

キーワード

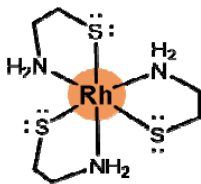
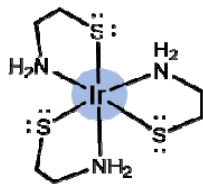
錯体化学、硫化物金属クラスター、発光

Coordination Chemistry, metal sulfide clusters, luminescence

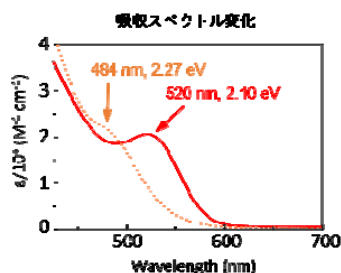
研究内容

[1] 錯体配位子に保護された混合金属硫化物クラスターの合成

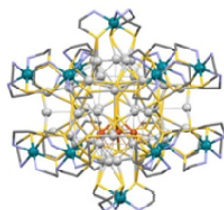
- 混合金属硫化物クラスターは、単一金属硫化物クラスターと比べ優れた性質(例: 発光、触媒性、磁性)を示す。
- 混合金属硫化物クラスターの合理的な合成と単離は困難であり、ドーピング反応における分解や構造変化が起こりうる。
- 第二金属イオンがどのように性質に影響するのを見明らかにするため、原子レベルまで精密同定することは重要である。
- アミノチオレートを含む金属錯体はチオラト基の電子対を利用してさらに金属イオンを配位することができる。このような錯体は錯体配位子と呼ばれ、例えば[M(aet)₃] (M = Rh^{III}, Ir^{III}; Haet = 2-アミノエタンチオール)がある。

[Rh(aet)₃][Ir(aet)₃]

- [Rh(aet)₃]を銀イオンとスルフィド源となる D-ペニシラミンを反応させたところ D-ペニシラミンの脱硫反応を経て、60 核の硫化銀クラスター [Ag₄₆S₁₃{Rh(aet)₃}_{14}]²⁰⁺ ([1^{Rh}]²⁰⁺) が得られた。
- [1^{Rh}]²⁰⁺の水溶液に銅(I)イオンを添加すると、硫化銀クラスターに特徴的な吸収帯が500 nmから484 nmへ短波長シフトした。単結晶 X 線構造解析により、[1^{Rh}]²⁰⁺の構造が保たれたまま銀イオンが、銅(I)イオンへ置換され、混合金属硫化物クラスター([Ag₄₃Cu₃S₁₃{Rh(aet)₃}_{14}]²⁰⁺ ([2^{Rh}]²⁰⁺)が生じていることが確認された。今回得られた成果は、混合金属化によるバンドギャップ調整の初めての例である。

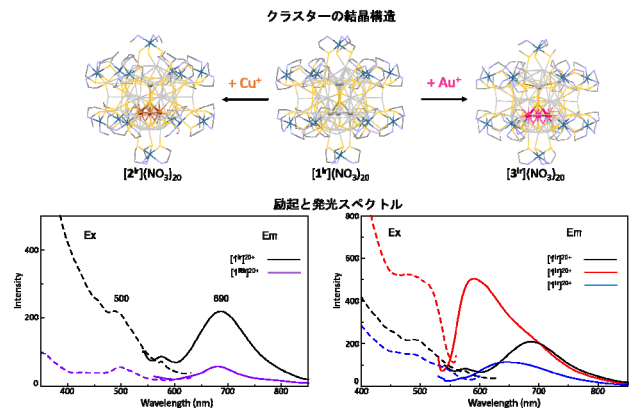


吸収スペクトル変化

クラスター [2]NO₃)₂₀の結晶構造

[2] 混合金属硫化物クラスターの発光性やバンド調整

- 錯体配位子に保護された金属硫化物クラスターは発光性が低く、発光強度を上げる必要がある。
- 錯体配位子の中心金属をロジウムからイリジウムに変えると発光性が約3倍向上した。これはイリジウムの d-d 遷移がより高いエネルギーにあり、クラスターの発光バンドが重ならず発光性が上がった。同時にイリジウムはスピン軌道相互作用がより強いのでクラスターの発光強度をさらに上げることができる。
- 今回は([Ag₄₆S₁₃{Ir(aet)₃}_{14}]²⁰⁺ ([1^{Ir}]²⁰⁺)を銅(I)イオン置換反応だけでなく金(I)イオンへの置換も行い混合銀銅[Ag₄₃Cu₃S₁₃{Ir(aet)₃}_{14}]²⁰⁺ ([2^{Ir}]²⁰⁺)と金銀硫化物クラスター[Ag₄₃Au₃S₁₃{Ir(aet)₃}_{14}]²⁰⁺ ([3^{Ir}]²⁰⁺)を合成した。
- 金銀硫化物クラスターは元の硫化物クラスターより高いエネルギーにシフトし強く光った。銀銅の場合は発光強度が弱まった。
- 錯体配位子を利用して安定な硫化銀クラスターの合成を達成し、混合金属化で発光物性を調整した。この研究はクラスター設計に重要なアイデアを与え、金属クラスター分野の発展に大きく貢献する。



クラスターの結晶構造

励起と発光スペクトル

最近の業績

[1] "Structurally Precise Silver Sulfide Nanoclusters Protected by Rhodium(III) Octahedra with Aminothiolates", Ueda, M.; Goo Z. L.; Minami, K.; Yoshinari, N.; Konno, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14673-14678.

[2] "Heterometallation of photoluminescent silver(I) sulfide nanoclusters protected by octahedral iridium (III) thiolates", Goo Z. L.; Minami, K.; Yoshinari, N.; Konno, T. *Chem. Asian. J.* **2021**, *16*, 2641-2647.

■ 特別研究員(DC2) (令和3年) .