プニクトゲンで架橋されたジフェニルスルホキシイミンの光学特性評価

(京工繊大院工芸)○水田 幸希・下地 陽稀・藤井 俊樹・井本 裕顕・中 建介 Optical characteristic properties of pnictogen-bridged diphenyl sulfoximines

(*Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology*) ○Koki Mizuta, Haruki Shimoji, Toshiki Fujii, Hiroaki Imoto, Kensuke Naka

In this study, we synthesized sulfoximine derivatives with phenyl or benzyl groups by introducing imine to attain stronger Lewis basicity (**Scheme 1**). All synthesized molecules have a boat-shaped structure, and only the derivatives with arsenic and benzyl group (**As-Bn**) produced stereoisomers with different atoms facing each other (**Figure 1**). In addition, we investigated the effects of the substituents or pnictogens on luminescence properties of the sulfoximines and their mechanism by using optical measurements and density functional theory calculations.

Keywords: pnictogen; sulfoximine; heterocycle; structural relaxation

光励起状態における大きな構造変化はストークスシフトの増大や単独分子からの多色発光を実現できることから、発光性分子の励起状態における分子設計は重要である。そのような分子設計の中でも、ヘテロ原子の特性を利用した発光性分子の開発が注目を集めている。最近、我々はプニクトゲン(Pn)で架橋されたジフェニルスルホンが、光励起状態で分子内プニクトゲン結合の形成による大きな構造緩和を示すことを報告した10。本研究では、より強いルイス塩基であるイミンを導入し、置換基(R)にフェニル(Ph)基とベンジル(Bn)基を有するスルホキシイミン誘導体(Pn-R)を新たに合成した(Scheme 1)。合成された分子は全て舟形構造をとり、ヒ素とBn基を有する誘導体(As-Bn)のみ向かい合う原子が異なる立体異性体が生成した(Figure 1)。さらに各種光学測定と密度汎関数理論計算に基づき、置換基またはプニクトゲン種がもたらす発光への影響とそれらのメカニズムを調査した。

NR
$$\frac{n\text{-BuLi (2.1 eq.)}}{\text{THF}}$$

$$\frac{\text{PhPnX}_2 (1.1 eq)}{\text{-78 °C, to r.t.}}$$

$$\frac{\text{PhPnX}_2 (1.1 eq)}{\text{-78 °C, to r.t.}}$$

$$\frac{\text{PhPnX}_2 (1.1 eq)}{\text{-78 °C, to r.t.}}$$

$$\frac{\text{PhPn}}{\text{Pn}}$$

$$\frac{\text{Ph}}{\text{Pn}}$$

$$\frac{\text{Pn}}{\text{Pn}}$$

Scheme 1. Syntheses of sulfoximine derivatives (Pn-R)



Figure 1. Stereoisomers of As-Bn

1) T. Fujii, T. Kusukawa, H. Imoto, K. Naka, Chem. Eur. J. 2022, e202202572