# カルコゲン-ホウ素結合を有するシッフ塩基錯体の合成と光学特性

日大生産工(院) 〇田中 虎南 日大生産工 池下 雅広・津野 孝

#### 1. 緒言

同族元素は同じ結合次数をとるものが多く、 特にカルコゲンは、資源埋蔵量から元素戦略上、 重要な元素である。構造的に類似した分子は構 成している元素の結合長、結合角、および二面 角の差異によって、物理および化学的特性が著 しく異なる。カルコゲンはこのような特性を生 み出す都合がよい元素である。Adrianaらは N→B-E (E = O, S)結合を有した6員環錯体の単 結晶X線構造解析に基づいて、カルコゲンが異 なっていてもN→B配位結合に差異はないと報 告した<sup>1)</sup>。Chujoらは、芳香環の架橋部位にカル コゲンを導入したboron pyridinoiminate錯体を 合成し、カルコゲン元素の種類に対する発光特 性について検討し、硫黄原子の導入は、芳香環 の共役構造に歪みを与え、重原子を導入したの にも関わらず、発光波長が酸素を導入した boron pyridinoiminate錯体よりも短くなること を報告している<sup>2)</sup>。我々の研究グループは、 Schiff塩基配位子を用いて構築されるN→B-O 結合を伴ったホウ素錯体の発光特性について 検討している<sup>3)</sup>。本研究ではN→B-S結合を伴っ たホウ素錯体を合成し、単結晶X線構造解析か らカルコゲンが錯体の構造に与える影響につ いて調査した。

2. 実験



Scheme 1. Synthesis of 1 and 2.

Et<sub>3</sub>N存在下カルコゲンを含むSchiff塩基配位 子とBF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>OをDCE溶媒中で加熱還流させる ことでホウ素錯体(1a-c, 2a-c)を得た(Scheme 1)。 1a-c, 2a-cは、IR, NMR, MSより同定し、1a, (S)-1c, 2a, (S)-2cは、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液に、hexaneまたはエ タノールを貧溶媒として添加し、単結晶を晶析 させ、単結晶X線結晶構造解析を行った。1a-c, 2a-cのCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>希薄溶液に対し紫外可視吸収ス ペクトルと発光スペクトルを測定した。固体と して得られた1a-c, 2a, cは、固体状態の発光スペ クトルを測定した。**1a-c**, **2a-c**の理論的解析を、 Gaussian16を用いたDFT計算によって行った。

#### 3. 結果および考察



**Fig. 1**. ORTEP drawings of **1a**, (*S*)-**1c**, **2a**, and (*S*)-**2c**.

1a は、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOH、2a は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane か ら単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析より、 1a、2a 双方とも単斜晶系、空間群 P21/c を取る ことが明らかにされ、N→B(F2)-E のホウ素は 四面体型の配位構造をとっていた(Fig. 1, upper part)。1aの C-O-B、N→B-O 結合角は、それぞ れ 122°, 110°であり、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O)C=Nの共平面に 対してホウ素原子は0.357Åずれていた。一方、 **2a** は硫黄原子の導入により、C-S および S-B 結 合長が構造的に対応する 1aの C-O および O-B 結合長より延伸し、C-S-B、N→B-S 結合角は、 それぞれ 102°, 111° となり、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(S)C=Nの共 平面に対して硫黄原子が 0.552 Å ずれていた。 DFT 計算から求めた、1a と 2a の最適化構造 は、X線構造解析から求めた結合長、結合角の 結果を支持した。光学活性ホウ素錯体(S)-1c, (S)-2c についても単結晶が得られ(Fig. 1, lower part)、単結晶 X 線構造解析より、結合長、結合

Synthesis and optical properties of Schiff base complexes with chalcogen-boron bonds

## Konan TANAKA, Masahiro IKESHITA and Takashi TSUNO

角については、**1a**, **2a** と同様の傾向が認められた。しかし、(*S*)-**1c** のホウ素原子は、 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(O)C=Nの共平面上に存在していた。



**Fig. 2.** Spectroscopic properties of **1a-c** and **2a-c** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (2.0  $\times$  10<sup>-4</sup> M): a) UV/vis absorption spectra, b) photographs of luminescence, c) Emission spectra.

**1a-c**, **2a-c** の CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 希薄溶液における、 UV/Vis、発光スペクトル、および発光の写真を Fig. 2 に示す。硫黄を導入した **2a-c** の UV/Vis 吸収は、構造的に対応する **1a-c** の吸収より、 長波長領域に極大吸収を示した(Fig. **2a**)。この 波長のシフトは DFT 計算からも支持された (Fig. **3**)。**2a-c** は、構造的に対応する **1a-c** より も長波長領域に発光を示したが(Fig. **2c**)、**2a-c** の蛍光の量子収率は、**2a** で $\phi$ =0.01、**2b,c** では 検出限界以下であった。

1c および 2c はキラル中心を有するため、CD を測定したところ、1c では 270--380 nm に、2c では 330-430 nm にコットン効果を示した(Fig. 4)。



**Fig. 3.** Molecular orbitals (overhead views) and eigenvalues [eV] for the frontier orbitals of **1a-c** and **2a-c** estimated from DFT calculations (B3LYP/6-31+G(d,p)) on the basis of the optimized geometries in the ground states.



**Fig. 4.** CD spectra of (S)/(R)-1c and (S)/(R)-2c in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.0×10<sup>-4</sup> M) at 298K.

### 4. 結言

本研究では、カルコゲン原子を含むSchiff塩 基配位子とBF3:Et2Oを反応させることで、1a-c および2a-cの合成に成功した。単結晶X線構造 解析から硫黄の導入は、N→B-Sを含む6員環に 歪みを与え、C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(S)C=Nの共平面から硫黄原 子がずれることが明らかとなった。一方、発光 特性は熱失活が有利となり、常温で僅かな発光 量子収率となることが明らかとなった。

参考文献

- 1) Esparza-Ruiz, A.; Peña-Hueso, A.; Nöth, H.; Flores-Parra, A.; Contreras, R. J. Organomet. *Chem.* **2009**, *694*, 3814.
- 2) Yamaguchi, M.; anaka, K.; Chujo, Y. *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1342.
- Ikeshita, M.; Suzuki, T.; Matsudaira, K.; Kitahara, M.; Imai, Y.; Tsuno, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 15502; Ikeshita, M.; He, H.; Kitahara, M.; Imai, Y.; Tsuno, T. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 34790.