

春田正毅

首都大学東京大学院都市環境科学研究科・教授

異種物質との接合を利用した金クラスター触媒の機能設計

§1. 研究実施の概要

金の触媒作用解明では、触媒特性の異なる金クラスター担持卑金属酸化物粉末(CO 酸化やプロピレンのエポキシ化に高活性な Au/TiO₂, HCHO の常温酸化や水性ガスシフト反応に高活性な Au/CeO₂, アルコール類の選択酸化に高活性な Au/NiO など)を中心に、その接合界面の原子レベル構造について電子顕微鏡技術を駆使して明らかにした。次に、単結晶 TiO₂を用いた表面科学モデル触媒を作り、d-band パラメーターが金原子数150個以下(金粒子の直径で 1.7 nm 以下)で急激な変化を示すこと、および CO 酸化触媒活性(TOF: turnover frequency、表面原子あたりの反応速度)が急激に増大することを見出した。さらに、Au/ロッド状 TiO₂ 接合モデルで Au-O-Ti 構造を持つ接合界面周縁部での酸素分子や水分子の相互作用と活性化について、第一原理計算で解析を行った。以上の研究により、金の触媒活性発現のメカニズムの解明が著しく進んだ。

異種物質との接合形成では、多孔性配位高分子の細孔内に数原子の金クラスターを閉じ込めるとともに、従来困難とされていた卑な金属をコア、貴な金属をシェルとするコア・シェル構造(Ag コア@ Au シェル)を作ることにも成功し、新しい触媒機能を生み出す基盤を継続して拡大しつつある。また、厳密に原子数を規定した有機分子保護金クラスターの合成では、アルコール酸化触媒活性が原子数39個で極大を示すことなど、触媒活性の新しい魔法数を見出した。

触媒機能探索では、グリセリンから 1,2-プロピレングリコールの合成(Au/ZrO₂ 触媒)やエタノールからのアセトアルデヒドの合成(Au/La₂O₃ 触媒)などのバイオマス化合物の有用化成品への転換、プロピレンのエポキシ化(Au/TS-1 触媒)などの石油化学プロセスのシンプル化、一級アミンの *N*-アルキル化による二級アミンのワンポット合成(Au/ZrO₂ 触媒、Au/多孔性配位高分子触媒)などの有機合成反応のシンプル化において新しい局面を拓いた。

以上、研究の進捗は概ね順調である。今後は電子状態が大きく変わる原子数 70 個以内、

直径 **1.4 nm** 以下の金クラスターの形成に焦点を当て、より高難度のシンプルな化学反応の開拓を目指すとともに、金の触媒作用発現のメカニズムを明らかにしていく。また、常温酸化金ナノ粒子触媒の寿命の問題を解決して空気浄化などへの実用を進める。

§ 2. 研究実施体制

研究実施体制については以下のように各グループに記号をつけた。

春田グループ	: A	佃グループ	: G
秋田グループ	: B	小西グループ	: H
城戸グループ	: C	徳永グループ	: I
藤谷グループ	: D	中山グループ	: J
奥村グループ	: E		
戸嶋グループ	: F		

A. 「触媒開拓」グループ

- ①研究分担グループ長: 春田 正毅 (首都大学東京大学院都市環境科学研究科、教授)
- ②研究項目 (金クラスターの接合と触媒機能)

B. 「構造と触媒探索」グループ

- ①研究分担グループ長: 秋田 知樹 (産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門、主任研究員)
- ②研究項目 (構造の解析と設計及び触媒探索)

C. 「表面物理」グループ

- ①研究分担グループ長: 城戸 義明 (立命館大学理工学研究科、教授)
- ②研究項目 (モデル触媒の表面電子状態)
 - Au ナノクラスターの形状・サイズ: 高分解能中エネルギーイオン散乱分析
 - Au ナノクラスターの d-band 構造 (d-band width, d-band center, $d_{3/2}$ - $d_{5/2}$ spin-orbit splitting)

D. 「表面化学」グループ

- ①研究分担グループ長: 藤谷 忠博 (産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門、グループリーダー)
- ②研究項目 (モデル触媒の in-situ 表面解析)

E.「量子化学・状態解析」グループ

①研究分担グループ長:奥村 光隆(大阪大学大学院理学研究科、教授)

②研究項目(金クラスターの反応性予測)

- ・金クラスターの接合界面の理論的研究
- ・金クラスター—担体ヘテロ接合モデル界面の創生とナノレベル観察

F.「コア・シェル」グループ

①研究分担グループ長:戸嶋 直樹 (山口東京理科大学工学部、教授)

②研究項目(多元金属コア・シェル構造の触媒特性)

- ・自己組織化法(物理混合法)による Ag-コア/Au-シェル構造クラスターの構築と同定
- ・高いグルコース酸化触媒活性をもつ Au/Pt/Ag 三元クラスターの合成

G.「金クラスター」グループ

①研究分担グループ長:佃達哉(北海道大学触媒化学研究センター、教授)

②研究項目(金クラスターのサイズ選別と触媒特性)

H.「包接クラスター」グループ

①研究分担グループ長:小西 克明(北海道大学大学院地球環境科学研究院、教授)

②研究項目(金クラスターの包接化と触媒特性)

I.「有機合成」グループ

①研究分担グループ長:徳永 信 (九州大学大学院理学研究院、教授)

②研究項目(有機合成及び無機化学への応用)

J.「実用触媒」グループ

①研究分担グループ長:中山 鶴雄 (NCBメッシュテック株式会社)

②研究項目(実用触媒フィルターの開発)

§3. 研究実施内容

(文中の右肩の番号は(4-1)に対応する)

1. 本研究の狙い： 原子数300個以内の金クラスターを作り、サイズ効果と担体効果を追究！

21世紀に入って化学に新しい革新のうねりが出ている。環境負荷の少ないシンプルな反応の開拓とバイオマス由来原料へのシフトである。その原動力となるのが触媒であるが、主として基幹化成品の製造に用いられる不均一系触媒と有機合成で一般に用いられる均一系触媒がある。前者の触媒として最も広範囲に用いられる担持金属触媒では、金属粒子径がどんどん小さくなってきており、かつ担体の種類も無機から有機まで多岐にわたっている。一方、後者の触媒では反応系との分離を簡単にするため触媒分子の固定化が試みられるようになり、金属原子の個数が数十原子か、数原子かの違いにまで両者の間のギャップが接近してきている。

本研究は、このような技術潮流の中で、バルクでは化学的作用に乏しい金に着目して、そのナノ構造と触媒特性との関連を次の2点で究明することにより、革新的な触媒の設計・開発を行うことを目標としている。

- 1) **金のサイズと立体構造の効果：** ナノ粒子を起点として、それよりさらに小さいクラスター（直径2nm, 原子数300個以下）の立体構造を解明しつつ、新しい触媒作用を創出する。
- 2) **担体効果：** 金属酸化物のみならず、ナノカーボンや有機高分子などへと担体を拡張することによって、金クラスターの触媒作用を自在に操る方法論を開拓する。

2. 金クラスター接合界面の構造解析・表面科学・計算科学：代表的な金触媒を解析した！

1) **構造解析：** 金クラスターと金属酸化物との接合界面の構造と電子状態を明らかにすることを目指して、Au/CeO₂系（ホルムアルデヒド常温酸化、水性ガスシフト反応などに活性）と、Au/TiO₂系（低温CO酸化、プロピレンのエポキシ化などに活性）に続いて、Au/NiO系（アルコール類の選択酸化などに活性）のモデル試料を作製し、高角度散乱暗視野走査型透過電子顕微鏡（HAADF-STEM）観察を行った。金クラスター（111）-酸化ニッケル（111）界面では濡れ性の良い界面を形成しており、強度分布の観察から原子層レベルで混合している可能性が示唆された。

2) **表面科学：** Au/TiO₂系について、金クラスターの原子数の関数としてdバンド幅、d_{3/2}-d_{5/2}スピン・軌道分裂幅、およびdバンドセンターを測定した。これらのdバンドパラメーターは原子数150以下（金粒子の直径で1.7nm以下）で急激な変化を示したが、これは触媒特性が急変するcriticalな寸法とも良く一致する。また、dバン

ドパラメーターは全て平均配位数に関して直線関係を示すこともわかった^{C-4)}。

次に、Au/TiO₂系における触媒作用発現機構を明らかにすることを目的として、素性の明らかなモデル触媒上でCO酸化反応を調べるとともに反応中の表面解析を行った。

TiO₂ (110)単結晶表面上に金ナノ粒子のサイズを1 nm~10 nmに精密に制御したモデル触媒では、予想に反し室温付近ではCO酸化反応は全く進行せず、373K前後でようやくCO₂の生成が確認された。一方、反応ガス中に少量の水素が存在すると、CO酸化反応は、室温付近の低温でも進行した(図1)。この室温でのCO酸化触媒活性は、Au-TiO₂接合界面に生成するOOH種に強く依存することが*in situ* FT-IRの測定から判明した。モデル触媒ではAu-TiO₂接合界面で解離した水素原子が酸素分子と反応してOOH種

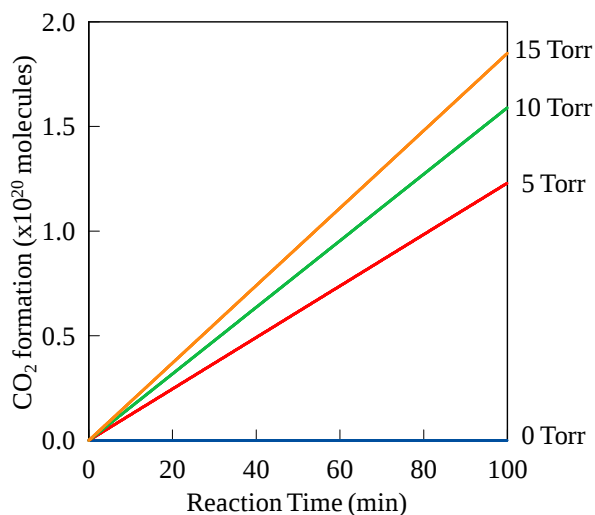


図1 CO酸化反応におけるCO₂生成速度に対するD₂圧の影響
反応温度: 300 K, CO圧: 76Torr, O₂圧: 679-694Torr, D₂圧: 0-15Torr

を生成し、実触媒においては反応系に共存する水分子が酸素分子と反応してOOH種を形成し、低温でも高いCO酸化活性が得られると解釈される。

3) 計算科学: Au/TiO₂系による水素分子の解離反応の第一原理計算を行い、接合界面で水素分子が解離できる可能性を示した一昨年度までの表面科学実験の結果の検証を行った。Au-rod/TiO₂ 接合モデルで Au-O-Ti 構造を持つ接合界面周縁部での水素分子の解離の様子を解析したところ、水素分子は金粒子側と担体 TiO₂ 側へとヘテロリティックに解離しうることを見出し、これまでの仮説が支持された。

また、量子化学計算により金クラスターにトリメチルアミンが吸着すると電荷移動が起こり、金クラスターが負に帯電することが判明し、プロピレンのエポキシ化における気相の助触媒の役割が理解された。

3. 金クラスターの核数制御と複合構造の形成: 触媒特性との関連が明らかに!

1) 核数制御: 金のサイズ効果をより明確にするために、化学的に不活性な高分子や担体によって安定化された金クラスターを対象として、そのサイズ(核数)が空気酸化触媒活性に対して劇的な効果を持つことを初めて実証した。ポリビニルピロリドン(PVP)保護金クラスターでは、マトリックス支援レーザー脱離イオン化質量分析法を用いて、PVPで保護された金クラスターの核数分布を原子レベルで評価する方法を開発した。本分析法を用いることで、種々の魔法数クラスターを見出した。また、核

数分布を評価した金クラスターについてアルコールの空気酸化反応に対する触媒活性を調べ、反応速度定数と原子数 70 以下のクラスターの大きさの分布との間に良い相関があることを見出した。

ハイドロキシアパタイト (HAP) 担持金クラスターでは、グルタチオンで保護した金クラスターを合成し、これを HAP に吸着後 300℃ で 2 時間焼成することで、一連の金クラスター触媒 Au₁₀, Au₁₈, Au₂₅, Au₃₉ を合成した。これらの金クラスターはいずれも、スチレンのエポキシ化やシクロヘキサンの空気酸化に対して高活性・高選択性を示し、Au₃₉ を頂点とする火山型の振る舞いをする事が明らかになった。これらの金クラスターのサイズ特異的な触媒活性は、幾何構造 (配位不飽和サイトの分布など) よりむしろ電子構造の特異性に起因するものと考えられる。

2) コア・シェル構造の制御： これまで、コア・シェル構造の形成法として、同時還元法、逐次還元法 (犠牲的水素還元法) を開発してきたが、最近になって 2 種のナノ粒子の混合を出発とする自己組織化法 (物理混合法) も有効であることを見出した。さらに、金ナノ粒子と銀イオンの混合によっても 2 元金属ナノ粒子が生成することを金プラズモン吸収の増強から発見し、このナノ粒子が通常では形成が困難とされる銀-コア・金-シェル構造をとることを HR-TEM を用いた EDS 観測より明らかにした。このナノ粒子は、グルコースの空気酸化に対して非常に高い触媒活性を示した (図 2)。さらに、これまでの金属分散系の報告で最も高いグルコース酸化活性をもつ、Au/Pt/Ag の三元金属ナノクラスター触媒の開発に成功した。また、種粒子成長法により Au@Co コア・シェル構造のナノ粒子を調製することにも成功し、アンモニアボランの分解による水素発生に高い触媒活性を得た。

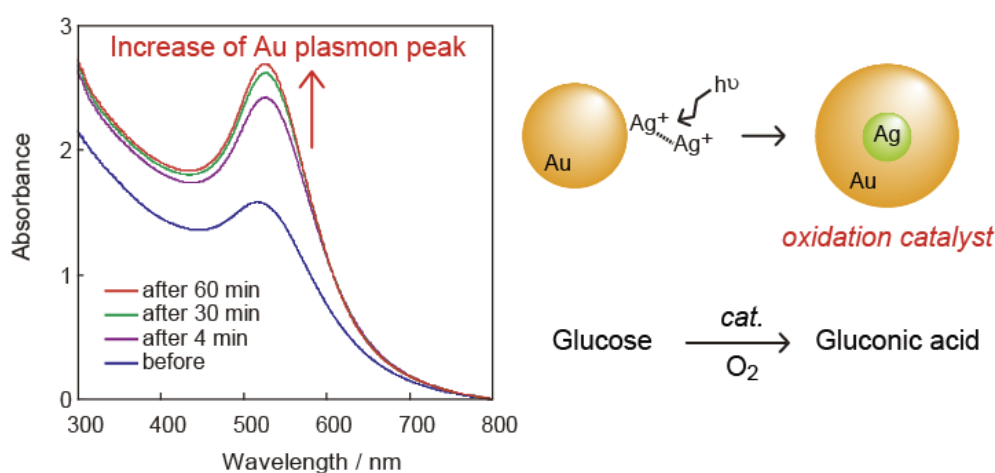


図 2 金ナノ粒子と銀イオンの混合による逆コア・シェル構造の Au@Ag ナノ粒子の調製

3) 金クラスターの包接系： トリフェニルホスフィン/チオエーテルで表面保護された粒径 1.5 nm 程度 of 金クラスターをかご状ポルフィリン錯体 6 量体に内包すると、そ

の触媒活性が著しく向上することを見出していたが、この現象の一般性を確認する目的で、トリアルキルホスフィン保護型の包接金クラスター触媒の合成に着手した。予備的な段階ではあるが、非包接型の触媒と比較して高い活性が観察され、ポルフィリンのかごによって確かに触媒活性が向上することがわかった。

4) 多孔性高分子金属錯体(MOF)への担持： 細孔内に金クラスターを入れることは困難であったが、3次元多孔性 Cd-MOF を用いて初めて原子数個の金クラスターを入れることができた。

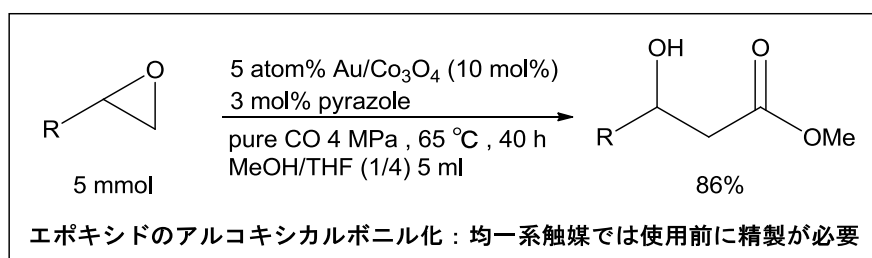
4. 金クラスターの触媒機能探索： グリーンケミストリーの開拓が進む！

1) バイオマスを原料とする化学： バイオエタノールの利用法として気相酸素酸化によりアセトアルデヒドを合成できれば経済的に有利であるが、金ナノ粒子を塩基性または酸性の強い金属酸化物 (La_2O_3 や MoO_3 など) に担持した触媒が 90 % 以上の優れた選択性を発現した。一方、エタノールの完全酸化には p 型半導体性の MnO_2 に担持した金ナノ粒子が 160°C 以下で触媒活性を発現することがわかり、エタノール燃料電池への応用を目指して企業との共同研究を開始した。バイオディーゼル油の副産物として大量に製造されるグリセリンの利用を試み、 Au/ZrO_2 触媒が水溶液中での水素化によりプロピレングリコールを高い選択性で合成できることを見出した。

2) シンプルな石油化学： プロピレンの分子状酸素だけによるエポキシ化については、直径 2 nm 以下の金クラスターが有効であるとの前年度までの結果を基に、核数を制御した金クラスターを合成し、凝集させないよう担体上に担持する方法を開発し、最適の核数と担体の探索を開始した。 CeO_2 を担体とすれば微小の金クラスター(例えば 11 原子の)でも安定に使用できることを見出し、今後の実験に明るい見通しを得た。界面活性剤等としての用途が期待される高級脂肪酸の合成では、オクタノールをモデルとして触媒探索を行った結果、 Au/NiO 触媒による酸素酸化が有効なルートであることがわかった。ベンジルアルコールのアンモ酸化によるベンズニトリルの合成では、金触媒の探索の過程で卑金属酸化物の MnO_2 が最も優れた触媒となるという意外な結果を得た。

3) 有機合成への展開： ワンポット合成では、酸素も水素も使わず、窒素下でベンジルアルコールとアニリンから二級アミンの合成を Au/ZrO_2 触媒で実現し、金ナノ粒子触媒がワンポット合成で高いポテンシャルを持つことを確認した。有機合成反応の開発では①金ナノ粒子自体の触媒作用による反応と②水素や合成ガス存在下金ナノ粒子の作用により還元された担体が活性種として働く反応、に分類できることがわかってきた。①のタイプの反応では、金触媒独自の選択性を生かす合成反応を開発し、②のタイプの反応では担体の還元により得られた金属が単独で働く場合、特に均一系触媒の欠点を補う手法を開発してきた。 $\text{Au/Co}_3\text{O}_4$ 触媒によるヒドロホルミル化、ヒドロアミノメチル化などに始まり、Fischer-Tropsch 反応や Pauson-Khand 反応などでも、

金ナノ粒子による加速効果があり、場合によっては活性種発生に必須である。最近開発中のエポキシドのアルコキシカルボニル化では、均一系触媒ではコバルトカルボニル触媒を高純度に精製する必要があるが、Au/Co₃O₄ 触媒では系中で発生させるため、精製の必要はない。Au/NiO や Au/CuO などでもニッケルや銅触媒特有の反応を行えることがわかってきた。



5. 結び： effect から specificity へ

ナノ粒子からクラスターへの展開は予想通りに興味深い研究成果をもたらした。プロピレンのエポキシ化が酸素分子だけで進行する、核数によってアルコールや炭化水素の酸素酸化速度が劇的に変わり、それぞれ最適核数が 39, 70 付近にある。今後、難度の高い反応に特異的に優れた活性と選択性を有する金クラスターの核数、立体構造、および担体 (Size, structure, and support specificity) を見出す仕事を辛抱強く行うことが重要である。

§4. 成果発表等

① (4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

A-1) “Gold Clusters Supported on La(OH)₃ for CO Oxidation at 193 K”

T. Takei, I. Okuda, K. Bando, T. Akita, M. Haruta

Chem. Phys. Lett. 2010, 493, 207-211. doi:10.1016/j.cplett.2010.05.024

A-2) “Gold Clusters Supported on Alkaline Treated TS-1 for Highly Efficient Propene Epoxidation with O₂ and H₂”

J. Huang, T. Takei, T. Akita, H. Ohashi, M. Haruta

Appl. Catal. B Environ. 2010, 95, 430-438. doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.023

A-3) “Influence of the Preparation Methods for Pt/CeO₂ and Au/CeO₂ Catalysts in CO Oxidation”

S. Shimada, T. Takei, T. Akita, S. Takeda, M. Haruta

Stud. Surf. Sci. Catal. 2010, 175, 843-847.

A-4) “Deposition of Gold Clusters onto Porous Coordination Polymers by Solid

Grinding”

T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta

Stud. Surf. Sci. Catal. 2010, *175*, 839-842.

A-5) “Aerobic Oxidation of Glucose over Gold Nanoparticles Deposited on Cellulose”

T. Ishida, H. Watanabe, T. Bebeko, T. Akita, M. Haruta

Appl. Catal. A: Gen. 2010, *377*, 42-46. doi:10.1016/j.apcata.2010.01.017

A-6) “Synthesis of Acetaldehyde, Acetic Acid, and Others by the Dehydrogenation and Oxidation of Ethanol”

Takashi Takei, Norihiko Iguchi, Masatake Haruta

Catalysis Survey from Asia, 2011, *15*, 80-88. doi:10.1007/s10563-011-9112-1

A-7) “Propene Epoxidation with O₂ and H₂: Identification of the Most Active Gold Cluster”

J. H. Huang, E. Lima, T. Akita, A. Guzman, C. X. Qi, T. Takei M. Haruta

J. Catal 2011, *278*, 8-1. doi:10.1016/j.jcat.2010.11.012

B-1) J.-M. Yan, X.-B. Zhang, T. Akita, M. Haruta, Q. Xu, “One-Step Seeding Growth of Magnetically Recyclable Au@Co Core-Shell Nanoparticles: Highly Efficient Catalyst for Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane”, *J. Am. Chem. Soc.*, *132*, 5326–5327 (2010), DOI: 10.1021/ja910513h

B-2) H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, “Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework”, *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 1304-1306 (2011). DOI: 10.1021/ja1099006

B-3) H.-L. Jiang, Q.-P. Lin, T. Akita, B. Liu, H. Ohashi, H. Oji, T. Honma, T. Takei, M. Haruta, Q. Xu, “Ultrafine Gold Clusters Incorporated into a Metal-Organic Framework” *Chem. Eur. J.*, *17*, 78-81 (2011). DOI: 10.1002/chem.201002088

C-1) K. Mitsuhashi, Y. Kitsudo, H. Matsumoto, A. Visikovskiy, M. Takizawa, T. Nishimura, T. Akita, and Y. Kido,

“Electronic Charge Transfer between Au Nano-Particles and TiO₂-terminated SrTiO₃(001) Substrate”, *Surface Science* 604 (2010) 547 – 553.

C-2) H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, A. Visikovskiy, T. Akita, N. Toshima and Y. Kido, “Au(core)/Pd(shell) Structures Analyzed by High-resolution Medium Energy Ion Scattering”; *Nuclear Instruments and Methods B* 268 (2010) 2281-2284.

C-3) K. Mitsuhashi, T. Kushida, H. Okumura, H. Matsumoto, A. Visikovskiy and Y. Kido; “Highly Sensitive H Detection by Medium Energy Ne⁺ Impact” *Surface Science* 604 (2010) L48 – 50.

C-4) A. Visikovskiy, H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, T. Akita, and Y. Kido;

“The d-band Structure of Gold Nano-clusters Grown on Glassy Carbon”

- Physical Review B 83 (2011) 165428 (1-9).
- C-5) H. Matsumoto, K. Mitsuhashi, A. Visikovskiy, T. Akita, N. Toshima, Y. Kido, Au(core)/Pd(shell) Structures Analyzed by High-resolution Medium Energy Ion Scattering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 268, 2281-2284 (2010). (DOI:10.1016/j.nimb.2010.03.032)
- D-1) S. Ted Oyama, Jason Gaudet, Wei Zhang, Dang Sheng Su, and Kyoko K. Bando, "Platinum-Like Catalytic Behavior of Au⁺", *Chem. Cat. Chem.*, 2, 1582-1586, 2010 (DOI:10.1002/cctc.201000218).
- E-1) M. Okumura, Y. Kitagawa, T. Kawakami, "DFT calculations for the Heterojunction Effect Between Metal Clusters and the Stabilizer Molecules", *International Journal of Quantum Chemistry*, vol.110, No.15 pp.2903-2911, 2010 DOI: 10.1002
- E-2) K. Okazaki-Maeda, M. Kohyama, "Atomic oxygen adsorption on Au(100) and Au(111): Effects of coverage", *Chemical Physics Letters*, vol.492, No.4-6, pp.266-271, 2010 (DOI:10.1016)
- F-1) S. Tokonami, N. Morita, K. Takasaki, N. Toshima, Novel Synthesis, Structure, and Oxidation Catalysis of Ag/Au Bimetallic Nanoparticles, *J. Physical Chemistry C*, 114(23), 10336-10341 (2010). Open in Web (18/05/2010). (DOI:10.1021/jp9119149)
- F-2) Y. Shiraishi, M. Hashimura, M. Nakao, T. Ishizu, M. Kazita, Y. Miyamoto, N. Toshima, Syntheses of Poly(cyclodextrin)-Stabilized Metal Nanoparticles and Their Quenching Abilities of Active Oxygen Species, *Supramolecular Chemistry*, 23(3-4) 195-198 (2011). (DOI: 10.1080/10610278.2010.521831).
- F-3) H. Zhang, J. Okuni, N. Toshima, One-Pot Synthesis of Ag-Au Bimetallic Nanoparticles with Au Shell and Their High Catalytic Activity for Aerobic Glucose Oxidation, *J. Colloid Interface Sci.*, 354, 131-198 (2011). (DOI:10.1016/j.jcis.2010.10.036)
- F-4) H. Zhang, N. Toshima, Preparation of Novel Au/Pt/Ag Trimetallic Nanoparticles and their High Catalytic Activity for Aerobic Glucose Oxidation, *Applied Catalysis A, General*, in press (2011). (DOI: 10.1016/j.apcata.2011.03.015)
- G-1) Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita and T. Tsukuda, "Efficient and Selective Epoxidation of Styrene with TBHP Catalyzed by Au₂₅ Clusters on Hydroxyapatite", *Chem. Commun.* 46, 550-552, 2010 (DOI: 10.1039/B921082B)
- G-2) Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita and T. Tsukuda, "Size Effect of Silica-Supported Gold Clusters in the Microwave-Assisted Oxidation of Benzyl

- Alcohol with H₂O₂", *Chem. Lett.* 39, 159-161, 2010 (DOI: 10.1246/cl.2010.159)
- G-3) L-A. Olga, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, H. Häkkinen and A. Christine, "Chirality and Electronic Structure of the Thiolate-Protected Au₃₈ Nanocluster", *J. Am. Chem. Soc.* 132, 8210-8218, 2010 (DOI: 10.1021/ja102934q)
- G-4) R. Tsunoyama, H. Tsunoyama, P. Pannopard, J. Limtrakul and T. Tsukuda, "MALDI Mass Analysis of 11 kDa Gold Clusters Protected by Octadecanethiolate Ligands", *J. Phys. Chem. C* 114, 16004-16009, 2010 (DOI: 10.1021/jp101741a)
- G-5) Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie and T. Tsukuda, "Aerobic Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Size-Controlled Au Clusters on Hydroxyapatite: Size Effect in the Sub-2 nm Regime", *ACS Catal.* 1, 2-6, 2011 (DOI: 10.1021/cs100043j)
- G-6) T. Tsukuda, H. Tsunoyama and H. Sakurai, "Aerobic Oxidations Catalyzed by Colloidal Nanogold", *Chemistry - An Asian Journal*, (in press).
- G-7) Y. Levi-Kalisman, P. D. Jadzinsky, N. Kalisman, H. Tsunoyama, T. Tsukuda, D. A. Bushnell and R. D. Kornberg, "Synthesis and Characterization of Au₁₀₂(p-MBA)₄₄ Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* (in press).
- H-1) Yukatsu Shichibu and Katsuaki Konishi, "HCl-induced Nuclearity Convergence in Diphosphine-protected Ultrasmall Gold Clusters: A Novel Synthetic Route to "Magic-Number" Au₁₃ Clusters", *Small*, vol. 6, No. 11, pp.1216-1220, 2010 (DOI: 10.1002/sm.;/200902398)
- I-1) Highly Atom Efficient Catalytic Reactions Utilizing Water and Alcohols as Reagents
A. Hamasaki, A. Yamamoto, H. Ito, M. Tokunaga
J. Organomet. Chem. 696, 202-210 (2010).
doi:10.1016/j.jorganchem.2010.08.053
- I-2) Controllable Fischer-Tropsch Synthesis by in situ Produced 1-Olefins
X. Liu, M. Tokunaga
ChemCatChem., 2, 1569-1572 (2010) . DOI: 10.1002/cctc.201000193
- I-3) Irreversible Catalytic Ester Hydrolysis of Allyl Esters to Give Acids and Aldehydes by Homogeneous Ruthenium and Ruthenium/Palladium Dual Catalyst Systems
A. Nakamura, A. Hamasaki, S. Goto, M. Utsunomiya, M. Tokunaga,
Adv. Synth. Catal., in press.
doi: 10.1002/adsc.201000369

I-4) Anti-ASF distribution in Fischer-Tropsch Synthesis over Unsupported Cobalt Catalysts in a Batch Slurry Phase Reactor

X. Liu, A. Hamasaki, T. Honma, M. Tokunaga

Catal. Today, in press.

doi: 10.1016/j.cattod.2011.03.030

(4-2) 知財出願

① 平成22年度特許出願件数(国内 3件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 16件)