フッ素の活性化、還元することを見出した。本反応も従来の化学プロセスを大きく変化させる可能性を秘めた技術である。

### § 3. 研究実施体制

#### (1) 研究体制について

##### ① 「合成」グループ

研究代表者: 櫻井 英博 (大阪大学大学院工学研究科、教授)

研究項目

- ・ 含金多核金属クラスターを用いた反応の開発と小分子活性化
- ・ 異種卑金属の組み合わせによる新たな貴金属様クラスター触媒の開発
- ・ クラスター触媒ナノ反応場デザイン

参画した研究者の数 (研究員 1 名、研究補助員 0 名、学生 8 名)

##### ② 「理論」グループ

主たる共同研究者: 江原 正博 (自然科学研究機構計算科学研究センター、教授)

研究項目

- ・ クラスター触媒の反応機構解析のための理論的アプローチ

参画した研究者の数 (研究員 2 名、研究補助員 0 名、学生 0 名)

#### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・ 触媒のキャラクタリゼーションについては、自研究室でも Spring-8 のビームタイムを確保して行ったが、他にも工学院大学の奥村研究室、千葉大学の一國伸之准教授、POSTECH の河野研究室などと連携して研究を進めた。
- ・ カンザス州立大学 (米国) の Hua 研究室と、光学活性ポリマーを活用した金属クラスターによる不斉合成の試みについて共同研究を行った。
- ・ マヒドン大学 (タイ) の Somsook 研究室と、Au/Pd 合金クラスター触媒による炭素-塩素結合活性化を用いた、実用的反応開発について共同研究を行った。
- ・ バンドゥン工科大学 (インドネシア) の Roswanda 研究室と、金属クラスター触媒を用いた biomass 活用を目的とした金属クラスター触媒開発について共同研究を行った。
- ・ その他、多くの高分子 (人工、天然由来を含む) について、様々な研究室から資料提供をしていただいております、今後の共同研究の可能性を秘めています。
- ・ ミシガン州立大学 (米国の Piecuch 教授の研究室と強相関電子系の結合解離・結合変換を記述する完全繰り込み結合クラスター展開法による金属クラスターの触媒反応に関する共同研究を展開した。
- ・ マッセイ大学 (ニュージーランド) の Pahl 研究室と合金クラスターの構造安定性に関する共同研究を展開した。
- ・ ハイドラバード情報工学研究所 (インド) の Deva Priyakumar 研究室と金属クラスターと有機分子の相互作用および分子力場の研究、分子シミュレーションによる界面に関する共同研究を進めた。

## § 4. 研究実施内容

### 研究項目 1：含金多核金属クラスターを用いた反応の開発と小分子活性化（大阪大学合成グループ）

#### ①研究のねらい

Au/Pd 合金クラスターにおいては、通常不活性とされる炭素-塩素結合を、特殊な配位子を用いることなく室温領域の極めて穏やかな条件で活性化できる。この性質は直接省エネルギープロセスへと展開できる。例えば炭素-塩素結合活性化だけでも、Ullmann 型アミノ化反応、エーテル化反応、園頭反応など、すべてのカップリング型反応を、安価で入手容易な有機塩素化物を出発物質とし、室温領域での反応を可能にする。また特筆すべきはこれらの反応は全て水溶液（あるいは含水溶液）で行われており、生成物の抽出プロセスも省略、あるいは低減できるため、有機溶剤の使用も最小化できる。また、PCB などの有毒物の自然環境下での無毒化にもそのまま応用できる。

さらに、Au/Pd 以外の組み合わせ、特に Ni などの第4周期の金属を更にドーピングした多種金属クラスターを用いることで、さらに困難とされている結合の活性化、例えば炭素-フッ素結合や、炭素-水素結合、あるいは炭素-炭素結合についても、室温領域で可能となることが十分に期待できる。

一方、金属クラスターの最大の利点のひとつは、表面原子の高い不飽和度により、小分子の吸着、活性化に極めて有利であることである。これまでも申請者のグループでは、金クラスターによる酸素やメタノールの活性化などを報告しているが、合金の組み合わせにより、二酸化炭素や窒素の固定化も可能になると期待される。

#### ②研究実施方法(当初計画)

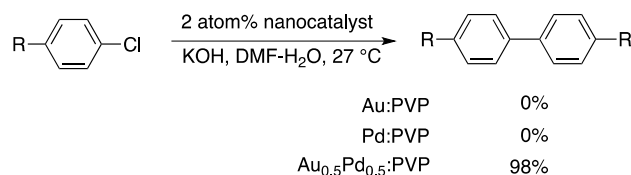
- 1) Au/Pd 合金クラスターを用いた炭素-塩素結合の低温での活性化に関する反応機構解析
- 2) Au/Pd 合金クラスターによる炭素-ハロゲン結合の活性化のハロゲン依存性についての解析
- 3) 炭素-塩素結合活性化芳香族塩素化物を出発とする Ullmann 型アミノ化反応、エーテル化反応、園頭反応の省エネルギー化（室温領域での反応プロセスの開発）
- 4) 自然環境下での芳香族塩素化物の還元的脱ハロゲン化反応の開発
- 5) 炭素-フッ素結合および炭素-水素活性化の室温領域での実現
- 6) 合金クラスターを用いた二酸化炭素固定を含むプロセスの発見

#### ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

当初計画に対して、1)、2)、5)については、想定以上の成果が得られたが、3)、4)、6)については諸事情により中止、または中断したので、以下、1)、2)、5)について詳述する。

##### 1) Au/Pd 合金クラスターを用いた炭素-塩素結合の低温での活性化に関する反応機構解析

我々は合金クラスターを用いることにより、単独の金属触媒では実現できない反応を可能にする、新たな触媒活性の発現を目標としている。その最初の報告として、Au/Pd 合金クラスターによる芳香族塩素化物の活性化反応を見出し、低温での Ullmann カップリング反応を実現した。すなわち、Ullmann カップリングは、通常 Pd(IV)種を経由する反応であるため、一般に高温反応条件が必要であり、これまで芳香族塩素化物を用いて室温で反応が進行した例は報告されていない。実際室温条件では、Au 単独、あるいは Pd 単独では何の反応も示さないが、合金を用いると、室温で速やかに反応が進行し、ほぼ定量的に生成物が得られた。本反応は極めて一般性が高く、数多くの基質に適用可能であることを見出した。<優れた基礎研究としての成果1>



金属クラスターの触媒活性はサイズに依存することが知られているが、合金クラスターについては、そのサイズ選択的調製法が確立していないこともあって、これまでほとんど報告例がなかった。そこで今回、マイクロフロー法を活用することで、1.2 nm から 8 nm までの様々なサイズの Au<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>:PVP クラスターの調製法を開発し、先に報告している脱塩素水素化反応に対するサイズ効果を検討した。その結果顕著なサイズ効果が観測され、3 nm 程度のサイズのクラスターが最大の触媒活性を示し、1.2 nm のクラスターに対し

て約5倍活性が高いことがわかった。また反応基質に対する反応次数にサイズ依存性があり、3 nm以下のクラスターでは1次の反応であるのに対し、3 nmを越えると2次の反応となり、サイズの大小により反応サイトの数が変わってくることを示唆され、それが中程度のサイズのクラスターがより活性が高い要因となっていることがわかった。

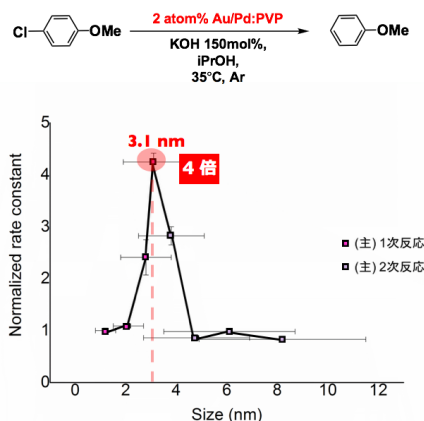
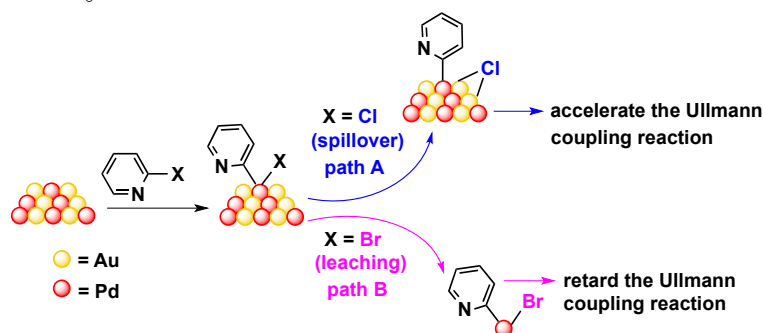


Figure. 粒径サイズと標準速度定数

## 2) Au/Pd 合金クラスターによる炭素-ハロゲン結合の活性化のハロゲン依存性についての解析

これまでに報告している Au/Pd 合金クラスターによる反応では、どの反応においても芳香族塩化物の方が臭化物よりも反応性が高く観測される。その理由として、臭化物を用いた場合に、酸化的付加の過程での Pd のリーチングプロセスが、対応する塩化物よりもその頻度が高く、その結果、リガンドレスで溶液中に漏出する反応種が多くなりそれらの反応性は金属表面の中間体よりも一般的に低いこと、また結果として Au/Pd 合金の構造変化が生じ、より反応性の低い Pd black や、Au 単独のクラスター等が生成してくることも、実験的に明らかにした。



また上記結果とは別に、Au/Pd 合金クラスターの鈴木-宮浦型反応の選択性が芳香族塩化物と臭化物では異なり、臭化物の場合は、合金上からの Pd リーチングプロセスが優先することを ICP 分析などにより明らかにすることができた。これも Pd の均一系/不均一系の性質の違いが反映している興味深い現象のひとつである。

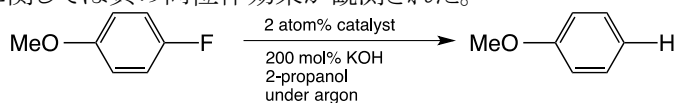
一方、Au および Au/Pd クラスターにおいては、芳香族ヨウ化物は触媒毒となり、反応を完全に阻害することが明らかとなった。実際、芳香族ヨウ化物は金クラスター表面にシグマ吸着し、安定な保護クラスターを形成することを明らかにした。

## 5) 炭素-フッ素結合および炭素-水素活性化の室温領域での実現

次に、さらに不活性な結合の活性化へのチャレンジとして、炭素-ハロゲン結合のうち最も結合エネルギーが高い炭素-フッ素結合の活性化についての検討を行った。イソプロピルアルコールを溶媒かつ還元剤として用いる、フッ化ベンゼン類の水素化脱フッ素化反応をモデル反応として触媒のスクリーニングを行った。その結果、これまで良好な結果を与えていた Au/Pd 合金系では残念ながら低温では反応しなかったが、Pd/Pt 合金系で対応する反応が進行することを見出した。特に Pt 豊富(80%)な合金では室温領域でも脱フッ素化反応が進行する。Pd 単独、Pt 単独の場合、反応温度を50度まで上げるとわずかに反応が進行する程度であったことから、合金効果は顕著である。

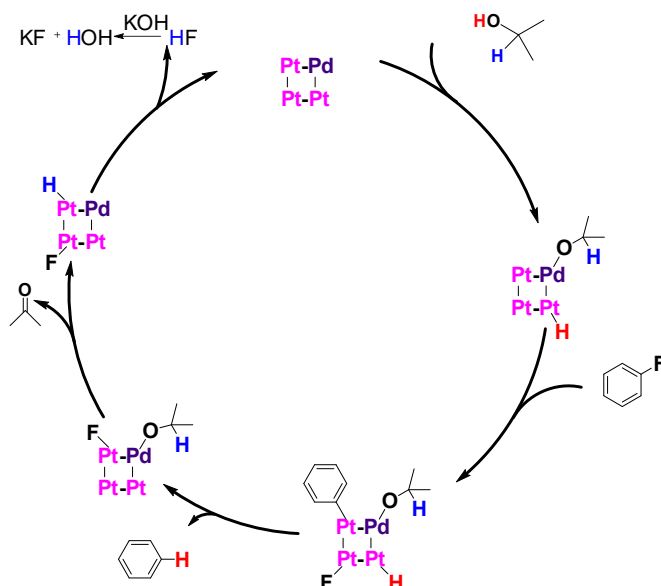
反応の一般性に関しては、多くの芳香族フッ化物で反応が進行したが、電子求引基を有する基質では反応性が低く、加熱を必要とする一方、電子供与基を有する基質では室温で速やかに反応することがわかった。このことは、炭素-フッ素結合の酸化的付加過程は律速段階でないことを意味している。また各種速度論解析などにより以下のことが明らかとなっている。

- i) 最終的な水素はアルコール O-H から導入される。すなわちこの反応は形式的にプロト脱フッ素化反応という珍しい形式である。
- ii) イソプロピルアルコールの  $\alpha$  位の C-H は、生成物には含まれないが、大きな同位体効果が観測されたことから、この C-H が関与するプロセスが反応の律速段階である。
- iii) アルコール O-H に関しては負の同位体効果が観測された。



catalyst	temp/°C	time/h	yield/%
Au <sub>0.5</sub> Pd <sub>0.5</sub> :PVP	50	6	0
Pt <sub>0.8</sub> Pd <sub>0.2</sub> :PVP	27	6	quant
Au:PVP	50	6	0
Pd:PVP	50	6	18
Pt:PVP	50	6	17

以上の条件を満たす反応機構を検討し、DFT 計算を行うことで、最終的に下記に示す反応機構を提唱するに至った。



本反応では、パラジウム、白金がそれぞれ重要な役割を果たしており、しかもそれらが同一クラスター表面上に存在することで、そのインタープレイによって実現しているプロセスであることが明らかとなった。すなわち、はじめに Pd サイト上でアルコールの O-H の酸化的付加が進行し、続いて Pt サイト上で C-F 結合の活性化が起こる。この C-F 結合活性化に Pd 上での O-H 結合活性化は必須であり、LUMO 準位の低下により Pt-C 結合生成に有利に働くため、このプロセスがないと室温では反応が進行しない。また C-F 結合活性化自体は吸熱のプロセスであるが、その後速やかにベンゼンの還元的脱離が進行するため、最終生成物まで反応が進行する。

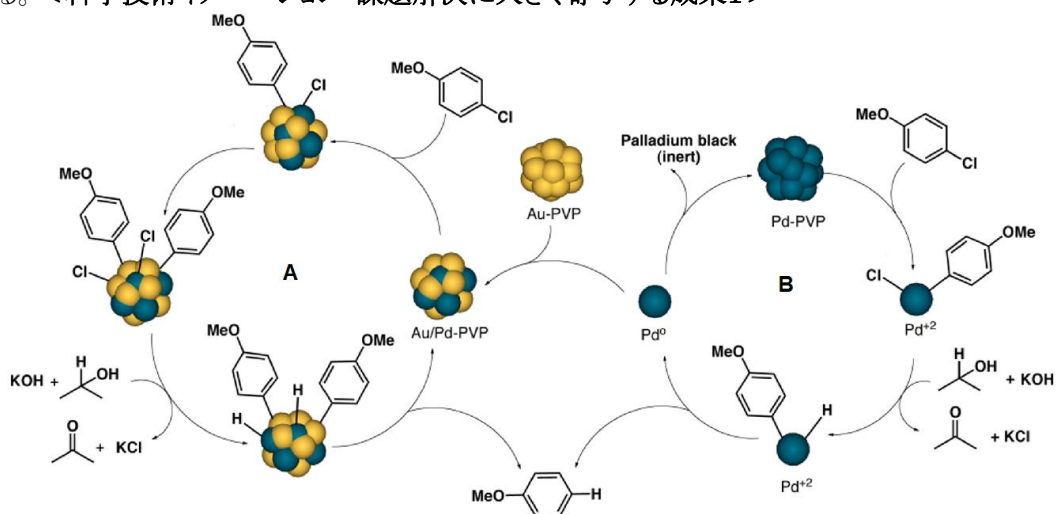
このように、Pd/Pt クラスターを用いた C-F 結合の室温での還元反応は、錯体触媒では極めて設計が困難な複雑なプロセスを、合金クラスター表面という特殊な反応場で実現しているプロセスである、ということが明らかとなり、合金クラスター触媒の今後の展開に大きな希望を抱かせる結果である。さらに、この詳細なメカニズムは計算科学の助けなしでは明らかにすることができなかった、という点で、実験科学と計算科学が一体となって進める本プロジェクトの強みも明確にすることができた。<科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果2>

#### ④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

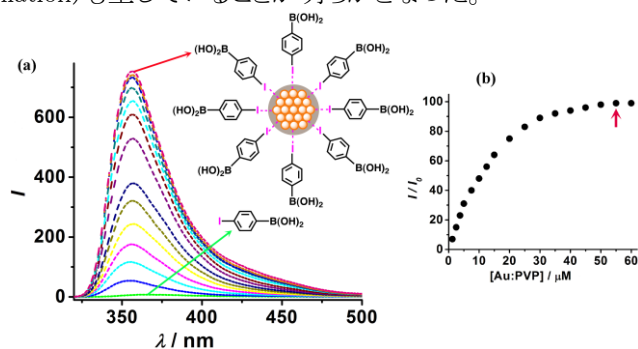
炭素-塩素結合の低温での活性化を用いた各種反応検討のうち、芳香族ハロゲン化物の触媒的脱ハロゲン化反応の検討中、金上のパラジウムは、通常のパラジウムと全く異なる性質を持つ「明確な」証拠を実験的に得る事に成功した。すなわち、芳香族ハロゲン化物の触媒的脱ハロゲン化反応が、Au/Pd 合金と Pd クラスターとでは、反応機構そのものが変化し、前者は不均一表面上、後者は均一系のリーチングプロセスであることを反応速度解析および電子顕微鏡観察で明らかにすることができた。本実験結果は、これまで長年論争が行われてきた担持型パラジウム触媒の反応機構に一つの明確な回答を与えることとなった。すなわち、担持型パラジウム触媒は実用的に最も頻繁に用いられる触媒であるが、カップリング型反応に用



いる際、表面上で反応する不均一系メカニズムとイオン種のリーチングが生じる均一系メカニズムの二種類のメカニズムが考えられており、今回の結果は後者の均一系メカニズムであることを証明し、また金を用いることにより不均一メカニズムへと変換できることを証明したことになる。金属のリーチングは、創薬プロセスにおける残留金属濃度に直接影響を与えることから、我々の知見は創薬プロセスを著しく向上させることが期待される。〈科学技術イノベーション・課題解決に大きく寄与する成果1〉



前項で示した、有機ヨウ化物による Au 及び Au/Pd クラスタ触媒に対する被毒効果について、さらに興味深いことに、生成する錯体が強い発光性を示すことが明らかとなった。通常、有機ヨウ化物はヨウ素の重原子効果により励起3重項への項間交差が早いめにほとんど蛍光を示さないことが知られている。また金ナノ粒子は同様に典型的な蛍光消光剤として知られている。この2つを組み合わせると非常に強い蛍光を示す物質ができることは、基礎科学としても興味深いだけでなく、非常に容易に蛍光性かつ水溶性の金属微粒子が調製できる点で、実用面でも興味深い。そこで、本研究課題の触媒開発とは関係ないが、ここで得られる有機ヨウ化物保護金クラスタの光化学過程について精査することにした。まだ完全な結論を出すには至っていないが、現段階でわかっていることは、基本的には観測している発光は、有機ヨウ化物由来のエキシマー発光であり、金表面での規則的に配列することによって由来した濃度効果に加え、3重項への項間交差が妨げられていることが主たる要因であることがわかった。また一部、三重項-三重項消滅 (Triplet-triplet annihilation) も生じていることが明らかとなった。



## 研究項目 2：異種卑金属の組み合わせによる新たな貴金属様クラスタ触媒の開発 (大阪大学合成グループ)

### ① 研究のねらい

Au/Pd クラスタ触媒は、それぞれ単独の Au や Pd とは全く異なる触媒活性を示している。このことは換言すると様々な組み合わせの多核金属から全く異なる金属様の触媒活性を引き出すことができることを意味しており、まさに現代の「錬金術」に他ならない。現在金や白金などで実現している反応を、異種卑金属の組み合わせで実現することができれば、元素戦略の観点から極めて重要である。そこで、Fe, Co, Ni, Cu などの第4周期の卑金属 (ユビキタス元素) を含む多核金属クラスタを合成し、理論科学の助けを得ながら、貴金属様の反応性、および安定性の獲得を目指す。



## ②研究実施方法

- 1) 金、白金などの貴金属を含まない、第4周期金属を中心とした安定かつ活性なクラスター触媒の調製法の開発と、基本的反応への応用
- 2) 貴金属触媒の代替としての卑金属クラスター触媒の開発

## ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2.と関連します)と得られた成果

本系に関しては、様々な触媒のスクリーニングの過程で、Pd/Pt 合金系を用いた場合、炭素-フッ素結合の低温での活性化が進行することを見出したため、研究項目1-1)に詳述した。

また、次の不活性結合活性化のターゲットとして、芳香族エーテル類の炭素-酸素結合活性化を選んだ(PhOMe の場合選択的に  $sp^2$  炭素-酸素結合側に酸化的付加する反応)。今回は初めての試みとして、*in silico* の検討を先に行うことにした。すなわち、はじめに計算科学によってある程度可能性の高いクラスター候補を絞ってしてから実験を行う、という手法に挑戦することにした。クラスターモデルとして、最小単位として金属8量体を選び、金に対して別の金属を1原子ドーピングした  $Au_7M$  という合金クラスターを用いて、炭素-酸素結合の酸化的付加エネルギーおよび2種のエーテル結合の切れやすさの差異をスクリーニングした。その結果、当初期待していた以上にドーピングする金属によって結果に差が見られ、例えば均一系触媒で炭素-酸素結合活性化に実績のある Ni では、ほとんど活性化エネルギーに優位性が見られなかったのに対し、Rh と Pt については、明確なエネルギーの現象が観測された。さらに Rh の場合、2つのエーテル結合の切断に大きなエネルギーさがなかったのに対し、Pt では芳香族側が明らかに切れやすい、という計算結果が得られた。次にスピン状態がより単純な  $M_6M_2$  系で計算を行ったところ、最終的に Au/Ni, Pt/Ni, Au/Ru の系が炭素-酸素結合活性化に有効である、という結果が得られた。そこで、現在さらに詳細な計算研究を進めるとともに、実際に現在 Au/Ni 合金クラスターの調製法に関する研究を行っている。

一方、完全卑金属への展開研究については、人材確保の問題もあり、今回のプロジェクトでは中断することを決断した。今後人材確保が出来次第、検討を再開する予定である。

## 研究項目3：クラスター触媒ナノ反応場デザイン(大阪大学合成グループ)

### ① 研究のねらい

配位結合で安定化され、ディスクリートな構造を有する金属錯体触媒と異なり、本研究で用いている金属クラスター触媒は、活性な金属表面を有しており、かつ有機化合物によるマトリクスにより弱い相互作用で保護されているため、クラスター自身のダイナミックな構造揺らぎによって、触媒活性サイトがフレキシブルに生成している。このナノメートルレベルでのフレキシビリティが従来にない触媒活性発現の鍵のひとつであるが、その「ナノ反応場」を合目的にデザインし、錯体触媒で実現されているような精密有機合成を実現することはまだ容易ではない。そこで、本研究では、合成化学や錯体化学の知識を活用して、液相・固体表面において3次元原子配列をコントロールした新しい金属ナノクラスターやナノ構造体を創製する手法を確立し、これらを用いた反応の選択性(化学選択性、位置選択性、立体選択性、エナンチオ選択性など)発現を目指す。

### ②研究実施方法

- 1) 様々なサイズの金属クラスター、様々な鎖長を有するポリビニルピロリドンの組み合わせによる、高分子マトリクス保護金属クラスター触媒を調製し、その触媒活性と、サイズ、鎖長依存性を精査する
- 2) 天然物由来高分子など、様々な機能性高分子を保護マトリクスとした金属クラスター触媒を調製し、独自の選択性の発現を試みる
- 3) 擬均一系で実現した反応を不均一系に展開するための、クラスターの転写プロセスを開発する
- 4) 光学活性高分子を用いた金属クラスターを調製し、非共有結合的相互作用のみで、金属クラスター表面で生じる触媒反応に不斉誘起が可能かどうか挑戦する

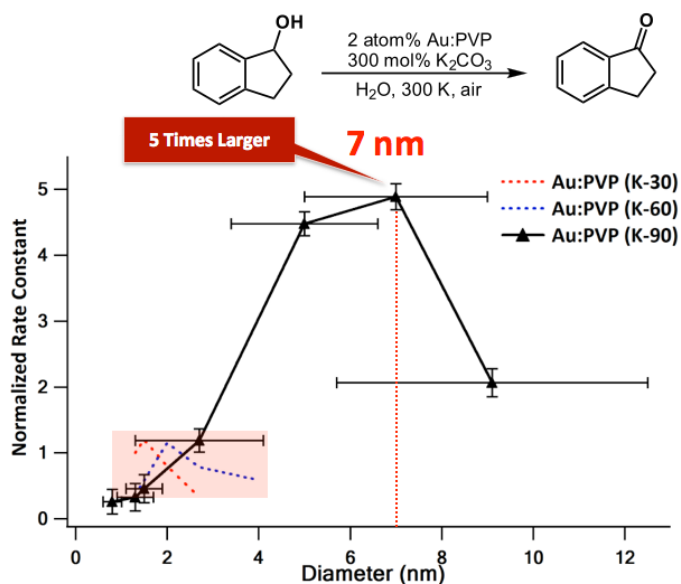
## ③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する現在の研究進捗状況(§2.と関連します)と得られた成果

上記4項目に関して、2)については現在進行形の研究であり、現段階で特筆すべきデータにはなっていないので割愛し、1)、3)について詳述し、4)については経緯を報告する。

### 1) 触媒活性における高分子マトリクスのサイズ、鎖長依存性

金クラスターの反応性に関して、分子量分布の異なるポリビニルピロリドン(PVP)を用いたところ、その分

子量分布に依って触媒能が最適となるサイズが大きく異なり、例えば K=30 の場合は 1.1 nm とより小さなクラスターが最大活性を示すのに対し、K=90 では 7 nm 付近のより大きなサイズの方が活性で、しかもその活性はこれまで用いてきた PVP(K=30)を遥かに凌駕していたことがわかった。XPS と XANES の結果から、金クラスターの活性は、金表面の電子密度と相関することが確認された。それでは何故分子量に応じて、金表面への電子供与効果が劇的に変化するのか、という新たな疑問が生まれるが、DLS および FTIR 測定によって、高分子量マトリクスの方が、より金表面と高分子が密に分布した構造体(コンポジット)を形成していることが明らかとなった。すなわち、この異なるコンポジット形成と、クラスターサイズの違いの2つの相反する因子に依って、クラスター表面の電子密度にある一定の最適値が生じることが明らかとなった。すなわち、保護マトリクスのモルフォロジー効果、すなわち溶媒和の影響を受けない高分子量のマトリクスの疎水ポケット内にちょうど良いサイズのクラスターが存在すると、著しい電子効果、および疎水場による影響を受け、金属表面の反応性に大きな影響を及ぼす、という作業仮説が正しいことを確信するに至った。現在、さらに表面増強共鳴ラマンスペクトル、カロリメトリー等の実験を継続して行っており、このような高分子のモルフォロジーによる影響を直接的かつ定量的に評価する手法を探索しているところであるが、あまり研究例のない分野であるため明確な結論を導き出すのは困難であり、現在、一応論文を投稿したものの、今後も実験の方法論開発も含めて継続研究する予定である。<優れた基礎研究としての成果2>



### 3) 不均一系への展開

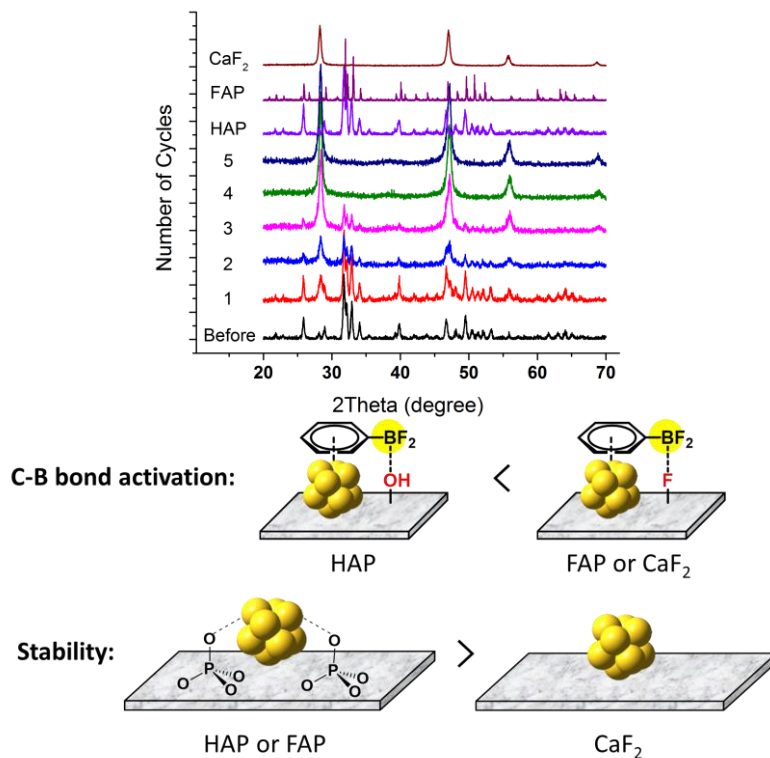
我々の触媒は、PVPなどの高分子により保護された擬均一系であり、一般に使用される不均一系触媒と比べて、合金系の調製も容易であり、また特異な触媒特性も獲得している。一方で、金属酸化物担持の不均一系触媒においても同様な触媒特性が獲得されれば、実用的な面では非常に有用である。しかしながら不均一系触媒は従来全く異なる手法で触媒調製される場合が多く、我々の擬均一系触媒とはクラスターサイズもモルフォロジーも大きく異なる場合が多く、同様な反応は必ずしも進行しない。また上記の例にもあるように、我々の反応は高分子マトリクスの影響も大きく受けていることが明らかになっているので、我々の知見をそのまま直接、実用的不均一系触媒に適用するためには、まだ大きなギャップが存在する。そのギャップを埋める手法のひとつとして、我々が擬均一系で調製したクラスターの粒子サイズ、モルフォロジーを変化させずにそのまま金属酸化物上に転写する手法を開発した。

転写が容易になるように、低分子量の PVP を用い、転写時にアルコールとの混合溶媒を用いることで、アルコール空気酸化反応条件で転写をすると、スムーズにかつ少なくとも TEM, STEM-EDX, HAADF においてはほぼ同一のクラスター (Au 単独, Au/Pd, および Pd/Pt 合金クラスター) を TiO<sub>2</sub>, HAP (ヒドロキシアパタイト) 上に転写することに成功した。そこで、様々なサイズで調製可能な Au:HAP を用いて、そのマトリクス効果、サイズ効果について詳細な検討を行った。

有機ホウ素化合物の酸化的ホモカップリング反応について検討したところ、フッ素イオンの添加が反応性に大きく影響することがわかった。フッ素イオンは3価ホウ素に配位して4配位ボラートとなり、トランスメタリ化が促進されることは以前から知られているが、今回はフッ素イオンが HAP マトリクスの構造変化を誘起し、その影響により反応性を変化させていることが明らかとなった。

XRD により反応を追跡すると、HAP のヒドロキシ基は Au を担持した状態で触媒として機能している条件

下ではフッ素イオンにより置換を受け、最終的にフルオロアパタイト(FAP)へと変化する。ただし、この FAP は安定ではなく、さらに過剰のフッ素イオン存在下では、 $\text{CaF}_2$  となる。このマトリクスの構造/モルフォロジー変化は直接 Au の触媒活性に影響を与えており、例えば、 $\text{Au}:\text{CaF}_2$  においては Au のリーチングがおきてしまい、再利用することができなくなる。その中で、HAP の一部のヒドロキシ基がフッ素に置換した、すなわちヒドロキシ基とフッ素基が混在している状態の時 (F-HAP) に最も触媒活性が高く、かつ最も安定であり、リユース後の活性の低下も見られないことがわかった。これは、ヒドロキシ基は主としてクラスターの安定化に、フッ素基が基質の活性化を含む触媒活性の向上に寄与しており、その2つの効果が同時に期待できる混在状態が最も本反応には適したマトリクスであると考察できる。




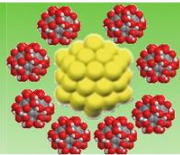
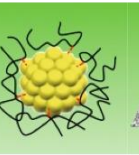
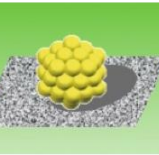
本結果は、汎用的に用いられる担持固体においても、化学修飾によりある特定の反応に対するチューンアップが可能であることが示されており、界面デザインが今後の触媒開発に非常に重要な要素であることも示している。

#### 4) 非共有結合的相互作用のみでの金属クラスター表面の触媒反応への不斉誘起の試み

これまでの研究で、これまで単なる保護マトリクスとしか注目されていなかった高分子において、その鎖長やモルフォロジー変化によって、著しい触媒活性の変化が見られることを報告してきた。このことは、触媒活性を失活させてしまう配位結合のような強い相互作用を用いなくても、十分に金属表面の触媒活性を制御できるのではないか、という発想に至り、中間報告において、カンザス州立大学のグループと共同研究で、キラル PVP の合成とそれを用いた不斉触媒反応の試みを報告した。その後、アメリカのグループの実験結果が日本で再現できないことから、すべての実験を見直し、確実に再現できるデータのみを積み上げている最中に、アメリカのグループから、本研究内容について論文発表された (*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16839.) ため、同内容については中断し、別のアプローチの研究として再開する予定である。

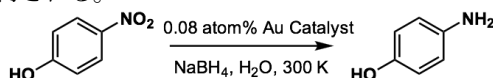
#### ④ 当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

前項の例でもあるように、金属クラスターの触媒活性は、その保護マトリクスからの摂動に大きく依存する。これまで保護マトリクスとしては、担持型固体と高分子にほぼ限られてきたが、最近、有機小分子である水酸化フラーレンが保護マトリクスとして機能することを見出した。

保護剤	配位子(有機分子)	有機分子	高分子	固体(無機物)
イメージ図				
相互作用	強い	弱い	弱い	強い
触媒	あまり向かない	擬均一系触媒	擬均一系触媒	不均一系触媒

水酸化フラーレン  $C_{60}(OH)_n$  ( $n=12, 36$ )は、フラーレンの球面上に林のように水酸基が導入された化合物であり、独特の構造、モルフォロジーを有している。これらの水酸化フラーレンは、小分子であるにもかかわらず、金ナノクラスターを安定に保護し、かつ触媒としても機能することを見出した。得られたクラスターのサイズは3-4 nm程度で、コロイド全体のサイズは約12 nmであり、形式上、数層の水酸化フラーレンが保護コロイドを形成していることになる。XAFSによると、金クラスター全体はやや負に帯電しており、これは水溶性の金コロイドに共通の特徴であるが、XPSによる表面電荷を観測すると、むしろ表面は正に帯電しており、表面ではフラーレンへの電荷移動が起きているものと推察される。

このような性質から、水酸化フラーレン保護金触媒は、還元反応に対して高い活性を有していることが分かった。例えば、 $NaBH_4$ による4-ニトロフェノールの還元反応に対する触媒活性では、同程度のサイズのAu:PVPと比べ高い活性を有する。さらに特筆すべきは、高分子マトリクスであるAu:PVPと比較して、induction periodが著しく短いことである。すなわち、高分子マトリクスの場合、金属表面に活性点が生じるまでに長時間を必要とするのに対し、水酸化フラーレンの場合、小分子マトリクスであるために速やかに活性点が生じるためと考えられる。このように、今回、有機小分子を用いても金属クラスターを保護し、また触媒活性に対して摂動を与えることができることを見出した。この結果は、今後のマトリクスデザインを選択肢を大きく広げることになると期待される。



Catalyst	Core size [nm]	Colloid size [nm]	$k \times 10^2$ [ $s^{-1}M^{-1}$ ]	Induction period [s]
Au:OH36	3.7	12	$7.8 \pm 1.3$	$365 \pm 46$
Au:OH12	2.6	9	$16.0 \pm 2.2$	$202 \pm 29$
Au:PVP (K-30)	3.1	48	$4.0 \pm 1.6$	$1479 \pm 440$
OH36	—	—	No reaction	

#### 研究項目4：クラスター触媒の反応機構解析のための理論的アプローチ（自然科学研究機構・計算科学研究センター理論グループ）

##### ① 研究のねらい

本研究で用いる多核金属種からなるナノクラスター触媒は、構成元素や組成のバリエーションに富み、個々の構造に基づいた優れた触媒特性を示すにもかかわらず、X線回折が適用できる結晶体でも原子レベルの構造情報が得られる単核種でもない中間に位置する構造体であることから、そのナノ構造はもとより、ナノ構造体の動的な揺らぎによって形成される触媒活性構造、触媒機能の詳細は殆ど解明されていない。本研究では、理論的に多核金属の協働作用の本質を理解することを目指した。

##### ② 研究実施方法

電子状態理論と遺伝的アルゴリズムを用いた構造安定性評価を実施し、ナノクラスターの電子状態、スピン状態、電荷分布を解析し、その要因を解明する。また合金の組成に基づく反応制御を目指した理論スクリーニングを行う。ナノ微粒子を安定化させるPVP等の高分子の効果やナノ微粒子触媒の周辺環境、溶媒効果についても検討した。反応場の構造のフレキシビリティに着目し、反応における構造変化の重要性を明らかにした。さらに、反応場の構造や電子状態がどのように変化するかを解明するために、分子シミュレーションを導入し、界面のダイナミクスを検討した上で、反応過程における金属クラスターの構造変化や電子状態、周辺環境場の変化を研究した。



③採択当初の研究計画(全体研究計画書)に対する研究達成状況(§ 2. と関連します)と得られた成果

全体的に順調に進展し、当初の研究計画で提示した研究を達成することができた。金属クラスター触媒という複雑・複合系において複数の素反応が絡むカップリング反応の全反応メカニズムを解明することは、容易ではなかった。複雑な電子状態とトポロジーを有する合金クラスターの安定構造、電子状態を求めるため、遺伝的アルゴリズムの導入や結合クラスター展開法による DFT 汎関数のベンチマークなどの基礎研究が必要であった。これらの困難をクリアし、信頼性の高い理論計算に基づいて、研究を実施した。信頼性の高い理論を評価した上で、実触媒に適用し、合金クラスターの構造、反応性、ダイナミクスを統括的に研究した例は、国際的にも他になく、極めて先進的な研究成果であると言える。

まず金属クラスターの特性を決めている要因を電子状態理論によって検討し、芳香族塩化物(ArCl)の酸化的付加が鍵であることを見出した。Au/Pd 合金クラスターではC-Cl結合活性化のエネルギー障壁は10~15 kcal/molであり、低温で反応が進行する。一方、Auクラスターではエネルギーバリアが40 kcal/mol程度と高く、室温での反応は困難であり、Pdクラスターでは極めて安定な中間体が生成するなど不利な点がある。このようにArCl酸化的付加がAu/Pd合金クラスターの特徴的な反応性を決定していることを明らかにした。

Au/Pd合金クラスターには様々な幾何構造が存在し、それらの構造に応じたスピン状態が存在する。Au/Pd合金クラスターの安定な構造とスピン状態を遺伝的アルゴリズム(Genetic Algorithm, GA)と密度汎関数理論(DFT)を用いて検討した。Au<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub>のような比較的小さなクラスターにおいても、多くの安定な構造とスピン状態が存在した。また、反応においても様々な状態がエネルギー的に近接または交差しており、内部転換や系間交差を経由している可能性が示唆された(図1)。さらに、反応が効率的に進行する経路は必ずしも最安定状態ではなく、反応に有利な経路がある結果が得られた。

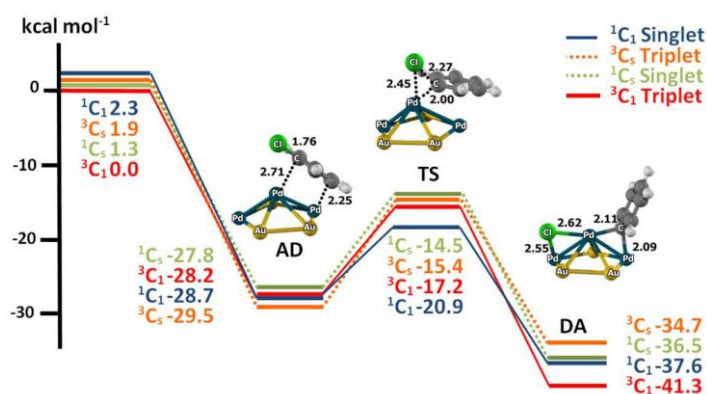


図1 Au/Pd ナノ粒子における塩化ベンゼンの酸化的付加のエネルギー図  
(ナノ粒子の構造は活性点のみを表示)

実際の反応系ではAu/Pd合金クラスターは高分子(PVPなど)によって安定化されている。安定化の熱力学も興味深いですが、触媒作用に重要な効果としてPVPの電子供与の効果がある。PVPの構成ユニットであるEP分子(*N*-ethylpyrrolidone)をAu/Pd合金クラスターに吸着した理論モデルを用いた計算から、PVPは合金クラスターに電子供与し、反応のエネルギーバリアを下げる効果があることが分かった。実際には、高分子PVPが配位してクラスターを安定化し、未配位のサイトやPVPが脱着したサイトに基質(ArCl)が酸化的付加して反応が進行すると考えられる。

合金クラスター表面のどのサイトで反応が進行するかはクラスター触媒の設計に重要な事項である。Au/Pd合金クラスターは実験ではコア・シェル構造も観測されているが、本反応ではAu:Pd組成比が1:1の場合に活性が高く、この組成比ではAu原子とPd原子がともに表面に存在していることが想定される。大規模なAu/PdクラスターのGA計算の結果からもこのことは支持される。Au/PdおよびAuクラスターで検討したところ、Auサイトではエネルギーバリアが高く、Pdサイトではバリアが十分低い結果が得られた(表1)。また、Au<sub>18</sub>Pd<sub>2</sub>ではコア・シェル構造の理論モデルが構成できるが、エネルギーバリアからPdコアの効果は十分ではないことが分かる。以上から、本反応ではPdサイトが反応活性点として重要な役割を担っていると考えられる。

表 1 ArCl の酸化的付加のエネルギー障壁 ( $E_a$ , in kcal mol<sup>-1</sup>)

モデル (サイト)	$E_a$
Au <sub>10</sub> Pd <sub>10</sub> (Pd サイト)	11.0
Au <sub>10</sub> Pd <sub>10</sub> (Au site)	27.5
Au <sub>18</sub> Pd <sub>2</sub> (core-shell, Au site)	32.3
Au <sub>20</sub> (Au site)	40.4

本反応では、基質である ArCl の酸化的付加が複数回おこり、表面上のアリール基がアレーンに還元されことなくカップリング反応が進行する必要がある。本反応の全体のメカニズムについて理論解析を行った。反応機構として素反応の幾つかの組み合わせの可能性があるが、主に図 2 に示す2つの反応サイクルについてエネルギー・プロファイルを検討した。2つの反応経路の違いは、合金クラスター表面からの Cl の引き抜くステップの違いによる。

その結果、どちらの反応経路も高いエネルギーバリアはなく発熱的であり、反応がスムーズに進行する結果が得られた。また DMF から Au/Pd クラスターへの水素移動のエネルギーバリアが最も高く、律速段階である結果が得られ、同位体効果の実験結果と対応していることが示された。さらにこの水素移動は、水分子が介在することによってエネルギーバリアが下がり、有利になることが分かった。ベンゼンが生成する経路もエネルギーバリアは高くなく、反応が微細なエネルギーで制御されていることが理論計算から示唆された。

本反応は芳香族塩化物 (ArCl) では進行するが、対応する臭化物 (ArBr) やヨウ化物 (ArI) では反応が有利ではなく、逆ハロゲン効果を示す。この要因について実験と理論の両面から検討を行った。その結果、実験・理論ともに、ArBr の系では Pd 錯体が形成され、この Pd 錯体が金属クラスター表面から脱離 (リーチング) して活性を失うことが示唆された。PhCl では Pd 錯体のリーチングは吸熱的であるが、PhBr では Au/Pd 合金クラスターで Pd の割合が多い場合に発熱的であり、リーチングする結果が得られた。<優れた基礎研究としての成果1>

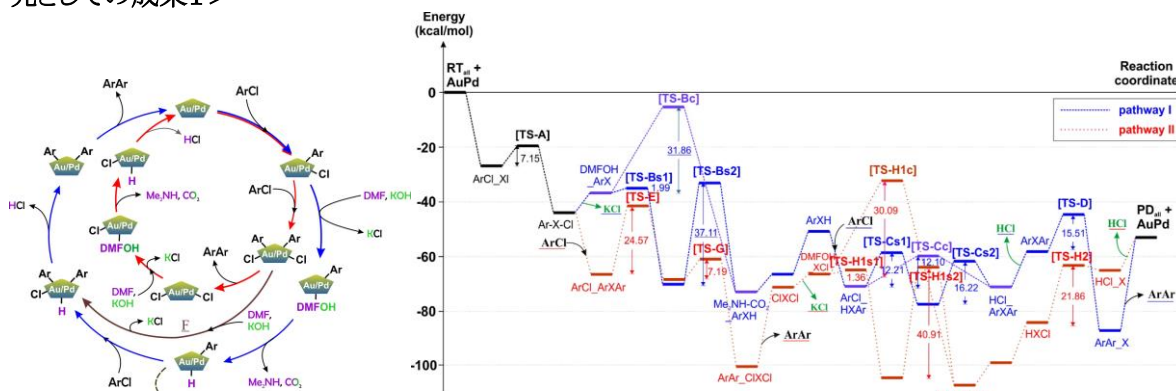


図 2 カップリング反応の全反応メカニズム(左)とエネルギー図(右)

#### ④当初計画では想定されていなかった新たな展開があった場合、その内容と展開状況と得られた成果

計画当初には、金属クラスターの構造揺らぎや反応の活性中心の動的過程のみを検討する計画であった。しかし、界面における金属クラスターと保護マトリックスや水分子との相互作用が重要であることが実験から示唆され、界面の大規模な理論シミュレーションを実施することが必要になった。そこで、合金クラスターと有機分子や水分子の分子力場を開発し、分子シミュレーションによる界面の動的過程を検討するに至った。

Au/Pd 合金クラスターは、高分子 PVP の保護マトリックスで安定化されるが、反応場には高分子 PVP や水分子の吸着の界面ダイナミクスが重要である。理論計算では、この観点から Au<sub>n</sub>Pd<sub>n</sub> (n=10, 19, 28, 40, 50) の合金クラスターにおける界面ダイナミクスを分子動力学計算によって検討した。図 3(a)に遺伝的アルゴリズムで得たこれらの合金クラスターの安定構造を示す。また図 3(b)には Au<sub>10</sub>Pd<sub>10</sub> クラスターにおいて EP 分子が吸着した構造について、量子化学計算 (QM) と分子力場 (MM) で計算した構造を比較した。分子力場で計算した EP 分子の吸着構造と吸着エネルギーは、量子化学計算の結果を良く再現した。

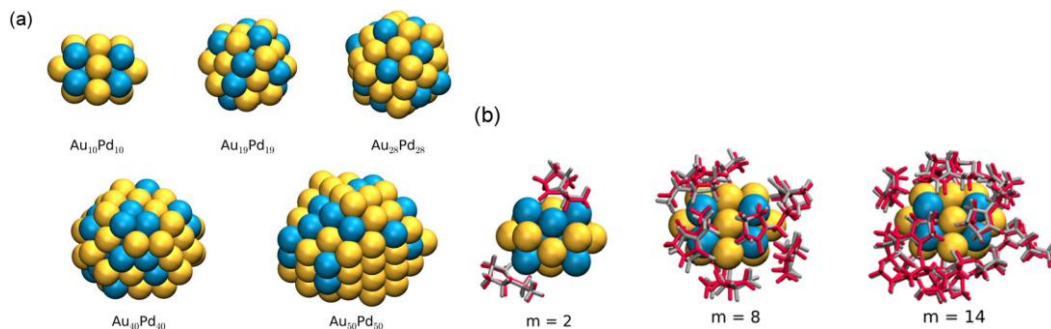


図3 (a)Au/Pd クラスターの安定構造と(b)QM と MM 計算における配位構造の比較

Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> について EP 分子の濃度を变化させた際の水分子と EP 分子の吸着の変化をに図 4(左)示す。EP 分子の濃度が上昇すると、水分子よりも EP 分子が表面により吸着し易いことが分かる。これは EP 分子のほうが水分子よりも吸着エネルギーが大きいことによる。また局所モル分率(local mole fraction)を図 4(右)に示す。局所モル分率は全てのサイズの合金クラスターで大きく、特に EP 分子の濃度が低い時に極めて大きくなる。このことから EP 分子が合金クラスター表面周辺で濃度が極めて高くなっていることが分かる。EP 分子の O 原子の合金クラスターからの動径分布関数を検討したところ、EP 分子は Au と Pd サイトに同程度に吸着する結果を得た。また、水分子の動径分布関数を図 5(a)に示す。EP 分子の濃度が低い場合には、第一、第二水素結合のピークが現れており、水分子の水素結合ネットワークが形成されていることが分かる。一方、EP 分子の濃度が高い場合には、これらのピークが小さくなり、クラスター表面に水素結合を形成せず、高エネルギーの水分子が表面周辺に存在することが分かる。この高エネルギーの水分子は上記の反応における水分子の関与に重要な役割を果たしていると考えられる。図 5(b)に、これらの高エネルギーの水分子がクラスター表面周辺に存在するスナップショットを示す。

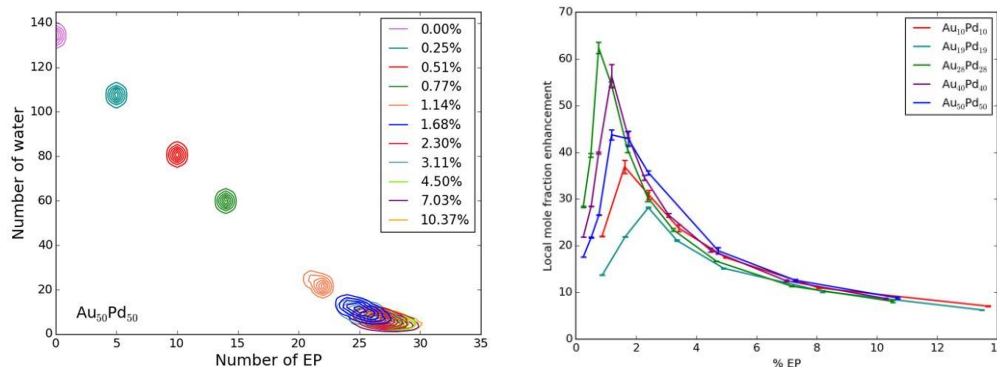


図4 EP 分子の濃度を变化させたときの EP 分子と水分子の配位数の変化(左)および局所モル分率(右) : 1 より大きい時に EP 分子がクラスター周辺に存在しやすいことを示す。

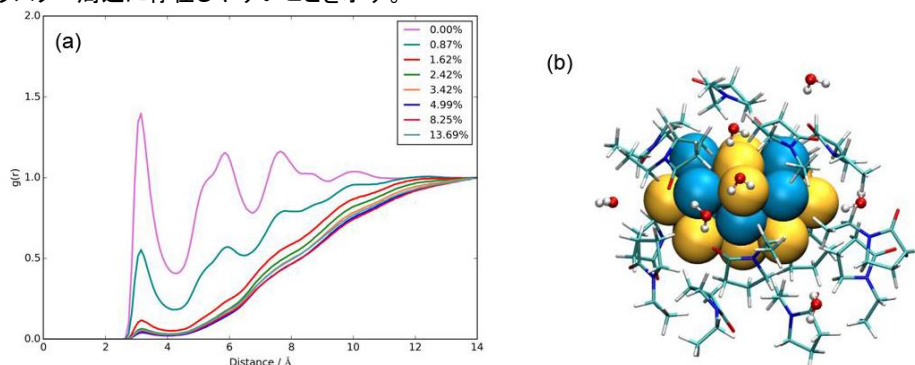


図5 (a)水分子の動径分布関数および(b) 高エネルギーの水分子がクラスター表面周辺に存在するスナップショット

図 6 には EP 分子による表面の被覆率を示す。表面と吸着分子の間には相互作用があり、被覆率は Langmuir-Freundlich 曲線に従うことが分かる。また EP 分子の濃度が増加したときの吸着位置を図 6 の上図に示す。EP 分子が増加しても被覆していない表面が残っている結果が得られた。実際の反応では、これらの高分子 PVP で被覆されていないサイトに基質が吸着して、反応が進行すると考えられる。<優れた基礎研究としての成果2>



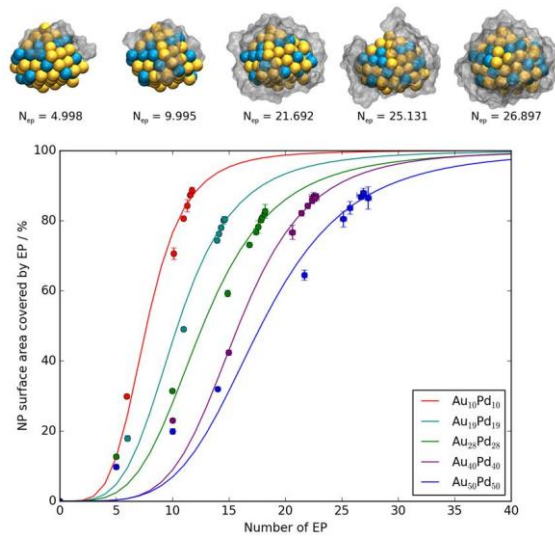


図6 EP 分子による Au/Pd クラスターの被覆率およびその分布

以上のように、このように金・パラジウム合金クラスター触媒では、合金効果、クラスターの効果、保護マトリックスの効果が触媒活性の鍵であり、極めて繊細なエネルギーによって反応が制御されていることが実験と理論計算から分かった。これらの知見から、高分子担持クラスター触媒では、合金の種類や組成、粒子径、高分子を改変する事によって、触媒反応の可能性が広がることが期待できる。

## § 6. 成果発表等

(1)原著論文発表 【国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 21件】

1. R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, K. Bobuatong, M. Ehara, H. Sakurai, "Low-temperature Carbon–Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Application to Ullmann Coupling", *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20250-20253. (DOI:10.1021/ja309606k)
2. A. Murugadoss, K. Okumura, H. Sakurai, "Bimetallic AuPd Nanocluster Catalysts with Controlled Atomic Gold Distribution for Oxidative Dehydrogenation of Tetralin", *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 26776-26783. (DOI: 10.1021/jp307377r)
3. S. Karanjit, K. Bobuatong, R. Fukuda, M. Ehara, H. Sakurai, "Mechanism of the aerobic oxidation of methanol to formic acid on Au<sub>8</sub><sup>-</sup>: A DFT study", *Int. J. Quant. Chem.* **2013**, *113*, 428-436. (DOI: 10.1002/qua.24056)
4. R. N. Dhital, C. Kamonsatik, C. Kamonsatikul, E. Somsook, Y. Sato, H. Sakurai, "Aryl Iodides as Strong Inhibitor for Gold and Gold-Based Bimetallic *quasi*-Homogeneous Catalysis", *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2542-2544. (DOI:10.1039/C3CC39019E)
5. K. Maeyama, T. Tsukamoto, M. Suzuki, S. Higashibayashi, H. Sakurai, "Nanosized Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Synthesis of Soluble Aromatic Poly(ether ketone)s", *Polymer J.* **2013**, *45*, 401-405. (DOI: 10.1038/pj.2012.158)
6. R. N. Dhital, C. Kamonsatikul, E. Somsook, H. Sakurai, "Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Effective Catalyst for Ullmann Coupling of Chloropyridines under Ambient Conditions", *Catal. Sci. Tech.* **2013**, *3*, 3030-3035. (DOI: 10.1039/C3CY00303E)
7. S. Haesuwannakij, W. Karuehanon, V. L. Mishra, H. Kitahara, H. Sakurai, S. Kanaoka, S. Aoshima, "Size-Controlled Preparation of Gold Nanoclusters Stabilized by Hydrophilic Polymers with High Viscosity Using Micro-flow Reactor", *Monatsch. Chem.* **2014**, *145*, 23-28. (DOI: 10.1007/s00706-013-1001-z)
8. K. Maeyama, M. Suzuki, T. Tsukamoto, S. Higashibayashi, H. Sakurai, "Synthesis of Thermally Stable Wholly Aromatic Polyketones Bearing 2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthyl-6,6'-diyl Units through Nanosized Palladium Clusters-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization", *React. Funct. Polym.* **2014**, *79*, 24-28. (DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2014.03.007)
9. M. Yamanaka, M. Morishima, Y. Shibata, S. Higashibayashi, H. Sakurai, "DFT Studies on the Mechanism and the Origin of the Stereoselectivity of Pd-Catalyzed Cyclotrimerization Reaction affording *syn*-Tris(norborneno)benzenes", *Organometallics* **2014**, *33*, 3060-3068. (DOI: 10.1021/om500322b)
10. B. Boekfa, E. Pahl, N. Gaston, H. Sakurai, J. Limtrakul, M. Ehara, "C–Cl Bond Activation on Au/Pd Bimetallic Nanocatalysts Studied by Density Functional Theory and Genetic Algorithm Calculations", *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22188-22196. (DOI: 10.1021/jp5074472)
11. S. Karanjit, A. Jinasan, E. Samsok, R. N. Dhital, K. Motomiya, Y. Sato, K. Tohji, H. Sakurai, "Significant Stabilization of Palladium by Gold in the Bimetallic Nanocatalyst Leading to an Enhanced Activity in the Hydrodechlorination of Aryl Chlorides", *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12724-12727. (DOI: 10.1039/C5CC04432D)
12. K. Maeyama, T. Tsukamoto, H. Kumagai, S. Higashibayashi, and H. Sakurai, "Synthesis of organosoluble and fluorescent aromatic polyketones bearing 1,1'-binaphthyl units through Suzuki–Miyaura coupling polymerization", *Polym. Bull.* **2015**, *72*, 2903-2916. (DOI: 110.1007/s00289-015-1443-z)
13. S. Karanjit, M. Ehara, and H. Sakurai, "Mechanism of the Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid on Au<sub>20</sub><sup>-</sup>: A DFT Study", *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2397-2403. (DOI: 10.1002/asia.201500535)
14. R. N. Dhital, K. Bobuatong, M. Ehara, and H. Sakurai, "Gold/Palladium Alloy for Carbon-Halogen Bond Activation: An Unprecedented Halide Dependence", *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2669-2696. (DOI: 10.1002/asia.201500722)
15. T. Tsukamoto, K. Maeyama, S. Higashibayashi, and H. Sakurai, "Synthesis and Characterization of Poly(arylene vinylene ketone)s Bearing 1,1'-Binaphthylene Units through Mizoroki-Heck Coupling Polymerization", *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1780-1782. (DOI: 10.1039/C5CC04432D)

16. J. Meeprasert, S. Namuangruk, B. Boekfa, R. N. Dhital, H. Sakurai, and M. Ehara, "Mechanism of Ullmann Coupling Reaction of Chloroarene on Au/Pd Alloy Nanocluster: A DFT Study", *Organometallics*, **35**, 1192–1201, 2016 (DOI: 10.1021/acs.organomet.5b01009)
17. A. Gupta, B. Boekfa, H. Sakurai, M. Ehara, and U. D. Priyakumar, "Structure, Interaction, and Dynamics of Au/Pd Bimetallic Nanoalloys Dispersed in Aqueous Ethylpyrrolidone, a Monomeric Moiety of Polyvinylpyrrolidone", *J. Phys. Chem. C*, **120**, 17454–17464, 2016 (DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05097)
18. S. Haesuwannakij, Y. Yakiyama, and H. Sakurai, "Partially Fluoride-Substituted Hydroxyapatite as a Suitable Support for the Gold-Catalyzed Homocoupling of Phenylboronic Acid: An Example of Interface Modification", *ACS Catal.*, **7**, 2998-3003, 2017 (DOI: 10.1021/acscatal.6b03524)
19. S. Haesuwannakij, T. Poonsawat, E. Somsook, Y. Yakiyama, R. N. Dhital, and H. Sakurai, "Size-controlled Preparation of Gold Nanoclusters on Hydroxyapatite through Trans-deposition Method", *J. Nanosci. Nanotech.* **2017**, *17*, 4649-4657. (DOI: 10.1166/jnn.2017.13777)
20. S. Haesuwannakij, T. Kimura, Y. Furutani, K. Okumura, K. Kokubo, and H. Sakurai, "The Impact of the Polymer Chain Length on the Catalytic Activity of Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-supported Gold Nanoclusters", *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 9579. (DOI:10.1038/s41598-017-10165-9)
21. K. Bobuatong, H. Sakurai, and M. Ehara, "Intramolecular Hydroamination by a Primary Amine of an Unactivated Alkene on Gold Nanoclusters: A DFT Study", *ChemCatChem.* **2017**, *9*, 4490-4500. (DOI:10.1002/cctc.201700839)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 櫻井英博, "未だに不可解な Golden Cross Coupling Reaction -金ナノクラスターを用いた炭素-炭素結合生成反応", *化学*, **68**(10), 72-73 (2013).
2. R. N. Dhital, H. Sakurai, "Oxidative Coupling of Organoboron Compounds", *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 668-684. (DOI: 10.1002/ajoc.201300283)
3. 櫻井英博, "ナノメートルスケールのお椀と粒に関する研究", *大阪大学工業会誌*, **567**(1), 22-263 (2015).
4. R. N. Dhital, M. Ehara, H. Sakurai, "Gold/Palladium Bimetallic Nanoclusters for C-X Bond Activation: A Unique Effect of Gold", *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2015**, *73*, 1130-1140.
5. 江原 正博、櫻井 英博、"複雑系の理論計算化学：Au/Pd 合金クラスター触媒"、「触媒研究における計算科学の利用」、*触媒*、59 巻 4 号、6 ページ、2017

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 7件、国際会議 29 件)

1. 櫻井英博, 「擬均一系クラスター触媒の有機合成的アプローチ」, 第9回触媒相模セミナー, 相模原, 2012年11月15日.
2. Hidehiro Sakurai, "Matrix Effect on Catalytic Activity of *quasi*-Homogeneous Gold/Hydrophilic Polymer Composites", The 2nd International Congress on Advanced Materials, Zhenjiang, China, May 17, 2013.
3. Masahiro Ehara, "Catalytic Reactions on Au and Au/Pd Nanoclusters", The 6th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Gyeongju, Korea, July 10-13, 2013.
4. Hidehiro Sakurai, "Matrix Effect on Catalytic Activity of Colloidal Nanogold", 5th Asian Conference on Colloid and Interface Science, Darjeeling, India, November 22, 2013.
5. Masahiro Ehara, "Some Recent Works on Excited States and Nanocluster Catalysts", Recent Advances in Correlation Problems, Kolkata, India, December 19-23, 2013.
6. Hidehiro Sakurai, "Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst", Pure and Applied Chemistry International Conference 2014 (PACCON2014), Khon Kaen, Thailand, January 9, 2014.
7. Masahiro Ehara, "Au and Au/Pd Nanocluster Catalysts", The 10th Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists, Santiago, Chile, October 5-10, 2014.
8. Hidehiro Sakurai, "Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters", 10th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhengzhou, China, October 10-15, 2014.

9. Masahiro Ehara, “Heterogeneous Nanocluster Catalysts”, The 19th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIX), Tamsui, Taipei, November 11-17, 2014.
- 1 0. Masahiro Ehara, “Bond Activation Mechanism on Heterogeneous Nanocluster Catalysts”, The 4th Thailand International Nanotechnology Conference(NanoThailand 2014), Bangkok, Thailand, November 26-28, 2014.
- 1 1. 櫻井英博, “Palladium Meets Gold: Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters”, 第57回分子システムデバイスセミナー、九州大学、福岡、2014年12月5日.
- 1 2. 櫻井英博, “合金クラスターが示す新触媒開発の可能性”, 有機合成化学協会東海支部総合講演会、静岡大学、静岡、2014年12月13日.
- 1 3. 櫻井英博, “合成化学における金属ナノ粒子触媒の最近のトピックス ～合金クラスターを中心に～”, 近畿化学協会有機金属部会平成26年度第4回例会、大阪科学技術センター、大阪、2015年1月27日.
- 1 4. Hidehiro Sakurai, “Palladium Meets GOLD: Peculier Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters”, 1st Yoshida Prize Symposium, Kyoto, Japan, January 29, 2015.
- 1 5. Masahiro Ehara, “Bond Activation on Supported Nanocluster Catalysts”, Asian Academic Seminar 2015, Kolkata, India, March 6-10, 2015.
- 1 6. Raghu Nath Dhital, “Gold-based Bimetallic Nanoclusters for Low Temperature C-X Bond Activation”, 日本化学会第95春季年会、日本平習志野キャンパス、千葉、2015年3月26-29日.
- 1 7. Hidehiro Sakurai, “Palladium Meets Gold: Peculier Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters”, Golden Jubilee Chemistry Conference – Commemorating Singapore’s 50<sup>th</sup> Birthday, Singapore, Singapore, August 6-8, 2015.
- 1 8. 江原正博, 「担持金属クラスターの触媒作用に関する理論解析」、第116回触媒討論会、三重大学、津、2015年9月18日.
- 1 9. Hidehiro Sakurai, “Palladium Meets Gold: Significant Stabilization of Palladium by Gold in the Bimetallic Nanoclusters”, 11th IUPAC Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Quinhuangdao, China, October 13, 2015.
- 2 0. Hidehiro Sakurai, “Peculiar Activity of Colloidal Bimetallic Au/Pd Alloy Nanoclusters”, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS2015), Sasebo, Nagasaki, Japan, November 26, 2015.
- 2 1. Masahiro Ehara, “Unique Bond Activations and Reactions on Heterogeneous Catalysts”, ICIQ-FIFC Joint Symposium on “Theory and Computations of Complex Chemical Systems”, Tarragona, Spain, November 26, 2015.
- 2 2. Hidehiro Sakurai, “Palladium meets gold: Peculiar activity of bimetallic gold/palladium alloy nanoclusters”, PACIFICHEM 2015, Honolulu, Hawaii, USA, December 15, 2015.
- 2 3. 櫻井 英博、パートナーで変わる含パラジウム合金クラスターの触媒活性、ファインケミカルズ合成触媒セミナー「ファインケミカルズ合成触媒の現在と新しいアプローチ」、大阪大学、豊中、2016年5月21日
- 2 4. Hidehiro Sakurai, “Morphology Effect on Metal Nanoparticle/Organic Polymer Composite”, EMN Meeting on Energy Materials Nanotechnology, Prague, Czech Republic, 2016.6.22.
- 2 5. Masahiro Ehara, “DFT Study on Nanocluster and Heterogeneous Catalysts”, International Symposium on Novel Chemistry and Engineering, VISTEC, Rayong, Thailand, 2016.6.30.
- 2 6. 櫻井 英博、合金ナノクラスター触媒の化学-現代の錬金術-、有機合成夏期セミナー「明日の有機合成化学」、大阪、2016年8月30日
- 2 7. Masahiro Ehara, “Relevance of Interface Region in Supported Nanocluster Catalysts”, EMN Meeting on Computation and Theory Energy Materials Nanotechnology, Las Vegas, NV USA, 2016.10.10-14.
- 2 8. Hidehiro Sakurai, “Palladium-Containing Alloy Nanoclusters for Low-Temperature Activation of Carbon-Halogen Bond”, EMN Meeting on Alloy and Compounds, Melbourne, Australia, 2016.10.12.
- 2 9. Masahiro Ehara, “Relevance of Interface Region in Supported Nanocluster Catalysts”, The 5<sup>th</sup> Modeling of Chemical and Biological Reactivity (MCBR-5), Chennai, India, 2017.2.18-21.
- 3 0. Hidehiro Sakurai, Nozomi Sato, Ken Kokubo, “Colloidal Gold Nanoparticles Stabilized by Hydroxylated Fullerenes”, 231<sup>st</sup> ECS Meeting, New Orleans, USA, 2017.5.30.

- 3 1. Masahiro Ehara, "Supported Nanocluster Catalysts: DFT studies", Forum for Molecular Science, Xi'an, China, 2017.6.14.
- 3 2. Masahiro Ehara, "Structure and Catalytic Activity of Nanocluster Catalysts", The 21st International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE21), Bangkok, Thailand, August 3-5, 2017.
- 3 3. Hidehiro Sakurai, "Bimetallic Nanoclusters as a Unique Catalyst: A Modern Alchemy", 5th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2017), Astana, Kazakhstan, August 9-11, 2017.
- 3 4. Hidehiro Sakurai, "Colloidal Composite of Gold Nanoparticles and Hydroxylated Fullerenes", IUPAC 13th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, Nanjing, China, October 15, 2017.
- 3 5. Masahiro Ehara, "Interface in Supported Nanocluster Catalysts", First Joint Symposium of IMS-NANOTEC, Bangkok, Thailand, October 30, 2017.
- 3 6. Hidehiro Sakurai, "Palladium Meets Gold and Platinum, Exhibiting Different Catalytic Activities", PACCON2018, Hat Yai, Thailand, February 7, 2018.

② 口頭発表 (国内会議 15 件、国際会議 7 件)

1. Raghu Nath Dhital, Choavarit Kamonsatikul, Ekasith Somsook, Karan Bobuatong, Masahiro Ehara, Sangita Karanjit, Hidehiro Sakurai, "Carbon-Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters under Ambient Conditions: An Application to Ullmann Coupling", 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Japan. August 6, 2013.
2. Setsiri Haesuwannakij, Tetsunari Kimura, Yuji Furutani, Kazu Okumura, Hidehiro Sakurai, "Morphology Effect Overtakes the Size Effect in Catalytic Activity of Quasi-Homogeneous Nanogold Toward the Aerobic Oxidation", 日本化学会第 9 4 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 27 日.
3. Sangita Karanjit, Atchaleeya Jinasan, Ekasith Somsook, Raghu Nath Dhital, Hidehiro Sakurai, "Dual Nature of Palladium in the Presence and Absence of Gold in Catalytic Dechlorination of Aryl Chlorides", 日本化学会第 9 4 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 29 日.
4. Raghu Nath Dhital, Choavarit Kamonsatikul, Ekasith Somsook, Karan Bobuatong, Masahiro Ehara, Sangita Karanjit, Hidehiro Sakurai, "A Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters in Carbon-Chlorine Bond Activation: An Application to Ullmann Coupling", 日本化学会第 9 4 春季年会, 名古屋大学, 2014 年 3 月 29 日.
5. Raghu Nath Dhital, Hidehiro Sakurai, "A Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters in Suzuki - Miyaura Type Reaction: Surface to Leaching Concept", The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 1-6, 2015.
6. Hidehiro Sakurai, "Anomalous Efficacy of Bimetallic Au/Pd Nanoclusters in C-Cl Bond Activation", IUPAC 20th International Conference on Organic Synthesis, Zhengzhou, Budapest, Hungary, June 29-July 4, 2015.
7. Hidehiro Sakurai, "Remarkable Morphology Effect on the Catalytic Activity of Poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized Au Nanoclusters", 15<sup>th</sup> Conference of the International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS2015), Mainz, Germany, May 24-29, 2015.
8. Hidehiro Sakurai, "Palladium Meets Gold: Peculiar Activity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters", GOLD2015, Cardiff, UK, July 26-29, 2015.
9. Setsiri Haesuwannakij, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai, "Fluoride Ion-induced Morphology, Interface, and Reactivity Change of Hydroxyapatite-supported Gold Nanoclusters Catalyst", 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS2015), Sasebo, Nagasaki, 2015.11.27
10. Setsiri Haesuwannakij, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai, "Fluoride Ion-induced Structure, Interface, and Reactivity Change of Hydroxyapatite-supported Gold Nanoclusters Catalyst", PACCON 2016, Bangkok, Thailand, 2016.2.10.

11. 毛利 早智, Haesuwannakij Setsiri, 櫻井 英博、「ポリビニルピロリドン保護 Au/Pd 合金ナノ粒子のサイズ選択的調製」、日本化学会第 9 6 春季年会、同志社大学、京田辺、京都、2015.3.24.
12. 佐藤 希, 小久保 研, 櫻井英博、「水酸化フラーレン保護金ナノ粒子の合成」、日本化学会第 9 6 春季年会、同志社大学、京田辺、京都、2015.3.24.
13. 野村 圭吾, Dhital Raghu Nath, Haesuwannakij Setsiri, 江原 正博, 櫻井 英博、「白金/パラジウム合金ナノクラスターによる室温での C-F 結合活性」、日本化学会第 9 6 春季年会、同志社大学、京田辺、京都、2015.3.25.
14. Setsiri Haesuwannakij, Yumi Yakiyama, Hidehiro Sakurai、「Fluoride Ion-induced Structure, Interface, and Reactivity Change of Hydroxyapatite-supported Gold Nanoclusters Catalyst」、日本化学会第 9 6 春季年会、同志社大学、京田辺、京都、2015.3.26.
15. 櫻井英博, 野村圭吾, R. N. Dhital, 江原正博、パラジウム/白金ナノクラスター触媒による室温での炭素-フッ素結合活性化、第 1 1 8 回触媒討論会、岩手大学、盛岡、2016 年 9 月 22 日
16. 毛利早智, 櫻井英博、ポリビニルピロリドン保護 Au/Pd 合金ナノ粒子のサイズ選択的調製法の開発および触媒活性に対するサイズ効果、第 1 1 8 回触媒討論会、岩手大学、盛岡、2016 年 9 月 22 日
17. 佐藤 希, 小久保 研, 櫻井 英博、水酸化フラーレン保護金ナノ粒子の触媒活性評価、日本化学会第 9 7 春季年会、慶應義塾大学、横浜、2017 年 3 月 18 日
18. 毛利早智, 櫻井英博、ポリビニルピロリドン保護 Au/Pd 合金ナノ粒子触媒を用いた芳香族塩化物の還元反応におけるサイズ効果、日本化学会第 9 7 春季年会、慶應義塾大学、横浜、2017 年 3 月 18 日
19. 野村 圭吾, Dhital Raghu Nath, 江原 正博, 櫻井 英博、白金/パラジウム合金ナノクラスターによる室温での芳香族化合物の脱フッ素水素化反応に関する DFT 計算および塩基効果、日本化学会第 9 7 春季年会、慶應義塾大学、横浜、2017 年 3 月 18 日
20. 野村 圭吾, 江原 正博, 櫻井 英博、白金/パラジウム合金ナノクラスターによる室温での芳香族化合物の脱フッ素水素化反応に関する計算科学研究、第 1 2 0 回触媒討論会、愛媛大学、松山、2018 年 9 月 12 日
21. Vinsen, Hidehiro Sakurai, Oxygenation of Phenylboronic Acid in Alcoholic Solvent Catalyzed by Colloidal Nanogold、日本化学会第 9 8 春季年会、日本大学、船橋、2018 年 3 月 20 日
22. 笹井 賢司, Raghu Nath Dhital, Pransejit Maity, 酒井 隼人, 羽曾部 卓, 櫻井 英博、金ナノクラスターと芳香族ヨウ化物との錯形成による発光挙動の解析、日本化学会第 9 8 春季年会、日本大学、船橋、2018 年 3 月 21 日

③ ポスター発表 (国内会議 4 件、国際会議 13 件)

1. Haesuwannakij, S.; Karuehanon, W.; Mishra, V. M.; Kitahara, H.; Sakurai, H.; Kanaoka, S.; Aoshima, S.: Size-controlled Preparation of Gold Nanoclusters Stabilized by Hydrophilic-polymers with High Viscosity Using Micro-flow Reactor. The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November 12-16, 2012, Kyoto, Japan.
2. Jinasan, A.; Kamolsatikul, C.; Dhital, R. N.; Somsook, E.; Sakurai, H.: Polymerization of Dichloroarene Catalyzed by Au/Pd Bimetallic Catalyst under Mild Condition at Room Temperature. The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November 12-16, 2012, Kyoto, Japan.
3. Karanjit, S.; Bobuatong, K.; Fukuda, R.; Ehara, M.; Sakurai, H.: Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Gold Clusters: A DFT Study on the Reaction Mechanism. The Twelfth International Kyoto Conference on New Aspects of Organic Chemistry, November 12-16, 2012, Kyoto, Japan.
4. Setsiri Haesuwannakij, Tetsunari Kimura, Yuji Furutani, Hidehiro Sakurai, "Effect of the Chain-length of Hydrophilic Polymer-stabilized Quasi-Homogeneous Nanogold on the Catalytic Activity toward Aerobic Alcohol Oxidation", PERCH-CIC Congress VIII, Pattaya, Thailand. May 5, 2013.
5. Sangita Karanjit, Karan Bobuatong, Ryoichi Fukuda, Masahiro Ehara, Hidehiro Sakurai, "Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Gold Clusters: A DFT Study on the Reaction Mechanism", 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Japan. August 5, 2013.
6. Sangita Karanjit, Atchaleeya Jinasan, Ekasith Somsook, Raghu Nath Dhital, Hidehiro Sakurai,

- “Bimetallic Au/Pd Nanoclusters for Catalytic Dehalogenation of Aryl Chlorides”, 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Japan. August 7, 2013.
7. Setairi Haesuwannakij, Tetsunari Kimura, Yuji Furutani, Hidehiro Sakurai, “Effect of the Chain-length of Hydrophilic Polymer-stabilized Quasi-Homogeneous Nanogold on the Catalytic Activity toward Aerobic Alcohol Oxidation”, 16th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Sapporo, Japan. August 7, 2013.
  8. Setsiri Haesuwannakij, Tetsunari Kimura, Yuji Furutani, Kazu Okumura, Hidehiro Sakurai, “Morphology Effect Overtakes The Size Effect in Catalytic Activity of Quasi - Homogeneous Nanogold Toward The Aerobic Oxidation”, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 1-6, 2014.
  9. Sangita Karanjit, Atchaleeya Jinasan, Ekasith Somsook, Raghu Nath Dhital, Hidehiro Sakurai, “Dual Nature of Palladium in The Presence or Absence of Gold in Catalytic Dechlorination of Aryl Chlorides”, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, June 1-6, 2014.
  10. Sangita Karanjit, Atchaleeya Jinasan, Ekasith Samsook, Raghu N. Dhital, Kenichi Motimiya, Yoshinori Sato, Kazuyuki Tohji, Hidehiro Sakurai, “Significant Stabilization of Palladium by Gold in the Bimetallic Nanocatalyst Leading to an Enhanced Activity in the Hydrodechlorination of Aryl Chlorides”, IKCOC-13, Kyoto, Kyoto, 2015.11.12.
  11. Sachi Mouri, Setsiri Haesuwannakij, Hidehiro Sakurai, “Size-controlled Preparation of Colloidal Gold/Palladium Bimetallic Nanoclusters Stabilized by Poly(*N*-vinylpyrrolidone)”, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS2015), Sasebo, Nagasaki, 2015.11.26.
  12. Nozomi Sato, Ken Kokubo, Hidehiro Sakurai, “Synthesis of Colloidal Gold Nanoparticles Stabilized by C<sub>60</sub>(OH)<sub>36</sub>”, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS2015), Sasebo, Nagasaki, 2015.11.26.
  13. 佐藤 希, 小久保 研, 櫻井 英博、水酸化フラーレン保護金ナノ粒子の調製、第51回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、札幌、2016年9月7日
  14. 野村 圭吾, Dhital Raghu Nath, 江原 正博, 櫻井 英博、白金/パラジウム合金ナノクラスターを触媒として用いた室温での炭素-フッ素結合活性化、第6回CSJフェスタ、東京、2016年11月14日
  15. Aditi Gupta, Bundet Boekfa, Hidehiro Sakurai, Masahiro Ehara, and U. Deva Priyakumar, “Structure, Interaction, and Dynamics of Au/Pd Bimetallic Nanoalloys Dispersed in Aqueous Ethylpyrrolidone, a Monomeric Moiety of Polyvinylpyrrolidone,” Excited States for Complex Systems, Paris France, 2016.11.21-23
  16. 野村 圭吾, Dhital Raghu Nath, Setsiri Haesuwannakij, 江原 正博, 櫻井 英博、白金/パラジウム合金ナノクラスターによる室温での炭素-フッ素結合活性化、第64回有機金属化学討論会、東北大学、仙台、2017年9月9日
  17. 笹井 賢司, Dhital Raghu Nath, Prasenjit Maity, 酒井 隼人, 羽曾部 卓, 櫻井 英博、金ナノクラスターとヨードアレンとの錯形成による発光挙動の解析、第7回CSJフェスタ、東京、2018年10月19日

#### (4)知財出願

- ① 国内出願 (0件)
- ② 海外出願 (0件)
- ③ その他の知的財産権

#### (5)受賞・報道等

##### ①受賞

1. 櫻井英博、日本化学会第31回学術賞、2014年3月26日
2. 櫻井英博、長瀬研究振興賞、2015年4月23日
3. 第6回CSJフェスタ2016優秀ポスター発表賞、野村圭吾、2016年12月15日
4. 第7回CSJフェスタ2017優秀ポスター発表賞、笹井賢司、2016年11月17日



②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要も記入してください。)  
なし

③その他:紹介記事

1. “Clusters Couple Chloroarenes”, Editor’s Choice, *Science*, **2013**, *339*, 11.
2. “TWO METALS ARE BETTER THAN ONE”, Leigh Krietsch Boerner, Spotlights on Recent *JACS* Publications, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 949.

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- ・本研究で得られた合金クラスター触媒について、民間企業2社(守秘義務有り)と共同研究中

② 社会還元的な展開活動

- ・本研究成果をインターネット(URL; <http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~sakurai-lab/>)で公開し、一般に情報提供している。

## § 7. 研究期間中の活動

### (2) 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成26年12月11日	さくらサイエンスプランシンポジウム	大阪大学大学院工学研究科	70人	JST の別プロジェクトである、外国人若手研究者の招聘プログラム「さくらサイエンスプラン」で主催したシンポジウムにおいて、本 ACT-C の内容の紹介も行った。
平成27年12月4日	さくらサイエンスプランシンポジウム	大阪大学大学院工学研究科	80人	JST の別プロジェクトである、外国人若手研究者の招聘プログラム「さくらサイエンスプラン」で主催したシンポジウムにおいて、本 ACT-C の内容の紹介も行った。
平成28年12月2日	さくらサイエンスプランシンポジウム	大阪大学大学院工学研究科	65人	JST の別プロジェクトである、外国人若手研究者の招聘プログラム「さくらサイエンスプラン」で主催したシンポジウムにおいて、本 ACT-C の内容の紹介も行った。
平成29年12月1日	さくらサイエンスプランシンポジウム	大阪大学大学院工学研究科	70人	JST の別プロジェクトである、外国人若手研究者の招聘プログラム「さくらサイエンスプラン」で主催したシンポジウムにおいて、本 ACT-C の内容の紹介も行った。