

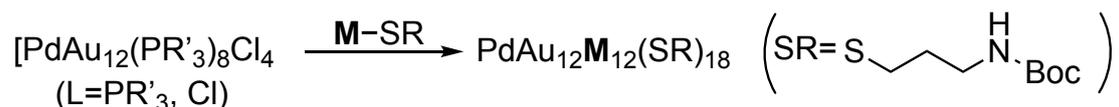
配位子間水素結合を利用した三金属ナノクラスターのボトムアップ合成

(京大化研・京大院工) ○竹内 創史・齋藤 亮平・中村 正治・磯崎 勝弘
 Synthesis of Trimetallic Nanoclusters Enabled by Intermolecular Hydrogen Bonding between Ligands (*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Soshi Takeuchi, Ryohei Saito, Masaharu Nakamura, Katsuhiro Isozaki.

Thiolate-protected Au₂₅ nanoclusters exhibit unique catalytic activities based on the multiple functions of the superatomic core and surface gold–thiolate staples. The introduction of heterometallic atoms into these Au₂₅ nanoclusters enhances the multifunctional catalytic properties through the rational design of nanoclusters. However, it is difficult to control the position and number of substituted heterometallic atoms using conventional synthetic methods involving the direct reduction of multiple metal salts. In this study, we have developed a self-assembly-based bottom-up approach to synthesize novel PdAu₁₂M₁₂(SR)₁₈ nanoclusters composed of three different metals. The key to success is the use of metal thiolate compounds with hydrogen bonding properties and a phosphine-protected PdAu₁₂ nanocluster as the precursor. The present approach will harness the precision synthesis of a new class of alloy nanoclusters.

Keywords : *Metallic Nanocluster; Superatom; Thiolate ligand; Hydrogen Bonding; Self-assembly*

チオラート保護金 25 核ナノクラスターは、超原子コアと表面の金–チオラートオリゴマー部位の複数の機能に基づく特有の触媒作用を有する¹⁾。この金 25 核ナノクラスターに異種金属元素を導入することにより、多機能触媒特性の合理設計が可能になると考えられる。そのためには、置換する異種金属の位置や個数の制御が必須であるが、一般的な直接還元法ではこれらの制御は困難であった。そこで本研究では、25 核金属ナノクラスターのコア、およびステーブルにそれぞれ異なる金属元素を導入した新規三金属ナノクラスターの合成を目的として、配位子間の分子間水素結合に基づく自己組織化を基盤としたボトムアップ合成法²⁾の開発を行った。具体的には、ホスフィン保護 PdAu₁₂ ナノクラスターを前駆体とし、水素結合部位を有する金属–チオラート化合物を作用させることで、三種類の金属からなる PdAu₁₂M₁₂(SR)₁₈ ナノクラスターの合成に成功した。本研究は、合金ナノクラスターの新規精密合成法となりうる手法である。



1) Isozaki, K.; Nakamura, M. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202312135.

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