

原子・分子の自在配列・配向技術と分子システム機能  
2020年度採択研究代表者

2022年度  
年次報告書

佃 達哉

東京大学 大学院理学系研究科  
教授

超原子を基盤とする階層性ナノ物質科学の創成

主たる共同研究者:

中嶋 琢也 (大阪公立大学 大学院理学研究科 教授)

原野 幸治 (物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 主幹研究員)

## 研究成果の概要

本年度は、3つの研究項目について、それぞれ下記の成果を得た。

(1) 構成単位としての超原子の創出と評価: 正二十面体型超原子  $\text{Au}_{13}$  を基盤プラットフォームとして、多様な異種原子 (Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cd, In) を位置・個数選択的にドーピングする方法を確立し、電子構造および(円偏光)発光特性に対するドーピング効果を明らかにした。高分子で保護された新規の魔法数超原子  $\text{Au}_{38}$  および  $\text{Au}_{23}\text{Pd}_1$  の選択合成に成功し、量子化学計算と収差補正透過電子顕微鏡観察を駆使して原子構造を評価した。金超原子の担持触媒については、高耐久化を目指して、担体と配位子間の多点相互作用を用いた新たな固定化法を開発した。ベンジルアルコールの空気酸化をモデル反応として、これらの超原子の構造と触媒性能や反応機構の相関を明らかにした。以上の知見は、超原子の光学的・化学的性質の制御に向けた設計指針を与えるものである。

(2) 超原子分子の標的合成と構造物性相関の確立: N-ヘテロ環状カルベンを保護剤として用いて、欠損二十面体型超原子  $\text{Au}_{12}(8e)$  が、3個の水素原子で架橋された新規超原子分子  $\text{Au}_{24}(16e)$  を合成し、 $\text{CO}_2$  の電気化学還元触媒として働くことを示した。異核超原子分子  $\text{PdAu}_{21}$  を融合法によって合成し、気相光電子分光法と理論計算によって電子構造を精査することで超原子の結合論に対する理解を深めた。

(3) 超原子集積体の構築と新物性の探索: 超原子の会合や配列を可能とする連結部位をもつ新規超原子の合成に成功した。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) H. Hirai, S. Takano, T. Nakashima, T. Iwasa, T. Taketsugu, T. Tsukuda,\* “Doping-mediated energy-level engineering of  $M@Au_{12}$  superatoms ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) for efficient photoluminescence and photocatalysis” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**, e202207290 (2022).
- 2) S. Hasegawa, S. Masuda, S. Takano, K. Harano, J. Kikkawa, T. Tsukuda,\* “Synergistically activated Pd atom in polymer-stabilized  $\text{Au}_{23}\text{Pd}_1$  cluster” *ACS Nano* **16**, 16932–16940 (2022).
- 3) K. Sakamoto, S. Masuda, S. Takano, T. Tsukuda,\* “Partially thiolated  $\text{Au}_{25}$  cluster anchored on carbon support via multiple vdW interaction: active and robust catalyst for aerobic oxidation of alcohols” *ACS Catal.* **13**, 3263–3271 (2023).
- 4) V. K. Kulkarni, B. N. Khirak, S. Takano, S. Malola, E. L. Albright, T. I. Levchenko, M. D. Aloisio, C.-T. Dinh,\* T. Tsukuda,\* H. Häkkinen,\* C. M. Crudden,\* “N-Heterocyclic carbene-stabilized hydrido  $\text{Au}_{24}$  nanoclusters: synthesis, structure, and electrocatalytic reduction of  $\text{CO}_2$ ” *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 9000–9006 (2022).
- 5) E. Ito, S. Ito, S. Takano, T. Nakamura, T. Tsukuda,\* “Super valence bonding in bi-icosahedral cores of  $[\text{M}_1\text{Au}_{37}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}]^-$  ( $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ ): fusion-mediated synthesis and anion photoelectron spectroscopy” *JACS Au* **2**, 2627–2634 (2022).