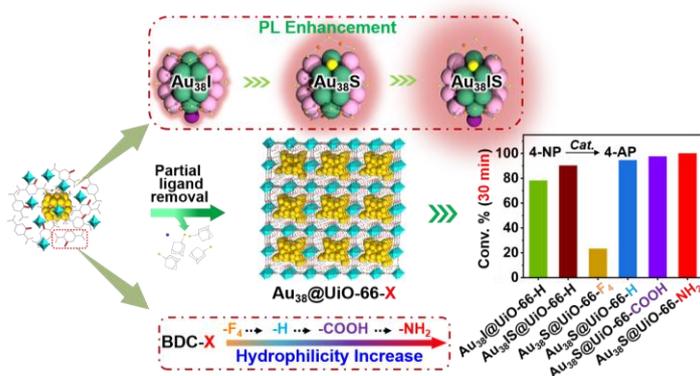




构筑表面单非金属原子可调金属纳米团簇的 MOF 铠甲调控催化性能

近年来,在原子精度可调的金属纳米团簇(NCs)中进行金属原子掺杂已被广泛用于定制金属 NCs 的物理化学特性,并实现结构与性质的关联。然而,表面非金属原子的引入,尤其是类似“外科手术”的单非金属原子的掺杂、置换和添加,由于控制困难而具有挑战性,之前还没有报道过。与传统的有机硫醇和膦配体不同,金属 NCs 表面硫和卤素等单非金属原子可以为底物提供更多的进入空间,从而促进催化反应;然而,单个非金属原子可能无法像有机硫醇或膦配体那样维持 NCs 结构稳定性,因此在金属 NCs 表面构筑结构明确可调的金属有机框架(MOF)铠甲是理想的选择。MOF 不仅能增强金属 NCs 催化稳定性,还能改变金属 NCs 的亲疏水性,使得疏水性金属 NCs 能够在水相中催化反应。在这种情况下,对金属 NCs 进行单非金属原子“手术”并且明确 MOF 封装过程中金属 NCs 表面是否会发生一些变化至关重要。

近日,中国科学院合肥物质科学研究院伍志鲲研究员和中国科学技术大学江海龙教授合作开发了新的合成方法,首次实现了对结构精确的金属 NCs “外科手术”式连续表面单个非金属原子掺杂、置换和添加,成功合成了三种新型 bcc 金属 NCs: $\text{Au}_{38}\text{I}(\text{S-Adm})_{19}$ 、 $\text{Au}_{38}\text{S}(\text{S-Adm})_{20}$ 和 $\text{Au}_{38}\text{IS}(\text{S-Adm})_{19}(\text{S-Adm}: 1\text{-金刚烷硫醇})$,并解析了它们的结构。之后,采用自下而上的方法将 MOF 作为铠甲封装金属 NCs,发现 MOF 铠甲基本上不会改变金属 NCs 的结构,但会导致其表面配体的部分脱落,同时增强了金属 NCs 催化对硝基苯酚还原的活性。三种 Au_{38} NCs 具有不同的表面配体脱落程度,顺序为: $\text{Au}_{38}\text{S} > \text{Au}_{38}\text{IS} > \text{Au}_{38}\text{I}$,导致三种封装在 MOF 中的 Au_{38} NCs 具有不同催化活性。此外,利用 MOF 孔壁官能团调节了金属 NCs 亲疏水性,进一步增强了其在水相硝基苯酚还原反应的催化性能。



这项工作发现金属 NCs 表面定制和 MOF 孔壁官能团工程可有效地改善 MOF 封装金属 NCs 的催化活性。因此,这项工作对金属 NCs 结构和性能调控具有重要意义,为建立金属 NCs 的结构和性能的关系提供了新的见解,有望激发相关领域更多的研究。

相关工作以“Bottom-up Construction of Metal-Organic Framework Loricæ on Metal Nanoclusters with Consecutive Single Nonmetal Atom Tuning for Tailored Catalysis”为题发表在 *J. Am. Chem. Soc.* 2024, DOI: 10.1021/jacs.3c13635 上。