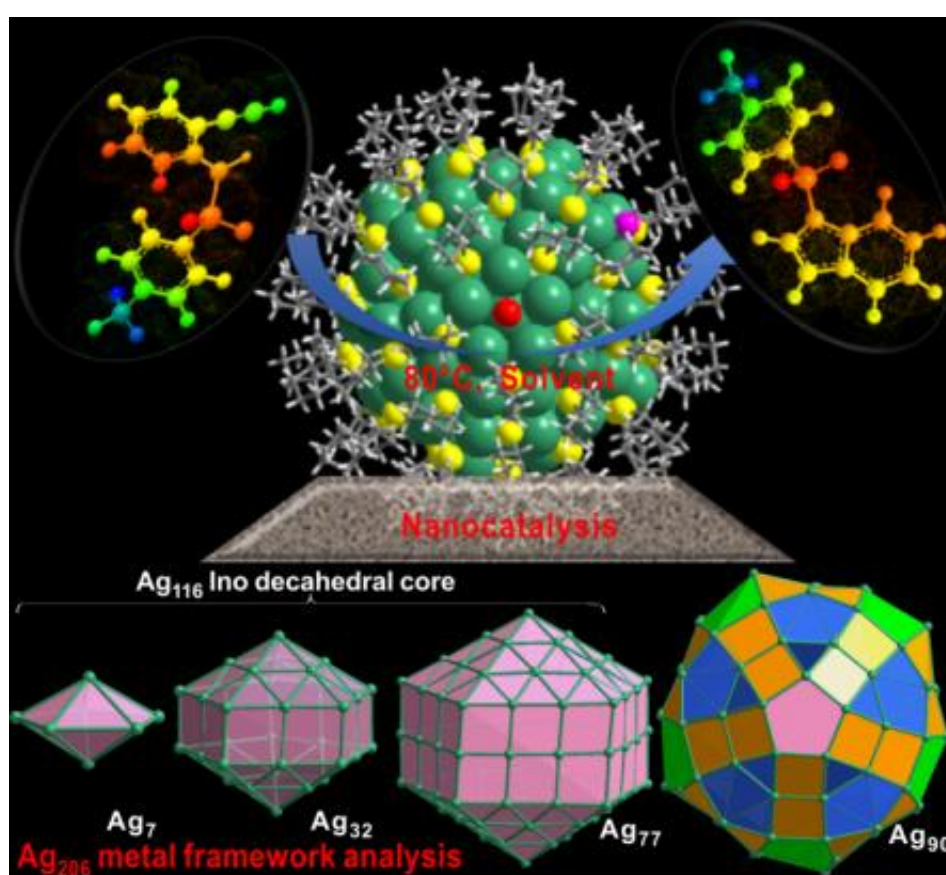


大位阻效应激活硫醇保护银纳米颗粒的表面化学活性

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/1096.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！



金属纳米颗粒因其独特的性质以及广泛的应用前景，一直是近年备受研究的重要纳米材料代表。然而，由于金属纳米颗粒的结构不确定性，加之电镜表征技术难以在原子水平上精确表征其表面结构，这就直接导致我们难以理解这类材料独特化学性能的背后本质。

近年来，配体保护金属纳米团簇的迅速发展，特别是越来越多原子精确金属团簇单晶结构的解析，为在分子水平上理解金属纳米材料的表界面化学过程提供了重要结构模型。针对硫醇保护银纳米颗粒表面化学反应活性差的特点，以原子精确的金属纳米团簇为模型研究体系，最近一项由厦门大学郑南峰课题组和芬兰于韦斯屈莱大学Hannu Häkkinen课题组合作开展的研究发现，大位阻硫醇配体可激活硫醇保护银纳米颗粒的表面化学反应活性。

相关研究结果以题为Thiol-stabilized atomically precise, superatomic silver nanoparticles for catalysing cycloisomerization of alkynyl amines(<https://doi.org/10.1093/nsr/nwy034>)的论文在线发表于《国家科学评论》(National Science Review)。

在该项研究中，以大位阻环己硫醇配体(SR)为表面保护剂，作者成功地合成了原子精确且具金属特性的 $[Ag_{206}(SR)_{68}F_2Cl_2]_q$ 纳米颗粒(Ag₂₀₆)，并在表征其晶体结构的基础上，深入研究了该硫醇保护银纳米颗粒的电子结构特性、表面反应活性，发现即便是硫醇保护的金属纳米颗粒仍可拥有优越的催化性能。

在结构上，Ag₂₀₆是一个具有近D_{5h}对称性的Ag₇@Ag₃₂@Ag₇₇@Ag₉₀L₇₂(L = SR⁻，Cl⁻和F⁻)的同心四层核壳结构，可被视为是一个满足138电子闭壳层结构的超原子($q = -4$)，具有可逆的多电子氧化还原特性。配体大的空间位阻效应使得团簇表面部分硫醇倾向于采用二或三配位而非四配位，这些配体在团簇表面的键合作用较弱，即便是配位能力相对较低的配体(如F⁻、叔丁基乙炔)也能交换Ag₂₀₆表面上的部分硫醇配体，导致Ag₂₀₆具有高表面反应性和催化行为。

在此发现的基础上，他们进一步将Ag₂₀₆应用于催化末端炔酰胺的分子内成环制备吡啶。因Ag₂₀₆团簇具有高的表面活性，反应底物会取代团簇表面的配体，其末端炔基的电子会转移到Ag₂₀₆上而被活化，进而使末端炔酰胺关环，电子再从Ag₂₀₆转移到相应的反应中间体，最终得到吡啶产物。

相关研究结果表明，大位阻硫醇配体使得硫醇保护的银纳米颗粒可同样拥有高的表面化学反应和催化活性。该研究很好地展示了，原子精确的金属纳米团簇是一类在分子层次上确定金属纳米材料的表面反应活性位点并理解其催化机理的重要模型体系，可为高性能金属催化剂的理性设计提供重要指导。(来源：科学网)

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发