

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05424

研究課題名(和文)カルボン-カルベン2核金(I)錯体の合成と発光特性の開拓

研究課題名(英文)Syntheses of carbene-carbene binuclear gold (I) complexes and their development of luminescence property

研究代表者

藤井 孝宜 (FUJII, Takayoshi)

日本大学・生産工学部・教授

研究者番号：00283060

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、新しい炭素配位子として期待されるカルボン(0価2配位炭素化合物)と呼ばれる化合物群に着目し、カルボン炭素の2つのローンペア(LP)を活用した種々の多核金(I)錯体の合成を行い、金原子間相互作用による発光性金属錯体を創製することを目的とする。具体的には、当研究室で合成に成功した硫黄原子に安定化されたカルボン配位子とN-複素環カルベン(NHC)配位子を組み合わせた2核金(I)錯体を合成し、発光特性のスクリーニングを行った。種々検討した結果、ビスイミノスルファンカーボン(0)の中心炭素にNHC金(I)イオンが配位した2核金(I)錯体において、青色に発光することが確認出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の学術的意義や社会的意義は、多くの研究者に注目されている金原子間相互作用による光物性に関する研究領域において、これまで実証例がないカルボンの特性を活かし、発光性の多核金(I)錯体を合成に成功したことである。本研究で得られた成果は、カルボン配位子の応用範囲を広げるだけでなく、特定の金属相互作用を有する発光性クラスターの設計に関する研究にも波及すると予想される。

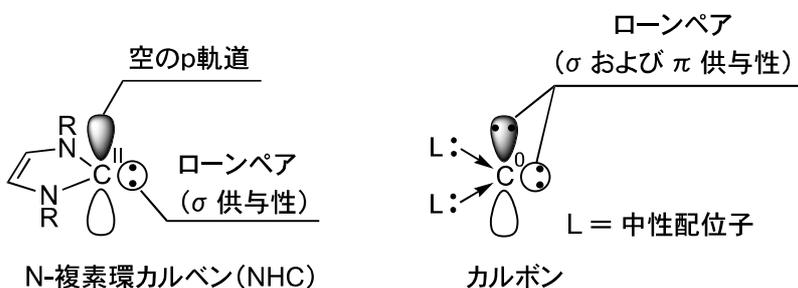
研究成果の概要(英文)：In this study, we focus on a group of compounds called carbones (divalent carbon(0) compounds), which are expected to be new carbon ligands, and synthesize various polynuclear gold(I) complexes utilizing two lone pairs (LPs) of electrons at the central carbon atom to create luminescent metal complexes through the intramolecular gold(I)-gold(I) interactions. Specifically, we synthesized a dinuclear Au(I) complex combining a carbon ligands stabilized by a sulfur atom, which are successfully synthesized in our laboratory, and an N-heterocyclic carbene (NHC) ligands and screened their luminescent properties. As a result of various investigations, it was confirmed that the dinuclear gold(I) complex with NHC gold(I) ions coordinated to the central carbon of bisiminosulfanecarbon(0) emits blue light.

研究分野：有機元素化学

キーワード：カルボン カルベン 金錯体 発光特性 金原子間相互作用

1. 研究開始当初の背景

金属配位子は、医農薬などを効率的に合成する遷移金属触媒の補助配位子として、また、有機EL材料などの機能性材料に用いられる金属錯体として幅広い分野で活用されており、我々の生活を豊かにする製品へと展開されている。このことから、新規な電子構造や配位形態を有する配位子の登場は、そのまま新機能の発現につながり、新しい可能性を提供することができる。これまで金属配位子は、窒素やリン原子を中心とする配位子が数多く用いられてきた。しかし、1991年に Arduengo らの N-複素環カルベン (NHC) の単離とその分子構造が解析されて以来、これまでにほとんど注目されなかった炭素配位子に興味もたれ、NHC は数多くの研究グループによる研究成果によって、均一系触媒から、配位高分子材料、光学性材料、液晶、薬材まで、多くの異なる分野にわたって多数の用途がもたらされるようになり、最近の化学研究の最大の成功事例の一つとして挙げられている。一方、本研究課題で用いるカルボンは、0価2配位炭素上におよび性のローンペア (LP) を持つ非常に珍しい化合物であり、NHC に匹敵する新しい炭素配位子として最近注目されている化合物群である。カルボンに注目したポイントは、NHC の中心炭素が1つの LP と1つの空の p 軌道を持つことに対して、カルボンが2つの LP を有することで、2つのルイス酸と結合することが可能であることから、NHC では達成できない2核金属錯体を合成することができることである。最近、多核金(I)錯体は、金原子間相互作用による興味深い光物理的性質のために急速に関心が高まっている。本研究課題では、硫黄配位子に安定化されたカルボンを用い、0価2配位炭素配位子の特性を活用して、多彩な用途に応用することで、炭素配位子のパラダイムシフトを目指している。今回の研究課題では、カルボンを配位子とする金属錯体として、これまで応用例がない発光性金属錯体に着目した。



2. 研究の目的

本研究は、N-複素環カルベン (NHC, 2価2配位炭素化合物) と異なる新しい炭素配位子として期待されるカルボン (0価2配位炭素化合物) と呼ばれる化合物群に着目し、カルボン炭素の2つのローンペア (LP) を活用した種々の多核金(I)錯体の合成を行い、金原子間相互作用による発光性金属錯体を創製することを目的としている。NHC は、発光性多核金(I)錯体の補助配位子として有用であるが、LP が1つのみであり、金原子間相互作用を有効に発現させるには、構造上の制限があった。一方、カルボン炭素は、2つの金(I)イオンを配位できることから、金原子間の接触が促進され、適切な配位子と組み合わせることで、顕著な発光特性が出現することが考えられる。この研究成果は、カルボン金属錯体としての新たな用途を開拓するものとなる。

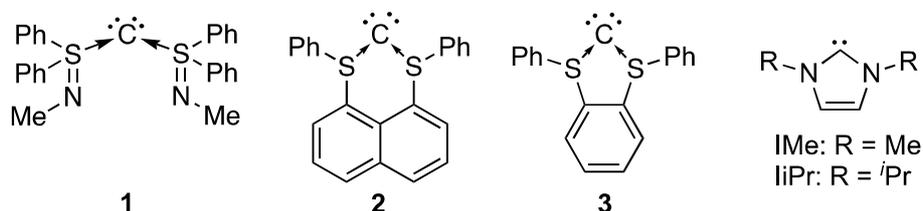
3. 研究の方法

本計画では、申請者が主に研究対象としている (1) 硫黄配位子に安定化されたカルボンの合成と、(2) 得られたカルボンと合成既知の N-複素環カルベン (NHC) による2核金(I)錯体の合成及び、(3) 得られた2核金(I)錯体の発光特性について調査した。

4. 研究成果

本研究で用いた硫黄に安定化されたカルボン及び、N-複素環カルベン (NHC) を図1に示した。

図1

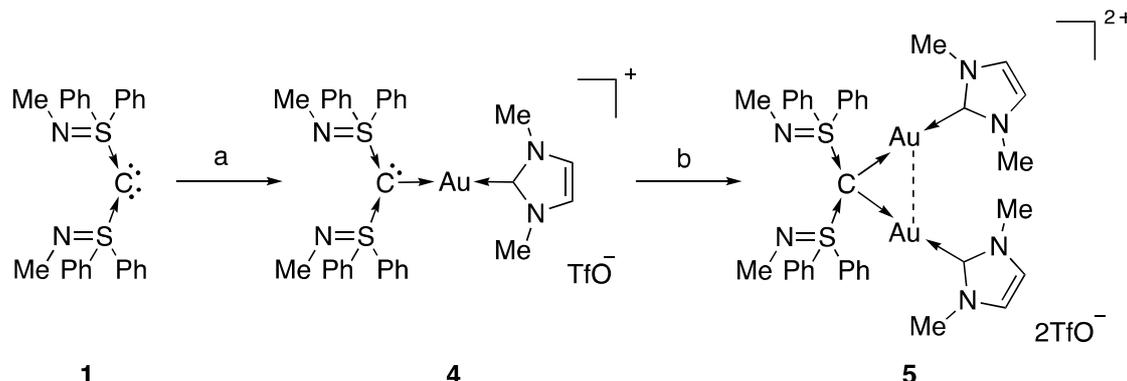


(1) カルボン 1—3 の合成

カルボン 1 は、我々が既に見出した方法で合成した (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2576, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 8694)。カルボン 2 と 3 については、1,8-ビス(フェニルチオ)ナフタレン (BPTN) 及び、1,2-ビス(フェニルチオ)ベンゼン (BPTB) のメチレン化 (*XSAO*, **2021**, *37*, 21) により、

$2\cdot(\text{HTfO})_2$ と $3\cdot(\text{HTfO})_2$ を合成した。カルボン 2 の合成については、 $2\cdot(\text{HTfO})_2$ を炭酸カリウムで処理することで得られた $2\cdot(\text{HTfO})$ とカリウムヘキサメチルジシラジド(KHMDS)とを低温下で試みたところ、 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ の $^1\text{H-NMR}$ においてカルボン 2 は観測出来たが、室温まで昇温したところ分解反応が進行し、BPTN がほぼ定量的に得られた。カルボン 3 の合成については、 $3\cdot(\text{HTfO})_2$ と炭酸カリウムとの反応の段階で分解反応が進行し、カルボン 3 を観測することが出来なかった。これらの結果、カルボン 2 と 3 を用いた 2 核金(I)錯体の合成は、カルボン前駆体を用いて行うこととした。

(2) カルボン-カルベン金(I)錯体の合成



式1 a) $[\text{Au}(\text{IMe})\text{Cl}]$ (1 equiv), CH_2Cl_2 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$ to r.t., 2 h, then AgTfO (1 equiv.); **4** (66%);

b) $[\text{Au}(\text{IMe})\text{Cl}]$ (2 equiv), CH_2Cl_2 , $-20\text{ }^\circ\text{C}$ to r.t., 2 h, then AgTfO (2 equiv.); **5** (43%).

カルボン 1 を用いたカルボン-カルベン金(I)錯体 4 と 5 の合成は、式 1 に示す方法で行った。更に、金(I)錯体 4 と 5 の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした(図 2)。錯体 4 は、配位子 1 と IMe で金(I)イオンを架橋した単核陽イオンであった。カルボン炭素($\text{C}_{\text{carbone}}$)とカルベン炭素($\text{C}_{\text{carbene}}$)と金と結合長は、それぞれ $2.051(3)$ と $1.9973(3)\text{ \AA}$ であり、 $\text{C}_{\text{carbene}}-\text{Au}$ 結合の方が幾分か短くなっていた。また、 $\text{C}_{\text{carbene}}-\text{Au}-\text{C}_{\text{carbone}}$ 結合角は、 $177.45(13)^\circ$ とほぼ直線に近い構造であった。錯体 5 は、二核構造であり、2 つの金(I)中心が直線的に二配位していた。 $\text{C}_{\text{carbone}}-\text{Au}-\text{C}_{\text{carbene}}$ 結合角は直線性に近く ($176.0(2)$, $176.4(3)^\circ$)、 $\text{C}_{\text{carbene}}-\text{Au}$ 結合長 ($1.984(8)$, $2.031(7)\text{ \AA}$) は 錯体 4 の対応する結合長に匹敵していた。一方、 $\text{C}_{\text{carbone}}-\text{Au}$ 結合長 ($2.084(6)$, $2.110(6)\text{ \AA}$) は、4 の対応する距離より若干長くなっていた。また、分子内 $\text{Au}\cdots\text{Au}$ 距離 (3.419 \AA) が比較的短いことから、親油性相互作用の存在が示唆された(親油性相互作用の $\text{Au}\cdots\text{Au}$ 距離の範囲 $2.85\sim 3.50\text{ \AA}$)。

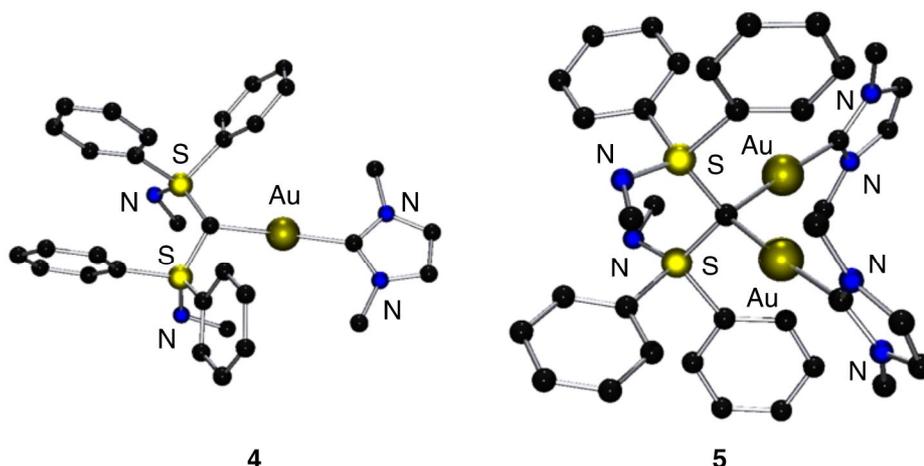


図 2 Molecular structures of **4** and **5**. Hydrogen atoms and TfO^- anions are omitted for clarity.

カルボン 2 と 3 を用いたカルベン 2 核金(I)錯体の合成は、 $2\cdot(\text{HTfO})$ 及び $3\cdot(\text{HTfO})_2$ と塩化 NHC 金(I)錯体とをトリエチルアミン存在下で行った。2 核金(I)錯体の生成は、 $^1\text{H NMR}$ で確認できたが、再結晶での精製時に不均化反応が進行し、対応するスルフィドとカルベン-カルベン金(I)錯体が生成することが分かった。しかし、再結晶を懸命に繰り返すことにより、 $[\text{Au}_2(\text{liPr})]2\text{TfO}$ 錯体の単離に成功し、その構造を単結晶 X 線構造により明らかにした。

(3) 2核金(I)錯体の発光特性

2核金(I)錯体 **5** の発光特性を調べた。錯体 **5** は、室温の固体状態で $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$ の青色発光結合を示した(図3)。単核金(I)錯体 **4** が同条件下で非発光性であったことから、錯体 **5** の発光は分子内の $\text{Au}\cdots\text{Au}$ 相互作用と IMe のより強い σ 配位能に起因することが示唆された。一方、 $[\text{Au}_2(\text{TiPr})]2\text{TfO}$ は、固体状態で非発光性であった。

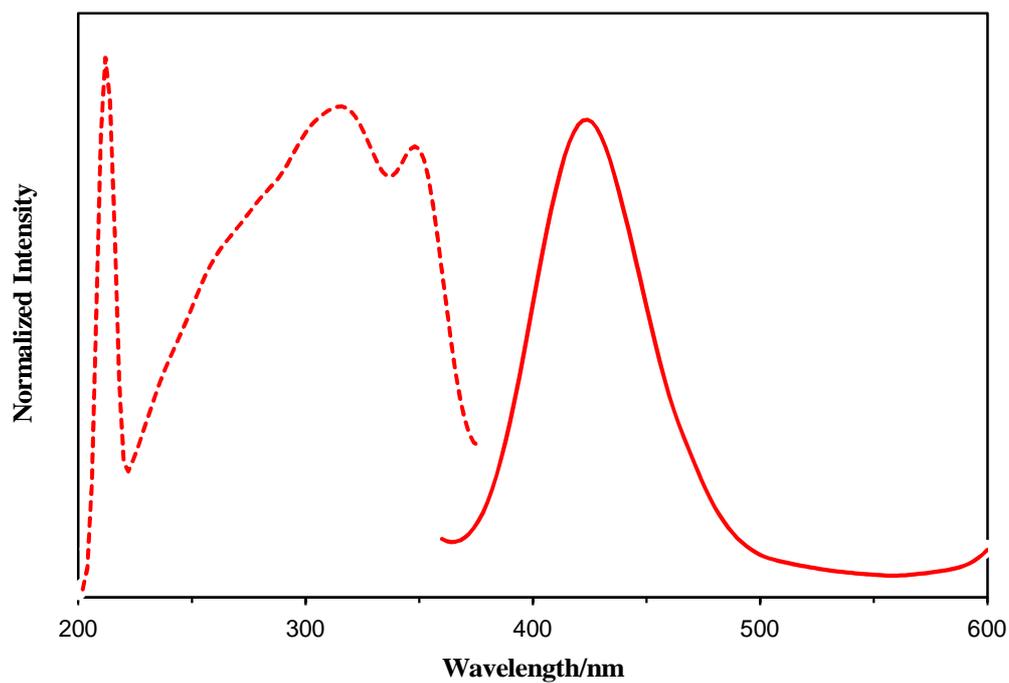


図3 Emission (solid line) and excitation (broken line) spectra of **5** in the solid state at room temperature.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takayoshi FUJII, Megumi Kuribayashi, and Kanji KUBO	4. 巻 37
2. 論文標題 Crystal Structure of 1,3-Diphenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d][1,3]dithiole-1,3-dinium Bis(tetrafluoroborate) Acetonitrile Solvate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 X-ray Structure Analysis Online	6. 最初と最後の頁 21-23
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/xraystruct.37.21	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 埋田務旦・藤井孝宜
2. 発表標題 [Au{C(Ph ₂ SNMe) ₂ }LiPr] ⁺ の合成と反応性
3. 学会等名 第48回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 雨ヶ崎翔・坂拓省・藤井孝宜
2. 発表標題 新規非対称カルボジスルファン: Ph ₂ (HN=)S C ₀ S(=NTs)Ph ₂ の合成と構造
3. 学会等名 第47回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗林恵・藤井孝宜
2. 発表標題 5員環カルボンをC1源とした6核金クラスターの合成
3. 学会等名 第46回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------