

[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201710301

www.whxb.pku.edu.cn

原子精确的金纳米团簇在催化中的配体效应

刘鸣华

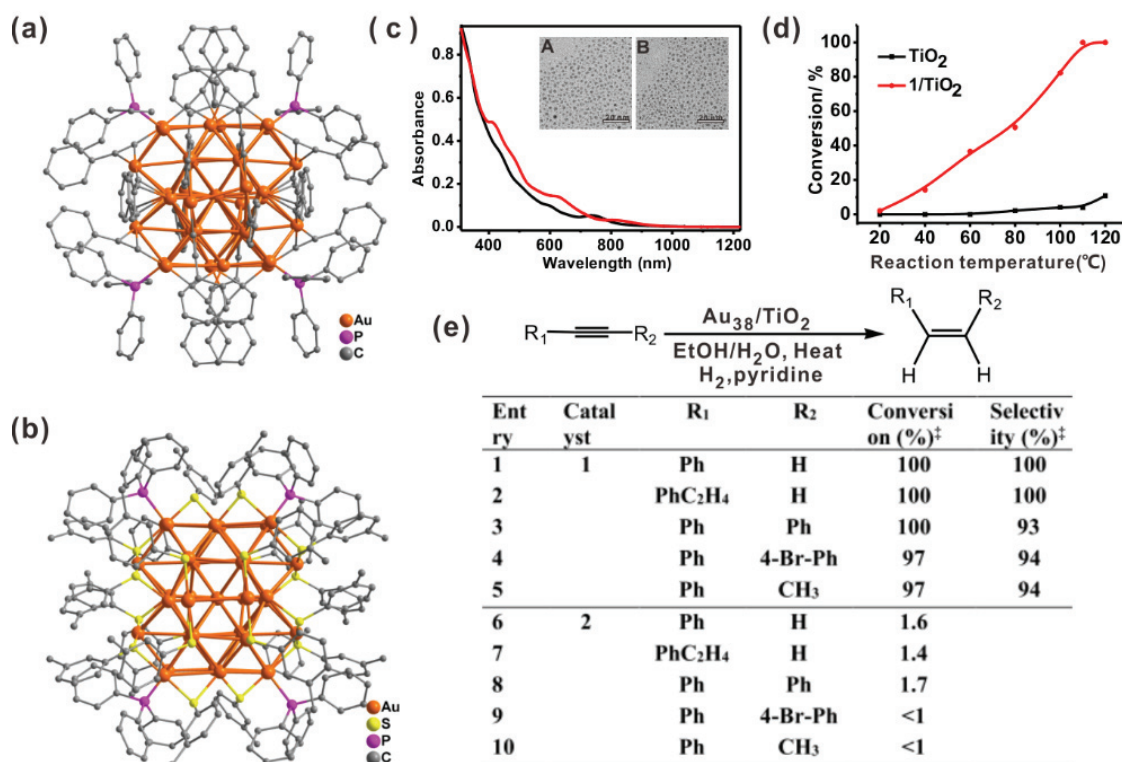
国家纳米科学中心, 北京 100190

Ligand Effects in Catalysis by Atomically Precise Gold Nanoclusters

LIU Minghua

National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190, P. R. China.

Email: liuminghua@nanoctr.cn



(a) [Au₃₈(PhC≡C)₂₀(Ph₃P)₄]²⁺ (1) 单晶结构。 (b) [Au₃₈(m-MBT)₂₀(Ph₃P)₄]²⁺ (2) 单晶结构。

(c) Au₃₈ 溶液电子光谱及 TEM 表征, 黑色线和 A 表示团簇 1, 红色线和 B 表示团簇 2。

(d) TiO₂ 和 1/TiO₂ 催化炔烃选择性半加氢到烯烃催化活性比较。

(e) Au₃₈/TiO₂ 催化不同末端/非末端炔烃选择性半加氢到烯烃活性对比。

金纳米团簇具有确定的组成和结构, 作为模型化合物有助于理解物质结构与性能之间的关系。量子尺寸效应使金纳米团簇具有一些特殊的物理化学性质, 因此在催化、生物、传感、光电等方面具

有广泛的应用价值^{1,2}。目前国际上报道的结构确定的金纳米团簇主要包括硫醇、膦配体、炔配体以及混合配体保护的金纳米团簇³⁻⁷。这些金纳米团簇可以作为模型催化剂来研究催化剂的结构与性能关

系、探索催化反应机理以及包括配体在内的各类因素对催化性质的影响^{8,9}。

最近,清华大学化学系王泉明教授课题组采用直接还原法,首次合成并单晶 X 射线衍射测定了 $[\text{Au}_{38}(\text{PhC}\equiv\text{C})_{20}(\text{Ph}_3\text{P})_4]^{2+}$ (**1**) 和 $[\text{Au}_{38}(\text{m-MBT})_{20}(\text{Ph}_3\text{P})_4]^{2+}$ (**2**) 纳米团簇,并将其应用于研究团簇催化中的配体效应。团簇 **1** 和 **2** 具有相同的金属簇芯结构,仅是团簇表面上的有机配体有所不同,分别为 $\text{PhC}\equiv\text{C}$ 或 m-MBT 。将这两个团簇负载于 TiO_2 上,对催化炔烃选择性半加氢到烯烃却表现出截然不同的催化活性,其中团簇 **1**/ TiO_2 的活性 > 97%, 而团簇 **2**/ TiO_2 的活性 < 2%。因此,结构相同而表面配体不同的团簇 **1** 和 **2** 作为模型催化剂揭示了团簇催化中存在的配体效应。团簇 **1** 和 **2** 明显不同的溶液电子光谱以及 ^{31}P 核磁共振谱,说明表面配体影响了团簇的电子结构,从而决定了团簇不同的催化性质。同时,不同预处理温度对催化炔烃加氢活性影响的研究结果表明, Au_{38} 表面配体种类决定团簇催化活性,而表面炔配体的多少决定团簇催化的选择性。因此,团簇表面配体通过影响电子结构控制催化活性,通过影响催化活化历程改变了催化选择性。

该研究工作近期已在 *Science Advances* 上在线发表¹⁰。该工作首次合成且结构确定了仅仅基于配体差异的同构 Au_{38} , 并以此作为模型催化剂,从原子水平研究了配体对团簇催化的影响。深化了对团簇催化中配体效应的认识,为催化剂的设计合成、

催化机理研究以及理论计算提供新思路、新模型。

References

- (1) Jin, R.; Zeng, C.; Zhou, M.; Chen, Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00703
- (2) Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 816. doi: 10.1021/ar400209a
- (3) Jazdzinsky, P. D.; Calero, G.; Ackerson, C. J.; Bushnell, D. A.; Kornberg, R. D. *Science* **2007**, *318*, 430. doi: 10.1126/science.1148624
- (4) Zeng, C.; Chen, Y.; Kirschbaum, K.; Lambright, K. J.; Jin, R. *Science* **2016**, *354*, 1580. doi: 10.1126/science.aak9750
- (5) Wan, X. K.; Lin, Z. W.; Wang, Q. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14750. doi: 10.1021/ja307256b
- (6) Wan, X. K.; Tang, Q.; Yuan, S. F.; Jiang, D. E.; Wang, Q. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 652. doi: 10.1021/ja512133a
- (7) Song, Y.; Fu, F.; Zhang, J.; Chai, J.; Kang, X.; Li, P.; Li, S.; Zhou, H.; Zhu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8430. doi: 10.1002/anie.201501830
- (8) Liu, C.; Abroshan, H.; Yan, C.; Li, G.; Haruta, M. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 92. doi: 10.1021/acscatal.5b02116
- (9) Wang, Y.; Wan, X. K.; Ren, L.; Su, H.; Li, G.; Malola, S.; Lin, S.; Tang, Z.; Häkkinen, H.; Teo, B. K.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3278. doi: 10.1021/jacs.5b12730
- (10) Wan, X. K.; Wang, J. Q.; Nan, Z. A.; Wang, Q. M. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701823. doi: 10.1126/sciadv.1701823