N-ヘテロ環状カルベンとイミノスルファンに安定化されたカルボンを有する 単,二核金(I)錯体の合成と構造

> 日大生産工(院) 〇鶴井 翔大 日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

2 つの硫黄に安定化されたカルボジスルフ アン C(SPh₂(NMe))₂ (1) は, ビスイリド, また は、0価炭素化学種とみなすことができる1)。1 の中心炭素は, NBO 計算によって HOMO, HOMO-1 の 2 つの非共有電子対を持ち, その 非共有電子対は負の超共役により安定化して いる。配位子 (L) が中性のドナー分子の CL2 のような化合物は、カルボンと呼ばれ、特に、 カルボジホスホランC(PPh₃)₂は、ヘテロ原子に より安定化されたカルボンの分野を発展させ たが,空気中で不安定であった 2)。対照的に, カルボン1は、熱や水に安定であるが、イミノ スルファン部分が炭素との n-σ*相互作用によ り中心炭素が安定化しているため、C(PPh3)2よ りも反応性が低くなっている」。熱や空気に安 定なカルボンは, 触媒や材料の応用に必要と されることが期待されていることから、当研 究室では、イミノスルファンとスルファン、セ レナン,ホスファンに安定化されたカルボン CL¹2, CL¹L²の合成,構造,反応性について調査 を行ってきた1,3)。さらに、中心炭素原子の4電 子供与能を明らかにするために、それらカル ボンの C-二核銀, 二核金, プロトン-金錯体の 合成に成功し、単結晶 X 線構造解析によって 構造を明らかにした 1,3,4)。

一方、N-ヘテロ環状カルベンは、炭素上に 1 つの非共有電子対と空のp軌道が存在し、強い σ-ドナー、弱い π-アクセプター特性を持つこ とが知られている。これら炭素塩基の重要な違 いは、カルボンは2つのルイス酸と結合するこ とがで、カルベンは、非共有電子対の数が1つ のため、1つのルイス酸のみと結合する。しか し、これらの炭素配位子は遷移金属に強力な 電子供与能を示すにもかかわらず、カルボン とカルベンが混合する金属錯体の報告はされ ていない。

最近, Tubaro や Accorsi らは, 二核金錯体 [Au₂(RIm-Y-ImR)₂]2PF₆の合成を行い, 発光を 示すことを報告した⁵⁾。特に, R=Me, Y=(CH₂)₃ の錯体は, 結晶または固体状態において青色 発光を示した。Lu や Che らは, 金原子間相互 作用による効率的な青色のりん光を示す [Au(NHC)₂][M(CN)₂]複塩を合成したことを報 告した⁹。本研究では, 1 と IMe を含む単, 二核 金錯体の合成と結晶構造を報告する。加えて, [Au₂1(IMe)₂]2TfO は, 分子内金原子間相互作用 により固体状態で発光を示すことを発見した ので報告する。

2. 結果と考察

 錯体 2 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 1)。錯体 2 の分子構造は X 線構造解析 により明らかにした。



Synthesis and structure of mono and dinuclear gold(I) complexes containing iminosulfanestabilized carbone and *N*-heterocyclic carbene

Shota TSURUI and Takayoshi FUJII

4-43



Figure 3 ORTEP drawing of **2** (50% probability thermal ellipsoids omitted hydrogens and TfO anions).

錯体3は,1と2当量のIMeAuClを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



Figure 4 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 5, Table 1)。



Figure 5

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

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

3. まとめ

錯体 2,3 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,錯体 3 は,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、カルボンの4 電子 供与性により発光特性を示した初めての例で ある。

4. 参考文献

T. Morosaki, R. Iijima, T. Suzuki, W. W. Wang,
 S. Nagase, T. Fujii, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 8694.
 R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Pets, G.
 Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 8038.
 T. Morosaki, T. Suzuki, W. W. Wang, S. Nagase,
 T. Fujii, *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 15405.

4) T. Morosaki, T. Suzuki, and T. Fujii, *Organometallics*, **2016**, 35, 2715.

5) M. Baron, C.Tubaro, A. Biffis, M. Basato, C. Graiff. A. Poater, L. Cavallo, N. Armaroli, G. Accorsi, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 1778.

6) Y. Chen, G. Cheng, K. Li, D. P. Shelar, W. Lu, C.-M. Che, *Chem. Sci.* 2014, 5, 1348