

炭素の配位特性を利用した発光性二核金(I)錯体の合成

日大生産工 (院) ○鶴井 翔大

日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

発光とは、ある化合物が外部からエネルギーを受け取り、受け取ったエネルギーを放出する際に起こる現象と知られている。これまで、様々な発光色を示す化合物の合成が行われ、その中の一つに発光性金錯体が知られている。この金錯体では、金原子同士がファンデルワールス半径の和 (3.50 Å) よりも金原子同士の距離が近づくことによる金原子間相互作用が発光に寄与している。この相互作用による発光は、配位子や温度、溶媒などによって変化し、エネルギー的に高い発光を示すため、様々な研究が行われている。

0 価炭素化学種カルボンは、中心炭素上に 2 組の配位子 (L) と 2 組の非共有電子対 (LP) を持つ化合物である (Figure 1; left)¹⁻³⁾。

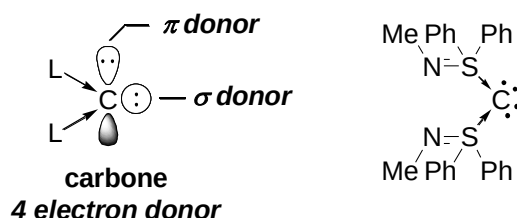
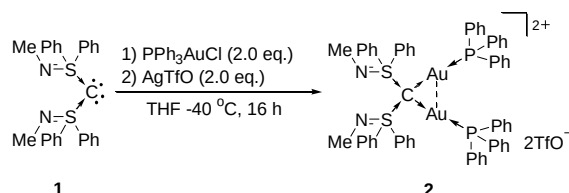


Figure 1

当研究室で合成した硫黄配位子により安定化されたカルボン **1** は、2 核金錯体 **2** の合成から、中心炭素の 4 電子供与性を明らかにしている (Scheme 1)⁴⁾。 **2** の構造を X 線構造解析で明らかにしたところ、金原子間の距離が 2.967 Å であり、金原子間での相互作用の存在が示唆されている。



Scheme 1

今回、発光性金(I)錯体に用いられている N-複素環状カルベンとジェミナル 2 金化が可能である炭素を組み合わせた 2 核金錯体 **3** を合成し、その発光特性について調べたところ、金原子間相互作用に起因する青色発光を示すことが分かったので報告する。

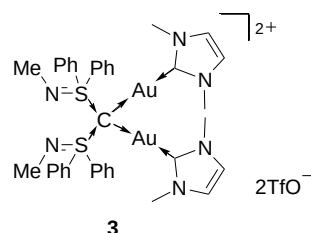
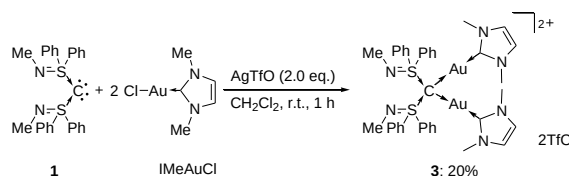


Figure 2

2. 結果と考察

錯体 **3** は、**1** とカルベン金(I)錯体 (IMeAuCl) をトリフルオロメタンスルホン酸銀 (AgTfO) 存在下で反応させることにより合成した (Scheme 2)。錯体 **3** の分子構造は X 線構造解析により明らかにした。



Scheme 2

Synthesis of Luminescent Dinuclear Gold(I) Complex Based on the Characteristics of Carbene

Shota TSURUI and Takayoshi FUJII

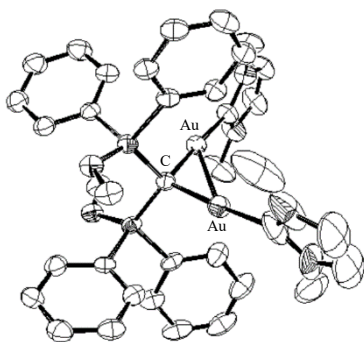


Figure 3 ORTEP drawing of **3** (50% probability thermal ellipsoids omitted hydrogens and TfO anions).

錯体 **3** の金原子間の距離は、3.419 Å とファンデルワールス半径の和 (3.50 Å) よりも短くなっていることから、金原子間相互作用していることが分かった。金原子間相互作用による発光特性の発現について調査したところ、室温固体状態において青色発光 (422 nm) を示すことが分かった (Figure 4, Table 1)。

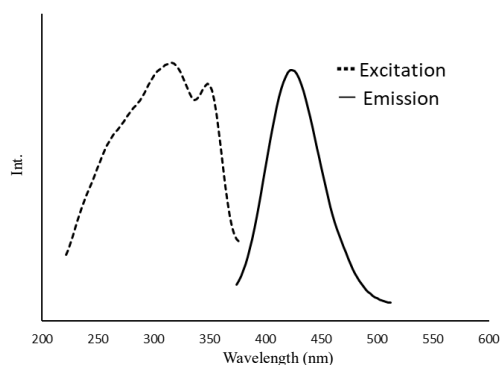


Figure 4

Table 1. The maximum wavelength of excitation and emission spectra of **3**

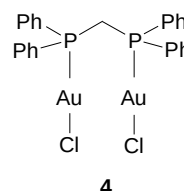
Excitation $\lambda_{\max}$ [nm]	Excitation $\lambda_{\max}$ [nm]	Stokes shift [nm]
315	422	107

3. まとめ

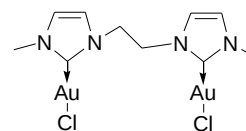
錯体 **3** の合成に成功し、X 線構造解析により分子構造を明らかにした。その結果、金原子間相互作用の存在が示唆された。また、金原子間相互作用に起因する発光を示すことが示唆された。これは、炭素の 4 電子供与性により発光特性を示した初めての合成例である。

4. 今後の展開

本研究により、炭素を配位子とした発光性金錯体の合成と単離に成功した。今後は、化合物 **4** やカルベンの窒素部位を架橋した化合物 **5** などと反応させ、同様な発光性二核金(I)錯体の合成を行う (Figure 5)。



4



5

Figure 5

5. 参考文献

- 1) T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 9569 (2014).
- 2) T. Morosaki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **21**, 15405 (2015).
- 3) T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **35**, 2715 (2016).
- 4) T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase, and T. Fujii, *Chem. Eur. J.*, **23**, 8694 (2017).