

環状ポリオキソメタレートを用いる合金ナノクラスターの合成

(東大院工¹・都立大院理²) ○鈴木 康介¹・蒲池 美紀¹・屋内 大輝¹・米里 健太郎¹・吉川 聡一²・山添 誠司²・山口 和也¹

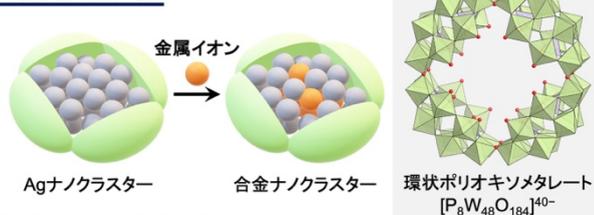
Synthesis of alloy nanoclusters using a ring-shaped polyoxometalate (¹*School of Engineering, The Univ. of Tokyo*, ²*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan Univ.*) ○Kosuke Suzuki,¹ Minoru Kamachi,¹ Daiki Yanai,¹ Kentaro Yonesato,¹ Soichi Kikkawa,² Seiji Yamazoe,² Kazuya Yamaguchi¹

Alloy nanoclusters exhibit a wide range of properties and applications that depend on the composition, arrangement, and electronic state of their constituting metal elements. We have developed a synthetic method for hybrid compounds of metal nanoclusters and polyoxometalates (POMs) that exhibit cooperative and/or synergetic functions and properties by utilizing POMs as molecular templates.^{1,2} Recently, we also reported the synthesis of gold (Au)–silver (Ag) alloy nanoclusters by replacing Ag atoms in Ag nanoclusters encapsulated within the ring-shaped POM [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻ with Au atoms and demonstrated their photocatalytic properties.³ In this study, we report versatile synthetic methods for alloy nanoclusters using POMs as molecular templates, either through metal exchange reactions or by reducing the multiple types of metal ions pre-accumulated within the cavity of the ring-shaped POM.

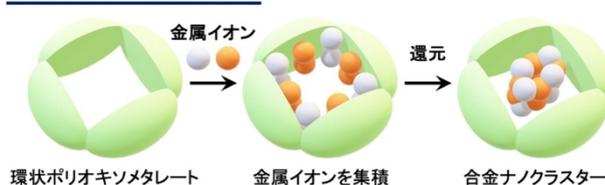
Keywords : Polyoxometalate, Metal nanocluster, Alloy nanocluster, Inorganic synthesis

合金ナノクラスターは、金属元素の組成や配列、電子状態に依存した多彩な機能や応用を示す。当研究グループは、これまでにポリオキソメタレート (POM) を金属ナノクラスターの分子鑄型として用いることで、金属ナノクラスターと POM の協奏的な機能や物理化学特性を示す複合材料や触媒の開発を報告してきた^{1,2)}。最近では、環状 POM [P₈W₄₈O₁₈₄]⁴⁰⁻ に内包された銀ナノクラスターの銀原子を金原子に置換することで、金-銀合金ナノクラスターを合成し、その光触媒作用を明らかにした³⁾。今回、環状 POM に導入した銀ナノクラスターと種々の金属原子を置換することや、環状 POM の内部の空隙に 2 種類の金属イオンを集積させた後に還元することによって、POM を分子鑄型として用いた合金ナノクラスターの開発を行った。

金属原子の置換



金属イオンの集積と還元



1) K. Yonesato, *et al. Nat. Chem.* **2023**, *15*, 940. 2) Y. Koizumi, *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 14610. 3) M. Kamachi, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202408358.