

## カチオン交換反応による魔法数 CdS クラスターの精密変換

(京大院理<sup>1</sup>・京大化研<sup>2</sup>) 久家 杏太<sup>1</sup>・○高畑 遼<sup>1,2</sup>・寺西 利治<sup>1,2</sup>

Precise Conversion for Magic Number CdS Clusters through Cation Exchange Reaction

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University, <sup>2</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University) Kyota Kuge,<sup>1</sup> ○Ryo Takahata,<sup>1,2</sup> Toshiharu Teranishi<sup>1,2</sup>

Cadmium sulfide (CdS) clusters with exceptionally stable compositions (magic numbers) can be one of the candidates to apply the photo-functional materials. The efficiency of the device can depend on the sizes of CdS clusters. Therefore, establishing reaction systems that precisely convert the magic numbers can be a breakthrough of nanotechnology in CdS nanoclusters. In this study, we developed a precise size conversion pathway from  $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4+}$  (**Cd10**) to  $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$  (**Cd17**), which is initiated by the reaction with  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . In this reaction, **Cd10** can be converted into **Cd17** in ~2 h without any byproducts. **Keywords** : CdS clusters; Cation exchange; Precise Conversion; Photo functional materials

硫化カドミウム (CdS) ナノ材料は光機能材料として有名である。粒径が 2 nm 以下のクラスターでは、これまでに  $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4+}$  (ref. 1) や  $\text{Cd}_{32}\text{S}_{14}(\text{SPh})_{36}$  (ref. 2) などの魔法数と呼ばれる、組成と構造が単一な CdS クラスターが合成されてきた。これらの CdS クラスターも光デバイスとして有用であり、より大きなクラスターで効率的に光電流を生じること<sup>3)</sup>が報告されている。そこで本研究では、CdS クラスターの  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  との反応により  $[\text{Cd}_{10}\text{S}_4(\text{SPh})_{16}]^{4+}$  (**Cd10**) から  $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$  (**Cd17**) へサイズ変換する合成経路を開発し、変換経路と反応効率を検討した。その結果、**Cd10** を  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  と反応させることで短時間・高効率で **Cd17** に変換 (Fig. a) できることを発見した。質量分析スペクトル (MS) から、反応前では、**Cd10** とその一部開裂した系列のみが観測されたのに対し、反応後の MS (Fig. b) では **Cd10** は観測されず、**Cd17** に  $[(\text{NMe}_4)(\text{NO}_3)]_n$  が吸着した系列のみが確認された。また、紫外可視分光法 (Fig. c) と核磁気共鳴により反応を追跡したところ、反応は頂点の配位子の脱離を起点として、2 時間程度で完了した。類似の変換は  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  を加えずとも進行するが、**Cd17** 以外の副生成物が生じ、反応時間も長くなることが分かった。以上のことより  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  により魔法数 CdS クラスター変換反応を精密かつ迅速に進行させることに成功した。

1) Ian G. Dance, *at et.*, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6285-6295. 2) N. Herron, *at et.*, *Science*, **1993**, 259, 1426-1428. 3) Liu Y. *at et.*, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 8297-8301.

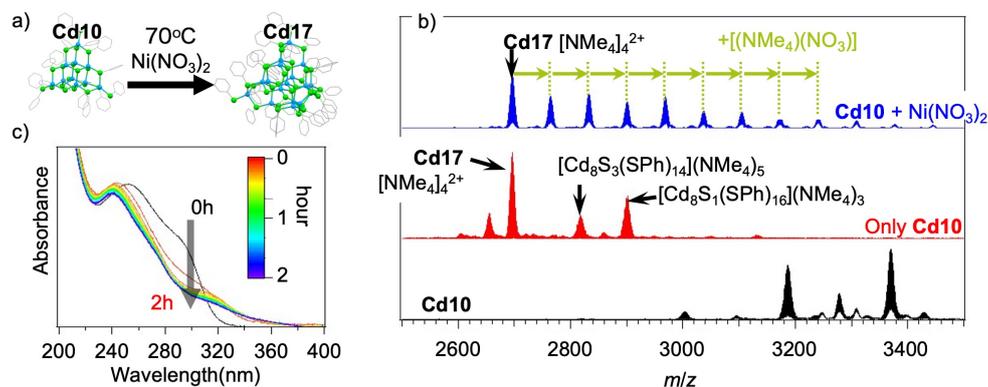


Fig. a) 変換反応の模式図。b) **Cd10**(黒)と、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  無し(赤)・有り(青)条件での反応後の MS。c)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  有りでの反応過程の紫外可視吸収スペクトル。