

Title	Development of Coinage Metal Sulfide Clusters Protected by Octahedral Metal Complexes with Aminothiulates
Author(s)	Goo, Zi Lang
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/89558
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (GOO Zi Lang)

Title

Development of Coinage Metal Sulfide Clusters Protected by Octahedral Metal Complexes with Aminothiolates
(アミノチオレート類をもつ八面体型金属錯体に保護された貨幣金属硫化物クラスターの開発)

Abstract of Thesis

Coinage metal sulfide clusters are promising candidates for optoelectronic materials due to their less toxic nature and quantum confinement properties for band gap tuning. However, hampered by their synthetic difficulties, research on coinage metal sulfide cluster are less. The formation of metal sulfide cluster is highly sensitive to the synthetic conditions. A careful choice of capping ligands and sulfide source is crucial. To date, the effects of ligand on the structure or properties of metal sulfide clusters are rarely discussed. Our group focuses on the usage of aminothiolato metalloligand for the formation of polynuclear species. The thiolate lone pairs in the metalloligands are well-directed, which allows us to predict the structures of polynuclear species. Although metalloligands are known to be useful in forming polynuclear complexes, their utility in the formation of metal sulfide clusters are less explored. In this thesis, the syntheses and effect of different octahedral aminothiolato metalloligands on the cluster structure or properties are studied.

The first study features a silver sulfide cluster covered by the 5-membered rings metalloligand $[M(aet)_3]$ ($M = Rh^{III}/Ir^{III}$, $Haet = 2$ -aminoethanethiol). Previously, it was found that the reaction of $[Rh(aet)_3]$ with Ag^+ and D-pen (D-penicillamine) yields a 60-nuclear silver sulfide cluster, $[Ag_{46}S_{13}\{Rh(aet)_3\}_{14}]^{20+}$ ($[1^{Rh}]^{20+}$). In my thesis, I investigated the effect of the metal center in metalloligand and heterometallation on the photophysical properties of the silver sulfide cluster. Firstly, the photoluminescence of the analogous $[Ag_{46}S_{13}\{Ir(aet)_3\}_{14}]^{20+}$ ($[1^{Ir}]^{20+}$) was studied. It was found that changing the metalloligand metal centre from Rh to Ir helps to improve the quantum yield of the cluster without causing much changes in the absorption and emission wavelengths. Owing to the higher d-d transition of Ir^{III} compared to that of Rh^{III} , the non-emissive energy transfer to the d-d excited state was avoided, thus improving the emission quantum yield of the silver sulfide cluster. Next, heterometallation of $[1^{Ir}]^{20+}$ with Cu^I or Au^I was carried out to yield isostructural mixed-metal cluster, $[Ag_{43}Cu_3S_{13}\{Ir(aet)_3\}_{14}]^{20+}$ ($[2^{Ir}]^{20+}$) and $[Ag_{43}Au_3S_{13}\{Ir(aet)_3\}_{14}]^{20+}$ ($[3^{Ir}]^{20+}$). The quantum yield of the silver sulfide clusters decreased upon reaction with Cu^I , while reaction with Au^I improved the quantum yield. These changes are ascribed to the smaller $[AgCu_3S]^{2+}$ providing more structural flexibility that is detrimental to the luminescence intensity, while the higher quantum yield of $[3^{Ir}]^{20+}$ is attributed to the presence of the more emissive Au_3S moiety in the $[AgAu_3S]^{2+}$ core.

Additionally, the effect of chelate ring size toward the silver sulfide clusters formed was investigated. Three silver sulfide clusters with different nuclearities, 17-nuclear ($[4]^{9+}$), 19-nuclear ($[5]^{9+}$), and 41-nuclear ($[6]^{17+}$) could be formed using the bulkier $[Rh(apt)_3]$ metalloligand with 6-membered chelate rings. The lower nuclearity $[4]^{9+}$ was formed when D-pen was employed as sulfide source which is reasoned to the chelating ability of D-pen and also the slower introduction of sulfide to the reaction system. Whereas the higher nuclearity $[5]^{11+}$ was obtained along with a small amount of $[6]^{17+}$ when the direct sulfide source of NaSH was used. Furthermore, conversion of $[4]^{9+}$ with an $[Ag_5S]^{3+}$ core to $[5]^{11+}$ with an $[Ag_4S]^{2+}$ core was achieved simply just by addition of Ag^+ ions. $[5]^{11+}$ could be partially converted back to $[4]^{9+}$ by the treatment of D-pen. Such

conversion is possible because of the same ligand shell involved in both **[4]**⁹⁺ and **[5]**¹¹⁺. Compare to the $[M(aet)_3]$ metalloligands with 5-membered chelate rings, the bulkier $[Rh(apt)_3]$ yields lower nuclearity clusters. However, because of their more flexible carbon backbone and narrower chelating angles of thiolate groups, three silver sulfide clusters of different structures could be formed.

In the third chapter, pentanuclear copper complexes of $[M(aet)_3]$ ($M = Rh^{III}/Ir^{III}$) and $[Rh(apt)_3]$ were treated with NaSH. The 5-membered rings copper complexes, $[Cu_3^I\{M(aet)_3\}_2(CH_3CN)]^{3+}$, allows for the formation of decanuclear copper sulfide cluster (**[7^{Rh/Ir}]**⁴⁺), upon treatment with NaSH. In contrast, the reaction of the 6-membered rings copper complex, $[Cu_3\{Rh(apt)_3\}_2]^{3+}$, with NaSH produced a tetranuclear complex (**[8]**²⁺) *via* a demetallation reaction. Due to the shorter Cu-S bond length and bulky chelate rings on $[Rh(apt)_3]$, the formation of copper sulfide cluster was not achieved.

In short, the effect of metalloligands towards the structure or photophysical properties of clusters were studied. The Ir^{III} metalloligand with a higher d-d transition was found to be beneficial for the photoluminescence properties of clusters. Heterometallation allowed for the tuning of emission intensities and emission wavelengths. The usage of bulkier $[Rh(apt)_3]$ was found to yield lower nuclearity structures due to the steric hindrance in the arrangement of metalloligand on the cluster surface. But the more flexible chelate ring was found to be advantages for forming cluster of different structures. Post synthetic reactions such as heterometallation or structural conversion were achieved without changing the number of metalloligands. Allowing us to change the composition of cluster while restricting the size of clusters. The formation of copper sulfide cluster was found to be achievable with the smaller $[M(aet)_3]$ metalloligands. Once again showing that the $[M(aet)_3]$ is more practical in the synthesis of higher nuclearity structures. For the bulkier $[Rh(apt)_3]$ metalloligand, it is not achieved due to the steric effects. These findings would contribute to the further development of synthetic route to obtain metal sulfide clusters protected by metalloligands. I hope that these results would pave way for the future design of clusters with tunable properties *via* post synthetic modifications.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Z I L A N G G O O)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 石川直人
	副 査	教授 船橋靖博
	副 査	教授 吉村崇
	副 査	教授 今野巧 (国立台湾師範大学)

論文審査の結果の要旨

硫化貨幣金属クラスターは、その量子閉じ込め特性によりバンドギャップの調整が可能であり、毒性も低いことから、光電子材料として有望視されている。しかし、その合成の難しさから、超原子や d^{10} 閉殻貨幣金属クラスターのような金属間相互作用のみで支持されるクラスターと比較して、貨幣金属クラスターの研究はあまり進んでいない。Konno らは、アミノチオラト金属配位子を用いた多核種形成に着目している。これらチオラト金属配位子は指向性が高いため、多核種の構造を予測することが可能である。

本論文では、八面体アミノチオラト金属配位子による貨幣金属硫化物クラスターの形成可能性を検討している。3 種類の金属配位子、すなわち $[\text{Rh}(\text{aet})_3]$, $[\text{Ir}(\text{aet})_3]$, $[\text{Rh}(\text{apt})_3]$ ($\text{Haet} = 2\text{-aminoethanethiol}$, $\text{Hapt} = 3\text{-aminopropanethiol}$) の 3 種類の金属配位子を用いた。これらの金属硫化物クラスターの構造・性質に及ぼす配位子の影響について述べた。さらにヘテロメタル化またはコア構造の変化を伴う合成後の反応の検討を行った。形成されたクラスター群の構造は、単結晶エックス線構造解析により決定された。

第 2 章では、硫化銀クラスターの光物性に及ぼすヘテロメタル化と金属中心の効果という 2 つのトピックについて述べている。まず、銀の 46 核クラスターと銅、あるいは金との金属反応について詳細な研究を行い、コア領域の 3 つの部位でのみ金属交換反応が起きていることをエックス線構造解析により証明した。さらに、周辺保護錯体の中心金属をロジウムからイリジウムに変えても同様の構造変換が起きることを明らかにした。得られた化合物について、発光スペクトルの測定を行い、コア領域の金属依存性および周辺保護錯体の金属依存性を明らかにし、それらのメカニズムについて合理的な説明を与えた。

第 3 章では、硫化銀クラスターの形成に及ぼすキレート環とスルフィド源の影響について述べている。周辺保護錯体にかさ高い配位子を用いることにより、前章とは異なる構造を持つ 3 種類のクラスターが形成されることを明らかにした。これらのクラスター構造は、単結晶 X 線法によって評価することに成功した。またそれぞれ異なるコア構造を持っていることがわかった。それらの構造が形成されるメカニズムについて、より柔軟な炭素骨格と狭いチオラト基のキレート角により生ずる、硫黄と銀の間の配位モードの変化によって、合理的に説明できることを明らかにした。

第 4 章では、銅クラスターの形成について述べている。前章で用いた周辺保護錯体配位子を用い、小さい保護錯体では、銅 6 核クラスターが形成されることを示し、その構造を単結晶 X 線法によって評価することに成功した。一方、大きい保護錯体を用いた場合、クラスターの形成が困難であることを明らかにした。

以上、本研究では、金属置換の手法を用いて、新たな (銀-硫黄) ヘテロクラスター構造を系統的に見出し、それらの形成過程と分光特性について新たな知見を与えている。これらの成果は、金属クラスター化学の分野において、新規かつ重要な知見を与えていると評価できる。よって、本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値のあるものと認める。