

配位子間水素結合を利用した金属ナノクラスターのボトムアップ合成

(京大院工・京大化研) ○齋藤 亮平・磯崎 勝弘・中村 正治

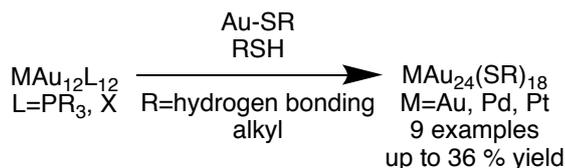
Bottom-Up Synthesis of Metallic Nanoclusters Precisely Controlled by *Interligand* Hydrogen Bonding (*Graduate School of Engineering, Kyoto University, Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University*) ○Ryohei Saito, Katsuhiko Isozaki, Masaharu Nakamura

Thiolate-protected metallic nanoclusters have been widely studied due to their unique physical properties and chemical reactivity. However, the low yield with conventional reduction methods has hampered their practical applications. We have found that Au₂₅(SR)₁₈ nanoclusters can be selectively synthesized from phosphine-protected Au₁₃ nanoclusters using gold-thiolate compounds possessing *interligand* hydrogen-bonding property. This synthetic approach enabled us to synthesize MAu₂₄(SR)₁₈ (M=Pd, Pt) nanoclusters with a Pt or Pd atom substituted at the center of Au₁₃ superatomic core. In this presentation, we will report the screening of reaction conditions, the scope of phosphine and thiolate ligands, and the structure of the obtained nanoclusters.

Keywords : *Metallic Nanocluster ; Hydrogen bonding; Facile synthesis; Superatoms; Thiolate ligand*

チオラート保護された金 25 核ナノクラスター及びその中心金属を異種金属に置換した金属ナノクラスター MAu₂₄(SR)₁₈ (M=Au, Pd, Pt) は、特異な電子状態や高い熱力学的安定性を示すことから、物性研究のみならず、様々な触媒反応への応用研究がなされている。一般的にこれらの金属ナノクラスターは金属塩を還元して合成されるが、低収率であることが課題であった。近年、金属ナノクラスターの高収率合成を目的として、様々な合成法の開拓が進められてきた。ごく最近、ホスフィン保護 Au₁₃ クラスターに金チオラート化合物を反応させることで、[Au₂₅(SR)₁₈]⁻を高収率で合成する手法が報告されたが、芳香族チオラートしか適用できないという制限があった¹。これに対し、我々は配位子間での水素結合が可能なチオールを用いた場合、脂肪族チオラートでも高収率で Au₂₅ ナノクラスターが合成できることを見出した。

実際に、数種類の水素結合性脂肪族チオールを用いた場合に、いずれの場合も反応は効率良く進行し、目的の [Au₂₅(SR)₁₈]⁻ が 40%程度の単離収率で得られた。また、同様の合成法を用いることで、白金やパラジウムを中心に導入した MAu₂₄(SR)₁₈ の合成にも成功した。本講演では、反応条件検討、ホスフィン配位子、チオール配位子の適用範囲、および得られた金属ナノクラスターの構造について報告する。



1. Lei, Z.; Wang, Q.-M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 14415–14419.