

Pd 和 Hg 共掺杂的金属纳米团簇 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ ★

张玉莹^a 蔡潇^b 胡维刚^b 李光俊^b 祝艳^{*,b}

(^a 运城学院应用化学系 运城 044000)

(^b 南京大学化学化工学院 南京 210023)

摘要 异金属原子引入原子精确的金属纳米团簇是调控团簇物理化学性质的有效手段, 目前报道的异金属原子掺杂团簇大多数是单个金属原子掺入金属团簇中形成的二元金属纳米团簇, 而两个异金属原子同时掺入同一个金属团簇中形成三元金属纳米团簇的报道较少. 本工作中, 我们报道了 Pd 和 Hg 双原子同时掺入 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ (PET=苯乙硫醇)团簇中形成 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 新团簇, 推测了 Pd 和 Hg 在三元金属团簇中最可能的位置, 即 Pd 位于三元金属团簇的内核中心, 而 Hg 原子位于三元金属团簇内核的表面. 不同金属种类以及不同的掺杂位置导致了三元金属团簇 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 具有不同于原始团簇 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 和二元金属团簇 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 的电子构型. 本研究为双金属异原子掺入金属纳米团簇的精准制备提供了新的思路.

关键词 金属团簇; 异原子; 掺杂; 结构

Pd and Hg Atoms Co-doped $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ Nanocluster★

Zhang, Yuying^a Cai, Xiao^b Hu, Weigang^b Li, Guangjun^b Zhu, Yan^{*,b}

(^a Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023)

Abstract The introduction of heteroatoms into metal nanoclusters is an effective strategy to regulate the physical and chemical properties of clusters. Most of the doped clusters reported are binary metal nanoclusters via one metal heteroatom doping into a metal nanocluster, while the preparation and properties of ternary metal nanoclusters via two heteroatoms doping into a metal nanocluster are rarely studied. In this work, we report the Pd and Hg co-doped ternary metal nanocluster $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ (PET=2-phenylethanethiol) using the $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ nanocluster as an ideal template that can be viewed as a Au_{13} icosahedral core protected by the exterior 12 Au atoms as a shell. The structural framework of the $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ nanocluster is similar to that of its parent $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ nanocluster, determined by single-crystal X-ray crystallography and electrospray ionization mass spectroscopy (ESI-MS), which shows a 13-atom icosahedral core and a 12-atom shell capped by 18 thiolate ligands. It indicated that the doping strategy might destroy the total structure (core plus surface) of the parent nanocluster, which will offer an excited opportunity for the correlation of the structure with properties of the doped nanoclusters. More notably, the possible doping location of the Pd and Hg atoms in the $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ nanocluster can be determined by the combination of single-crystal X-ray crystallography and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy (*i.e.*, ¹H NMR and two-dimensional NMR). It is suggested that the Pd atom is possibly located on the center of the icosahedron of the $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ nanocluster, while the Hg atom is possibly located on the surface of the icosahedron of the $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ nanocluster. The electronic configuration of $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ nanocluster is distinct from those of the parent $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ and one-metal doped $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ and $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ nanoclusters, which can be implied by the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV-Vis absorption spectroscopy. This study provides a new design rule for the two-metal-heteroatom doped nanoclusters.

Keywords nanocluster; heteroatoms; doping; structure

1 引言

纳米材料中掺入异质金属原子可以显著改变其物理化学性能(光学、磁性和催化性能等)^[1-9]. 金属纳米团

簇作为一类新型纳米颗粒, 具有组成明确、结构精确以及单分散性等优点, 为研究催化反应机理、阐释构效关系提供了理想的体系^[10-16]. 同时金属纳米团簇可以作为异质金属原子掺杂的理想模型, 为调控纳米粒子的物理

★ Dedicated to the 90th anniversary of *Acta Chimica Sinica*.

* E-mail: zhuyan@nju.edu.cn

Received March 13, 2023; published June 5, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Outstanding Doctoral Research Project of Yuncheng University (No. QZX-2023008) and China Postdoctoral Foundation (No. 2022M721551).

* 庆祝《化学学报》创刊 90 周年.

项目受运城学院优秀博士来晋科研项目(No. QZX-2023008)和中国博士后基金(No. 2022M721551)资助.

化学性质以及深入理解掺杂效应提供了可能^[17-21]. 例如, Lee 等^[22]发现 Pt 原子取代 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 团簇中心 Au 原子后, 提升了团簇在析氢反应中的电催化活性. 陈卫等^[23]发现 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 团簇内核一个 Au 被 Pt 取代后在甲酸氧化反应中展现出比 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 更优异的催化活性. 金荣超等^[24]发现中心掺杂的 $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ 团簇在 CO_2 电化学还原反应中的活性和选择性显著优于 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 团簇, 在 $-0.6 \sim -1.2$ V 电压范围内, $\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ 电催化 CO_2 生成 CO 的 Faraday 效率可以达到 100%. 目前, 纳米团簇中同时掺入两种不同的异质金属原子以获得三元金属纳米团簇有 $\text{HgAg}_x\text{Au}_{24-x}(\text{SR})$, $\text{PtCdAu}_{23}(\text{SR})_{18}$, $\text{PtAu}_x\text{Ag}_{24-x}(\text{SR})_{18}$ ^[25-27]等. 三元金属纳米团簇的成功制备为深入研究多金属的协同作用提供了机会. 例如, Pt 和 Cd 共掺杂的 $\text{PtCdAu}_{23}(\text{SR})_{18}$ 团簇的光致发光强度显著高于单一金属 Cd 或 Pt 掺杂的 $\text{CdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ 和 $\text{PtAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ 团簇^[26].

本工作利用二元金属团簇 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ ($\text{PET} = \text{苯乙硫醇}$) 与 Hg^{2+} 反应制备了 Pd/Hg 共掺杂的三元纳米团簇 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$, 并确定了异质原子在三元金属团簇中可能的掺杂位置: Pd 位于 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇内核二十面体的中心原子位置, Hg 位于 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇内核二十面体的表面.

2 结果与讨论

2.1 团簇的结构分析

利用 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 与 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 反应成功制备三元纳米团簇 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$. 采用电喷雾质谱 (ESI-MS) 对制备的团簇的晶体进行解析, 确定三元金属纳米团簇的分子式为 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$. 如图 1(a) 所示, 位于 3652.52 m/z 的质谱峰归属为 $[\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18} - 2\text{H}^+]^{2-}$ (3652.62 Da , 偏差 0.10), 理论计算的同位素谱图与实验谱图完全吻合, 进一步验证了团簇分子式的准确性. 值得注意的是, 谱图中分子峰的电荷与离子化过程中失去的 H^+ 离子数量相等, 表明三元金属纳米团簇呈电中性, 不带电荷. 由于 Hg 和 Au 元素在周期表中相邻, 且相对分子质量相差小, 因此为了进一步确认合金团簇中 Hg 元素的存在, 使用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对团簇化学组分进行分析. 如图 1(c) 和 (d) 所示, 合金团簇中检测到明显的 Pd 和 Hg 信号, 并且产物的 Pd 3d 谱图与 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 中 Pd 3d 谱图和 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 中 Hg 4f 谱图近乎一致, 进一步确认了 Pd、Hg 元素存在, 即实现了 Pd 和 Hg 在 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 团簇中的共同掺杂.

接着, 使用 X 射线单晶衍射技术解析 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 三元团簇的精确结构. 如图 2 所示, 三元团簇 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 的结构与单金属 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 和双金属 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 或 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 团簇类似, 都是由一个实心的二十面体 ($\text{M}@\text{M}_{12}$) 以及 6 个 $\text{M}_2(\text{PET})_3$ “订书钉”基元组成 ($\text{M} = \text{Au}/\text{Pd}/\text{Hg}$), $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇的

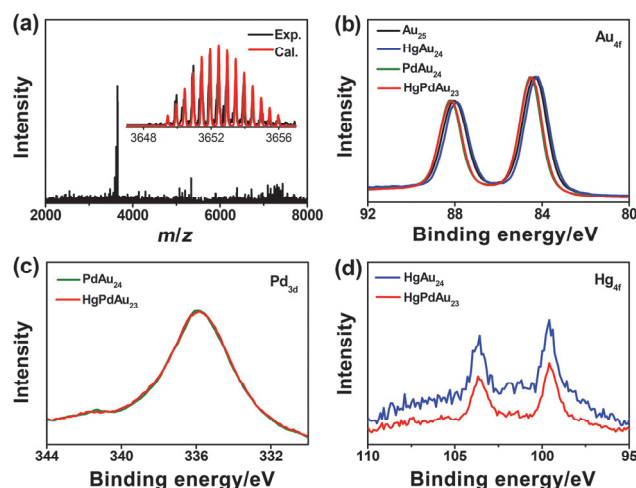


图 1 (a) $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇的质谱图; (b) $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 、 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 、 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 的 Au 4f X 射线光电子能谱图; (c) $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 的 Pd 3d X 射线光电子能谱图; (d) $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 的 Hg 4f X 射线光电子能谱图

Figure 1 (a) Electrospray mass data of $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ cluster; (b) Au 4f XPS spectra of $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$, $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$, $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ and $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$; (c) Pd 3d XPS spectra of $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ and $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$; (d) XPS Hg 4f spectra of $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ and $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$

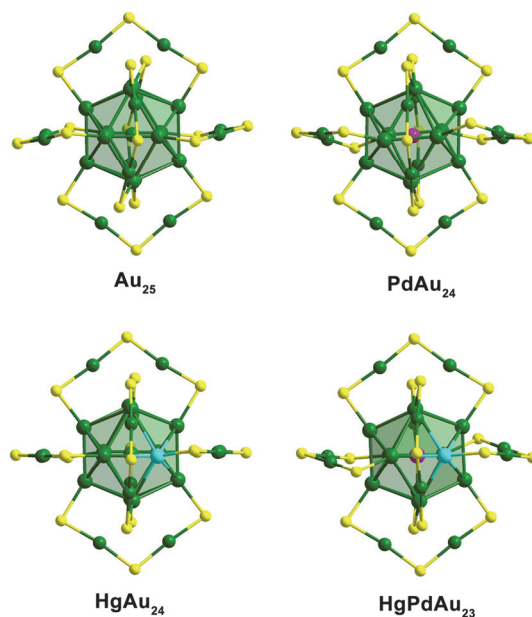


图 2 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 、 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 、 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 纳米团簇的晶体结构图 (颜色标注: 绿色代表 Au, 紫红色代表 Pd, 蓝色代表 Hg, 黄色代表硫; C 和 H 原子均省略)

Figure 2 Crystal structures of $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$, $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$, $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ and $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ nanoclusters (Color code: green = Au, magenta = Pd, blue = Hg, yellow = sulfur; C and H atoms are omitted)

晶体学参数列于表 S1 (见支持信息). 通过单晶数据分析, 推测 Pd 原子最可能位于 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 的核中心 (图 2), 这与已报道的 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 中 Pd 的掺杂位置一致^[28].

在三元团簇 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 中, Hg 可能置换二十面体的顶点或“订书钉”中的 Au 原子. 使用核磁共振波谱技术进一步推测了合金团簇中 Hg 的掺杂位置. 如图 3 所示, 根据苯乙硫醇配体与团簇二十面体内核的配位情况, 将 Au_{25} 团簇中的亚甲基进行分组: $(\alpha\text{-CH}_2)_{\text{in}}$ 、 $(\beta\text{-CH}_2)_{\text{in}}$ 、 $(\alpha\text{-CH}_2)_{\text{out}}$ 和 $(\beta\text{-CH}_2)_{\text{out}}$. 在 ^1H NMR 谱中, HgPdAu_{23} 的亚甲基 H 的化学位移范围为 δ 2.80~3.80, 与 HgAu_{24} 的 ^1H NMR 谱图非常相似. 结合二维核磁共振波谱数据(图 4 和图 5), 对 δ 2.80~3.80 范围内的信号进行归属(见支持信息, 表 S2), 可以发现, $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇在 δ 3.722~3.769/ δ 3.432~3.638 范围内的 $(\alpha\text{-CH}_2)_{\text{in}}$ 信号分为两部分, 积分面积比为 2/22, 且 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇在 δ 3.722~3.769 范围的 $(\alpha\text{-CH}_2)_{\text{in}}$ 可以观察到明显的分裂现象, 说明只有一个 $(\alpha\text{-CH}_2)_{\text{in}}$ 受到掺杂 Hg 原子的影响最大, 这个 $(\alpha\text{-CH}_2)_{\text{in}}$ 可能来自于与掺杂 Hg 原子直接相连的配体, 而在 δ 3.432~3.638 范围的其它 11 个 $(\alpha\text{-CH}_2)_{\text{in}}$ 由于距离 Hg 原子较远, 只是受到掺杂 Hg 原子的间接影响, 导致信号纠缠在一起. 因此, Hg 原子取代了二十面体顶点处的 Au 原子, 而非 $\text{Au}_2(\text{PET})_3$ “订书钉”单元中的 Au 原子. 值得注意的是, Hg 在 HgAu_{24} 中的掺杂情况也是如此. 与 HgAu_{24} 相比, HgPdAu_{23} 的核磁谱向低场略微偏移, 这可能归因于 Pd 原子掺杂在二十面体中心引起的电子扰动.

相比于 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 团簇, 二元团簇 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 、 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和三元团簇 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 中异质原子的引入对团簇核壳结构的影响不大, 但金属内核 $\text{Au}@_{\text{Au}_{12}}$ 二十面体在一定程度上发生了形变(见支持信

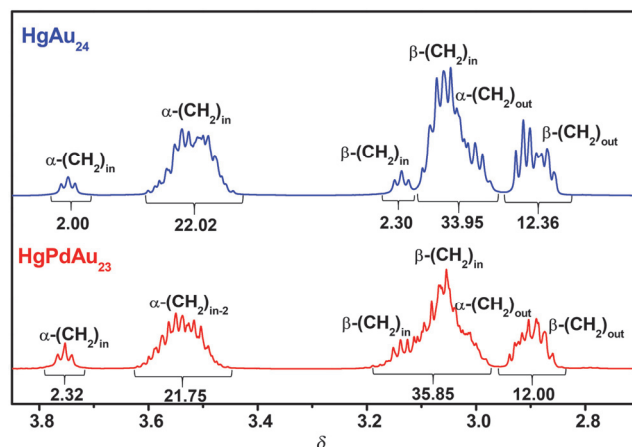


图 3 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇在 δ 2.80~3.80 范围的核磁共振波谱图

Figure 3 ^1H NMR spectra of $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ and $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ clusters in the range of δ 2.80~3.80

息, 图 S1). 上述四个团簇的结构参数如表 1 所示, $\text{Pd}@_{\text{Au}_{12}}$ 中 $M_{\text{core}}-M_{\text{innershell}}$ 平均键长为 0.2778 nm, $\text{Hg}@_{\text{Au}_{12}}$ 中 $M_{\text{core}}-M_{\text{innershell}}$ 平均键长为 0.2792 nm, $\text{Pd}@_{\text{HgAu}_{11}}$ 中 $M_{\text{core}}-M_{\text{innershell}}$ 平均键长为 0.2781 nm, 比 $\text{Au}@_{\text{Au}_{12}}$ 中 $\text{Au}_{\text{core}}-\text{Au}_{\text{innershell}}$ 平均键长 0.2774 nm 稍大. 此外, 二十面体中顶点金属原子间的键长 $M_{\text{innershell}}-M_{\text{innershell}}$ 随着不同掺杂原子的引入也发生了变化, $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 、 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 中的 $M_{\text{innershell}}-M_{\text{innershell}}$ 平均键长稍大于 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 中的 $\text{Au}_{\text{innershell}}-\text{Au}_{\text{innershell}}$ 平均键长, 这可能由于掺杂引起的 Jahn-Teller 效应导致^[28].

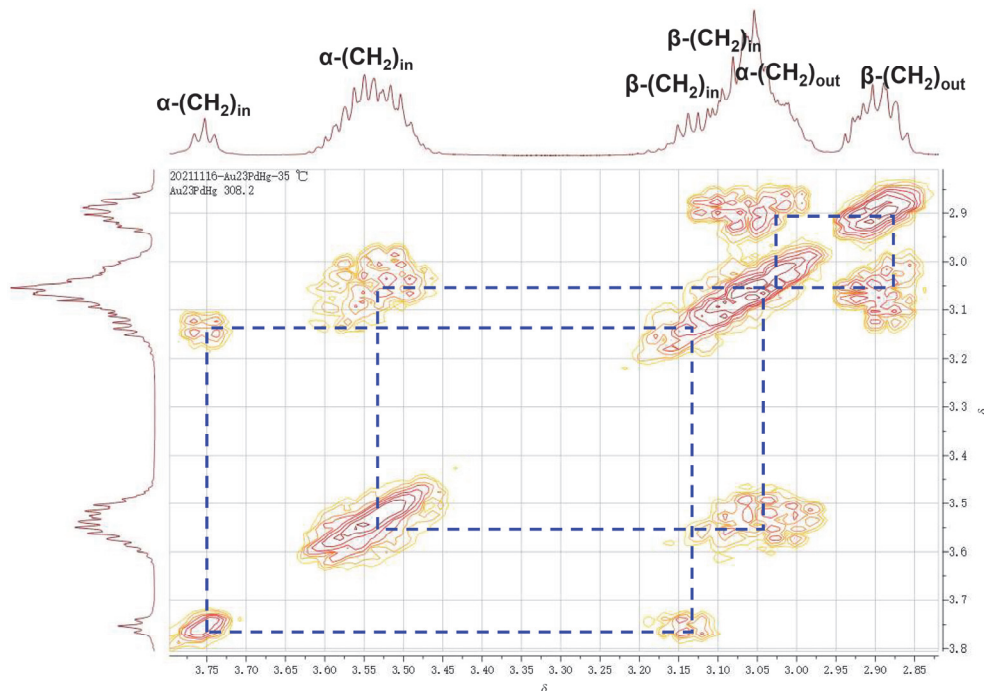
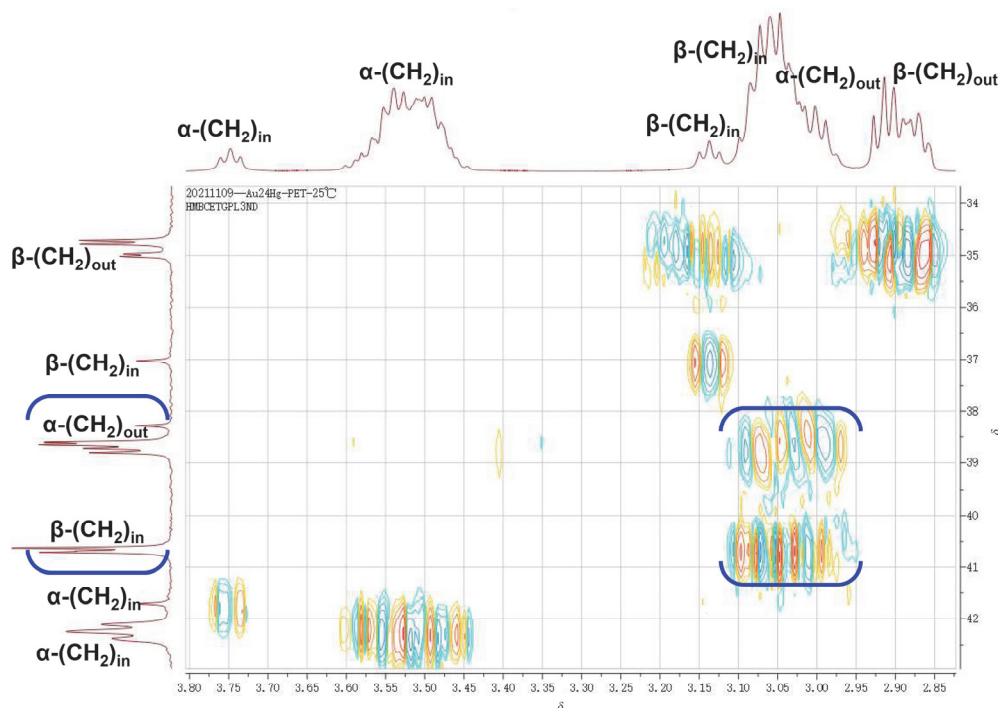


图 4 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇的二维核磁共振波谱图(H-H COSY)

Figure 4 Two-dimensional NMR spectra (H-H COSY) of $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ cluster

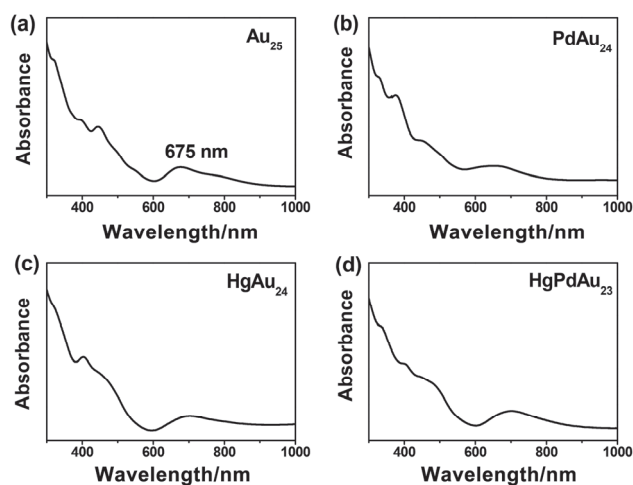
图5 HgPdAu₂₃(PET)₁₈ 团簇的二维核磁共振谱图(HMQC)Figure 5 Two-dimensional NMR spectra (HMQC) of HgPdAu₂₃(PET)₁₈ cluster表1 Au₂₅(PET)₁₈、PdAu₂₄(PET)₁₈、HgAu₂₄(PET)₁₈ 和 HgPdAu₂₃(PET)₁₈ 团簇晶体结构的相关参数Table 1 Crystal structure parameters of Au₂₅(PET)₁₈, PdAu₂₄(PET)₁₈, HgAu₂₄(PET)₁₈ and HgPdAu₂₃(PET)₁₈ clusters

	[Au ₂₅] ⁻	[PdAu ₂₄] ⁰	[HgAu ₂₄] ⁰	[HgPdAu ₂₃] ⁰
M _{core} —M _{shell} /nm	0.2759~0.2789	0.2738~0.2798	0.2779~0.2805	0.2771~0.2796
Averaged value/nm	0.2774	0.2778	0.2792	0.2781
SD ^a /nm	0.0011	0.0023	0.0010	0.0008
M _{shell} —M _{shell} /nm	0.2789~0.2947	0.2745~0.3223	0.2810~0.3023	0.2792~0.3013
Averaged value/nm	0.2918	0.2921	0.2937	0.2925
SD/nm	0.0063	0.0163	0.0071	0.0072

^a SD is an abbreviation for standard deviation.

2.2 MAu₂₄(M=Au/Pd/Hg)和 HgPdAu₂₃ 团簇的光学性质

Pd/Hg 异质原子共掺杂显著改变了团簇的光学性质. 如图6中所示, Au₂₅(PET)₁₈的主要特征吸收峰分别位于392、445和675 nm, PdAu₂₄(PET)₁₈的吸收峰分别为381、451和662 nm, HgAu₂₄(PET)₁₈的吸收峰位于402、460和698 nm. Au₂₅(PET)₁₈, PdAu₂₄(PET)₁₈和HgAu₂₄(PET)₁₈的紫外-可见吸收光谱中主要的特征吸收峰的轮廓类似, 峰位置发生位移. 与Au₂₅(PET)₁₈相比, PdAu₂₄(PET)₁₈的紫外-可见吸收谱发生蓝移, 而HgAu₂₄(PET)₁₈的吸收谱发生红移. 此外, 三元团簇HgPdAu₂₃(PET)₁₈的吸收峰位于402、480和698 nm, 与HgAu₂₄(PET)₁₈基本一致, 但HgAu₂₄(PET)₁₈位于460 nm处的吸收峰型发生变化, 这主要是Pd原子的中心掺杂导致. 上述结果揭示了不同金属种类以及不同的金属掺杂位置导致了三元金属团簇HgPdAu₂₃(PET)₁₈具有不同

图6 (a) Au₂₅; (b) PdAu₂₄; (c) HgAu₂₄ 和(d) HgPdAu₂₃ 团簇的紫外-可见吸收光谱Figure 6 UV-Vis spectra of (a) Au₂₅, (b) PdAu₂₄, (c) HgAu₂₄ and (d) HgPdAu₂₃ clusters

于原始团簇 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 和二元金属团簇 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 和 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 的电子构型。

3 结论

本工作实现了在 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 团簇中 Pd 与 Hg 原子的共同掺杂, 成功制备了三元金属纳米团簇 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 。 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 中 Pd 与 Hg 原子的掺杂并未改变团簇的框架结构。 Pd 和 Hg 在三元金属团簇的掺杂位置可推测为: Pd 原子占据团簇内核二十面体的中心, Hg 原子取代团簇二十面体顶点上的 Au 原子。而且 Pd 和 Hg 的掺杂, 显著改变了原始团簇的电子结构。此工作为多元金属掺杂的原子精确纳米团簇的设计和制备提供了借鉴和指导。

4 实验部分

4.1 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇的合成

$\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 合成如下: 47 mg $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 团簇溶于 20 mL 四氢呋喃, 搅拌条件下, 加入 60 μL 0.1 mol/L NaBH_4 (溶于乙醇, 还原剂与团簇物质的量比为 1:1), 反应 30 min 后, 加入 35 mg TOAB(四辛基溴化铵, 溶于 200 μL 甲醇)。反应液旋蒸干燥, 所得固体用 15 mL 乙腈溶解, 萃取后转移至新的 50 mL 烧瓶中, 然后逐滴加入 2.1 mg $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (溶于 0.5 mL H_2O), 此时有沉淀从溶液中析出后, 停止滴加, 继续磁力搅拌 1~2 h, 收集沉淀。甲醇洗涤产物 3~5 次, 再利用二氯甲烷萃取产物, 萃取液氮气吹干干燥。将团簇溶于甲苯中, 通过甲醇扩散法生长单晶, 一周后, 得到 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 晶体。

4.2 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 团簇的合成

$\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 团簇的制备是通过一锅合成法^[29]。具体步骤如下: 675 mg 的四辛基溴化铵(TOAB)溶解于 30 mL 四氢呋喃溶液, 磁力搅拌下, 随即将 HAuCl_4 溶液(496 mg/5 mL 四氢呋喃)加入到烧瓶中, 溶液颜色由无色逐渐变棕红色。搅拌 0.5 h 后, 转速调整为 100 r/min, 将 1020 μL 苯乙硫醇滴加到烧瓶中, 持续搅拌 2~3 h, 直至溶液变成无色。然后将圆底烧瓶置于冰浴中, 冰浴 0.5 h 后将转速重新调整到 800 r/min, 随后称取 536 mg 的 NaBH_4 溶于 8 mL 的冰水中, 并将其快速加入烧瓶中, 溶液立即变成黑色, 反应继续在冰浴条件下进行, 维持 12 h。反应结束后, 将反应液在真空条件下蒸发至 5 mL, 利用大量冰水洗涤, 重复 3~5 次, 再用甲醇洗涤 3~5 次。所得产物在甲苯/甲醇体系中 1~2 d 即可析出针状晶体。

4.3 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 团簇的合成

$\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 团簇由 -1 价 $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 与 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液反应生成^[30]。16 mg $\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}$ 团簇溶于 10 mL 乙腈溶解, 然后向烧瓶中缓慢滴加 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶

液(1.25 mg/1 mL H_2O), 剧烈搅拌 1 h, 反应液中有沉淀析出。收集沉淀, 甲醇洗涤产物 3~5 次, 利用二氯甲烷萃取团簇。单晶生长采用甲苯/乙腈扩散法, 约一周后得 $\text{HgAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 晶体。

4.4 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 团簇的合成

$\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 团簇的制备参考文献[30]。称取 178 mg AuClSM_2 溶于 10 mL 四氢呋喃溶液, 形成白色悬浮液, 随即加入 60 μL 苯乙硫醇, 溶液搅拌后形成淡黄色均相溶液(a 溶液)。称取 98 mg 的 $\text{PdAu}_8(\text{PPh}_3)_8$ ^[28] 加入 200 mL 的圆底烧瓶, 溶解于 5 mL 乙醇溶液, 搅拌后形成黑色溶液, 然后加入 50 mL 四氢呋喃稀释溶液, 随即加入 500 μL 0.05 mol/L NaBH_4 的乙醇溶液, 溶液变成暗红色(b 溶液)。强力搅拌 5~10 min 后, 将 a 溶液逐滴加入到 b 溶液中, 观察颜色变化, 当溶液颜色从暗红色变成黄绿色后, 停止滴加, 反应继续搅拌 30 min, 之后将 80 μL 三乙胺(Et_3N)与 1 mL 四氢呋喃混合溶液快速滴加到混合溶液中, 反应继续进行 1 h。反应后, 将反应液旋干, 利用乙醇洗涤粗产物 3~5 次, 再用二氯甲烷萃取产物。团簇分离利用薄层色谱法, 展开剂二氯甲烷/正己烷 ($V:V=1:1$), 黄绿色的带即为 $\text{PdAu}_{24}(\text{PET})_{18}$ 团簇。

实验药品与试剂、仪器表征以及 $\text{HgPdAu}_{23}(\text{PET})_{18}$ 团簇晶体参数详见支持信息。

References

- [1] Carrillo, A. J.; Serra, J. M. *Catalysis* **2021**, *11*, 741.
- [2] Senapati, S.; Ahmad, A.; Khan, M. I.; Sastry, M.; Kumar, R. *Small* **2010**, *1*, 517.
- [3] Sugano, Y.; Shiraishi, Y.; Tsukamoto, D.; Ichikawa, S.; Tanaka, S.; Hirai, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 5295.
- [4] Chao, W.; Sheng, P.; Chan, R.; Sun, S. *Small* **2010**, *5*, 567.
- [5] Li, D. Q.; Zhang, Z. Q.; Zang, P. Y.; Ma, Y. W.; Wu, Q.; Yang, L. J.; Chen, Q.; Wang, X. Z.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2016**, *74*, 587 (in Chinese). (黎聘勤, 张志琦, 臧鹏远, 马延文, 吴强, 杨立军, 陈强, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2016**, *74*, 587.)
- [6] Zhang, Y. F.; Park, S. J. *J. Catal.* **2017**, *355*, 1.
- [7] Jin, Y. L.; Qin, W.; Jiang, Y.; Wang, M.; Yao, J. L.; Huang, J.; Gu, R. A. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2494 (in Chinese). (金毅亮, 秦维, 蒋芸, 王梅, 姚建林, 黄洁, 顾仁敖, 化学学报, **2008**, *66*, 2494.)
- [8] Zhu, C. Z.; Guo, S. J.; Dong, S. J. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2326.
- [9] Fan, X. Y.; Zhuang, Q. C.; Wei, G. Z.; Ke, F. S.; Huang, L.; Dong, Q. F.; Sun, S. G. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 1547 (in Chinese). (樊小勇, 庄全超, 魏国祯, 柯福生, 黄令, 董全峰, 孙世刚, 化学学报, **2009**, *67*, 1547.)
- [10] Yamazoe, S.; Kurashige, W.; Nobusada, K.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25284.
- [11] Negishi, Y.; Munakata, K.; Ohgake, W.; Nobusada, K. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2209.
- [12] Cai, X.; Saranya, G.; Shen, K. Q.; Chen, M. Y.; Si, R.; Ding, W. P.; Zhu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 9964.
- [13] Wang, S. X.; Song, Y. B.; Jin, S.; Liu, X.; Zhang, J.; Pei, Y.; Meng, X. M.; Chen, M.; Li, P.; Zhu, M. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4018.
- [14] Bhat, S.; Baksi, A.; Mudedla, S. K.; Natarajan, G.; Subramanian, V.; Pradeep, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 2787.
- [15] Walsh, A. G.; Zhang, P. J. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 257.
- [16] Sels, A.; Salassa, G.; Pollitt, S.; Guglieri, C.; Rupprechter, G.; Barabés, N.; Bürgi, T. J. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10919.
- [17] Nasaruddin, R. R.; Hülsey, M. J.; Xie, J. P. *Mol. Catal.* **2022**, *518*, 112095.
- [18] Chen, Q.; Qin, Z. X.; Liu, S.; Zhu, M. C.; Li, G. J. *J. Chem. Phys. C* **2021**, *154*, 164308.

- [19] Kang, X.; Li, Y. W.; Zhu, M. Z.; Jin, R. C. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6443.
- [20] Qin, Z. X.; Zhao, D.; Zhao, L.; Xiao, Q.; Wu, T. T.; Zhang, J. W.; Wan, C. Q.; Li, G. *Nanoscale Adv.* **2019**, *1*, 2529.
- [21] Panapitiya, G.; Wang, H.; Chen, Y. X.; Hussain, E.; Jin, R. C.; Lewis, J. P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 13747.
- [22] Kwak, K.; Choi, W.; Tang, Q.; Kim, M.; Lee, Y.; Jiang, D. E.; Lee, D. *Nat. Chem.* **2017**, *8*, 14723.
- [23] Lu, Y. Z.; Zhang, C. M.; Li, X. K.; Frojd, A. R.; Xing, W.; Clayborne, A. Z.; Chen, W. *Nano Energy* **2018**, *50*, 316.
- [24] Li, S.; Alfonso, D.; Nagarajan, A. V.; House, S. D.; Yang, J. C.; Kauffman, D. R.; Mpourmpakis, G.; Jin, R. C. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 12011.
- [25] Yang, S.; Wang, S. X.; Jin, S.; Chen, S.; Sheng, H. T.; Zhu, M. Z. *Nanoscale* **2015**, *7*, 10005.
- [26] Suyama, M.; Takano, S.; Tsukuda T. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 23923.
- [27] Bootharaju, M. S.; Sinatrra, L.; Bakr, O. M. *Nanoscale* **2016**, *8*, 17333.
- [28] Fei, W. W.; Antonello, S.; Dainese, T.; Dolmella, A.; Lahtinen, M.; Rissanen, K.; Venzo, A.; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 16033.
- [29] Zhu, M. Z.; Lanni, E.; Garg, N.; Bier, M. E.; Jin, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1138.
- [30] Takano, S.; Ito, S.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15994.

(Cheng, F.)