

金-銀合金ナノクラスターを導入したリング状ポリオキソメタレー トの合成と性質

(東大院工¹・都立大院理²) ○岡崎 尚志¹・米里 健太郎¹・山添 誠司²・鈴木 康介¹・山口 和也¹

Synthesis and Properties of Ring-Shaped Polyoxometalates Possessing Au-Ag Alloy Nanoclusters (¹*School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Takashi Okazaki,¹ Kentaro Yonesato,¹ Seiji Yamazoe,² Kosuke Suzuki,¹ Kazuya Yamaguchi¹

Noble metal alloy nanoclusters have unique properties depending on the structures, compositions, and ligands. We have reported the synthesis and unique properties of silver nanoclusters with polyoxometalates (POMs) as ligands. In this work, we focused on a ring-shaped POM (**P8W48**, TBA₁₂P₈W₄₈O₁₈₄·30H₂O), which has a large cavity of 1 nm in a diameter, and investigated the synthesis and property of an Au-Ag alloy nanocluster within **P8W48**. A silver nanocluster composed of 30 silver atoms (**I^{Ag}**) within **P8W48** was synthesized by the reaction of **P8W48**, silver cations, and a reductant in an organic solvent. By the substitution of silver atoms of **I^{Ag}** with gold(I) cations through a redox reaction, an Au-Ag alloy nanocluster (**II^{Au-Ag}**) was successfully synthesized. In this presentation, we also report their catalytic activities and properties.

Keywords : *Inorganic Synthesis, Polyoxometalate, Alloy Nanocluster, Gold, Silver*

貴金属合金ナノクラスターは、組成や構造、配位子に依存した特異な性質を示す。当研究室ではポリオキソメタレート (POM) を配位子に用いて銀ナノクラスターを合成することに成功し、これらの複合分子が高い安定性、水素解離特性、可視光応答性などの特異な性質を示すことを報告している^[1]。本研究では、内部に約 1 nm の空隙を有するリング状 POM (**P8W48**, TBA₁₂P₈W₄₈O₁₈₄·30H₂O)に着目し、この内部空間を用いて金-銀合金ナノクラスターを合成し、その性質を調べた。まず、有機溶媒中において **P8W48** と銀イオン、還元剤の逐次的な反応により、リング内部に 30 核の銀クラスターを導入した POM (**I^{Ag}**)を合成した。さらに、**I^{Ag}** の銀原子と金(I)イオンの酸化還元反応を伴う置換反応を行った。**I^{Ag}** の中心部の銀原子が金原子に置換され、金がコア、銀がシェルのコアシェル構造を有する金-銀合金ナノクラスター (**II^{Au-Ag}**)の合成に成功した。本発表では、触媒活性や性質についても報告する。

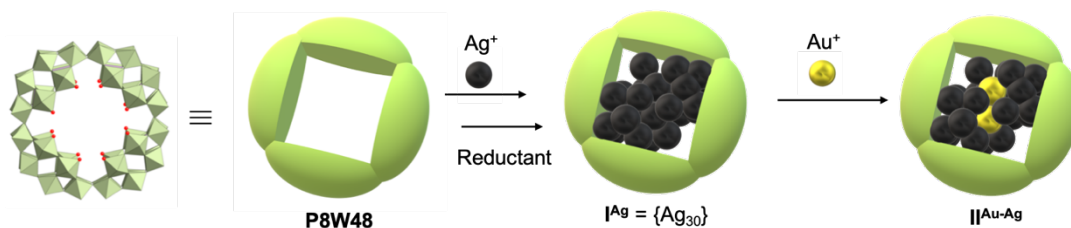


図 1. 本研究の概要

[1] (a) K. Yonesato, H. Ito, H. Itakura, D. Yokogawa, T. Kikuchi, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 19550; (b) K. Yonesato, H. Ito, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16361; (c) K. Yonesato, S. Yamazoe, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16994.