

## 内包アニオンが銀ナノクラスターの幾何構造に及ぼす影響：単結晶 X 線構造解析と理論計算による解析

(東理大理<sup>1</sup>・東理大院理<sup>2</sup>・東理大総研<sup>3</sup>・分子研<sup>4</sup>) ○石見 麻衣<sup>1</sup>・堀田 佑介<sup>2</sup>・Sakiat Hossain<sup>3</sup>・川脇 徳久<sup>1,2</sup>・Pei Zhao<sup>4</sup>・江原 正博<sup>4</sup>・根岸 雄一<sup>1,2</sup>

The Effect of Central Anion in Silver Nanocluster Estimated by Single Crystal X-ray Diffraction and Theoretical Analysis (<sup>1</sup>Undergraduate School of Science, Tokyo University of Science, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Tokyo University of Science, <sup>3</sup>RIST, Tokyo University of Science, <sup>4</sup>Institute for Molecular Science) ○Mai Ishimi,<sup>1</sup> Yusuke Horita,<sup>2</sup> Sakiat Hossain,<sup>3</sup> Tokuhisa Kawawaki,<sup>1,2</sup> Pei Zhao,<sup>4</sup> Masahiro Ehara,<sup>4</sup> Yuichi Negishi<sup>1,2</sup>

Silver nanoclusters (Ag NCs) exhibit unique properties different from bulk Ag, such as luminescence, chemical sensing, and catalytic activity. In particular, luminescence properties of Ag NCs can be modulated easily by tuning their structures. Although, it has been reported that the inclusion of anions in the center of Ag NCs can alter their size and properties, there is lack of systematic knowledge of the effect on the electronic/geometric structure of Ag NCs by central anions. In this study, we synthesized  $\text{Ag}_{18}\text{X}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_{16}(\text{PPh}_3)_8$  ( $\text{X} = \text{S}^{2-}$ : **1** or  $\text{Cl}^-$ : **2**) and studied the effect of central anions ( $\text{S}^{2-}/\text{Cl}^-$ ) in their structures and optical properties. From the results of single-crystal X-ray diffraction, it was interpreted that the central anions affect to geometric structure of core-part in **1** and **2**. In addition, we also observed different electronic structures in **1** and **2** by optical absorption spectra and theoretical calculation.

**Keywords:** Metal nanocluster; Cluster; Anion template; Metal complex; Silver

数個から数百個程度の銀原子が集合した銀ナノクラスター (Ag NCs) はサイズ特異的な物性を有する<sup>1,2)</sup>。このような Ag NCs において、アニオンが内包されることで、その幾何構造や物性が変化する例が報告されている<sup>3)</sup>。しかし、その要因に関する体系的な知見は多くない。本研究では、硫化物イオン ( $\text{S}^{2-}$ ) と塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) をそれぞれ内包した 2 種の Ag NCs である  $\text{Ag}_{18}\text{X}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})_{16}(\text{PPh}_3)_8$  ( $\text{X} = \text{S}^{2-}$  (**1**),  $\text{Cl}^-$  (**2**)) の合成に成功した。これらの Ag NCs を用いて、単結晶 X 線構造解析 (SC-XRD)、紫外可視分光測定から、その幾何/電子構造を調べた。その結果、中心アニオンの影響により、**1** (Fig. 1a) と **2** (Fig. 1b) ではそのコア構造での Ag-Ag 結合距離に違いが生じており、光学吸収スペクトルの形状も変化することが明らかとなった。さらに、密度汎関数理論計算により中心アニオンが Ag NCs の電子構造に影響を与えていることが推察された。

- 1) Y. Negishi *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2021**, 155, 024302.
- 2) Y. Negishi *et al.*, *Small*, **2021**, 17, 202005328.
- 3) C. W. Liu *et al.*, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 4571.

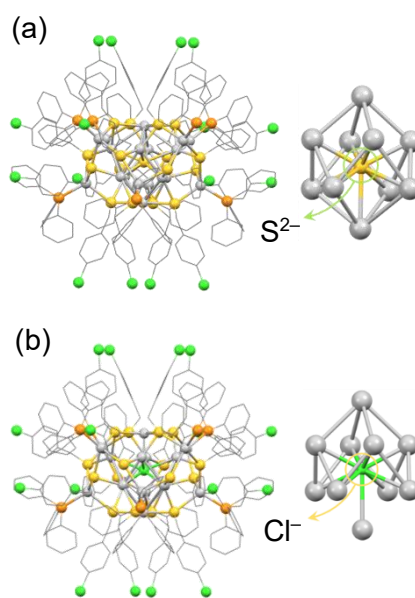


Fig. 1 SC-XRD で決定された(a) **1**, (b) **2** の幾何構造 (左: 全体構造, 右: コア構造) 灰色: Ag, 黄色: S, 緑色: Cl, 橙色: P