含窒素複素芳香環をセレンで架橋した多座配位子の合成と錯化の 検討

(中部大工) ○菅沼 諒哉・平川 雅・饒村 修

Synthesis and Complexation of Multidentate Ligands with Selenium-bridged Nitrogencontaining Heteroaromatic Rings (*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University*)

ORyoya Suganuma, Miyabi Hirakawa, Osamu Niyomura

We have previously reported that selenium compounds with imidazopyridine moiety form bidentate coordination complexes I and that the emission intensity and emission wavelength differ significantly depending on the metal. In this study, we investigated the synthesis and complexation of novel selenoethers with nitrogen-containing heteroaromatic rings such as pyrimidines having multiple nitrogen atoms as metal coordination sites and compared their physical properties. The selenoethers 3 (50%) and 4 (71%) were synthesized from 1 and 2 (X=H), Complex 5 obtained from 3 and zinc chloride was predicted from NMR to be a bidentate coordination type, but in the case of ligand 4, a tridentate binuclear complex 6 may be formed. In the UV-Vis spectrum of zinc complex 6, a maximum absorption wavelength was observed to be shifted by 24 nm compared to ligand 4.

Keywords: Nitrogen-containing Heteroaromatic Rings; Imidazo[1,5-a]pyridine; Selenoether; Complex; Absorption Spectrum

当研究室ではこれまでにイミダゾピリジン骨格を有するセレン化合物が二座配位錯体 I を形成し、金属に配位することで発光強度や発光波長が大きく変化することを報告してきた。本研究では金属配位部位となる窒素原子を複数有するピリミジンなどの含窒素複素芳香環を導入した新規セレノエーテルの合成とその錯化を検討し、NMR スペクトルや吸収スペクトルを測定することで構造や光物性を比較した。



具体的にはセレノラート 1 に対して 4,6-ジクロロピリミジン 2 (X=H) を 1 当量作用させることで、モノセラニル体 3 (50%) が、0.5 当量ではビスセラニル体 4 (71%) がそれぞれ主生成物として得られた。得られたセレノエーテルは亜鉛や銅などの金属塩との反応により錯化を検討した。3 と塩化亜鉛との反応で得られた 5 は NMR から二座配位形態と予測されたが、4 を塩化亜鉛と作用させて得られた 6 はピリミジン窒素が配位に関与した三座配位の二核錯体の構造が予想された。また UV-Vis スペクト

ルを測定したところ、亜鉛錯体6の極大吸収波長は配位子4と比較して24nmの長波長シフトが確認された。

$$Se_{Na} = \underbrace{\frac{ZnCl_2}{(X = CH_3)}}_{0.5 \text{ eq.}} \underbrace{\frac{ZnCl_2}{(X = CH_3)}}_{0.5 \text{ eq.}} \underbrace{\frac{ZnCl_2}{(X = CI)}}_{0.5 \text{ e$$