チアゾール環をコアとする含窒素二座配位子とそのホウ素錯体の 合成と性状の解明

(岐阜大工) 〇松岡 紀代乃・KhurniaKrisna Puji Pamungkas・村井 利昭 Synthesis and elucidation of properties of nitrogen-containing bidentate ligands having a thiazole ring as a core structure and their complexes (Faculty of Engineering, Gifu University) 〇Kiyiono Matsuoka, KhurniaKrisna Puji Pamungkas, Toshiaki Murai

The dipyrrine ligands are not luminescent, but the BODIPY in which the boron atom is incorporated, is focused as compounds that exhibit fluorescence emission. Furthermore, N,O-coordinated boron dyes have been reported and showed the fluorescence emission around 440 nm. ¹⁾ On the other hand, nitrogen-containing bidentate ligands have a six-membered ring and are expected to show high stability when the protons on the nitrogen are replaced by various metals or main group elements. We designed 1,5-bidentate ligands through the thiazole ring. The thiazole ring is an electron-accepting moiety, so we expect to see long-wavelength absorption and emission by LUMO decreasing. In the beginning, we synthesized nitrogen-containing bidentate ligands having various aryl groups at the 2-position and on an amino group at the 5-position, and their boron complex (Formula 1). Optical properties of the resulting boron complexes will also be presented.

Keywords: Thiazole; Fluorescence; Boron Complex

ジピリン配位子は非発光性だが、ホウ素原子を組み込んだ BODIPY は蛍光発光を示す化合物として注目されている。さらに最近では、N,O-配位型のホウ素色素が報告され、440 nm 付近での蛍光発光が観測されている¹)。一方、含窒素 1,5-二座配位子は、窒素上のプロトンを様々な金属や典型元素に置き換えると六員環構造を持ち、高い安定性を示すことが予想される。そこで我々は、チアゾール環を介した 1,5-二座配位子を設計した。チアゾール環は電子受容性部位であることから、LUMO の低下とそれに伴う長波長吸収・発光を期待している。まず始めにチアゾール環の 2 位と 5 位アミノ基上に様々なアリール基を導入した新しいタイプの含窒素二座配位子を合成し、それを用いたホウ素錯体も導いた(式 1)。また、合成したホウ素錯体の光物性の詳細についても述べる。

$$F \xrightarrow{S} \xrightarrow{Br} F \xrightarrow{R} F \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} \xrightarrow{R} F$$

1) Potopnyk, M. A.; Volyniuk, D.; Luboradzki, R.; Ceborska, M. Hladka, I.; Danyliv, Y.; Grazulevicius, J. V. J. Org. Chem. **2020**, 85, 6060.