

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月19日(19.09.2013)

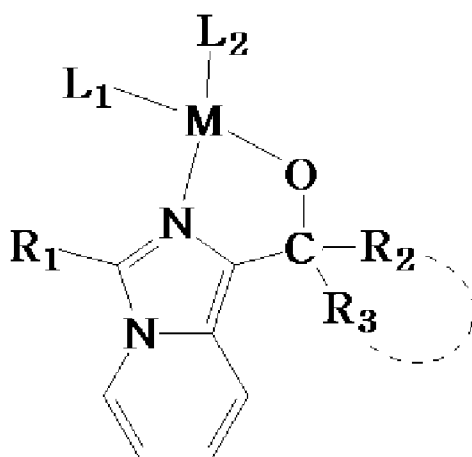


(10) 国際公開番号
WO 2013/136978 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 471/04 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07F 5/02 (2006.01) C07F 7/08 (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055040
- (22) 国際出願日: 2013年2月27日(27.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-059531 2012年3月16日(16.03.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人岐阜大学(GIFU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5011193 岐阜県岐阜市柳戸1番1 Gifu (JP).
- (72) 発明者: 村井 利昭(MURAI Toshiaki); 〒5011193 岐阜県岐阜市柳戸1番1 国立大学法人岐阜大学内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 神谷英昭(KAMIYA Hideaki); 〒5020803 岐阜県岐阜市上土居2丁目11-8 Gifu (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COMPLEX COMPOUND HAVING IMIDAZO[1,5-A]PYRIDINE DERIVATIVE AS LIGAND

(54) 発明の名称: イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を配位子とする錯化合物



(I)

(57) Abstract: The present invention relates to the following: a complex compound which has an imidazo[1,5-a]pyridine derivative, characterized in being represented by general formula (I), as the ligand; a method for synthesizing the same; and the use of the complex compound. The complex compound is obtained by a simplified production method from readily available starting materials.

(57) 要約: 本発明は一般式 (I) で表されることを特徴とするイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を配位子とする錯化合物および、その合成方法並びにその錯化合物の利用に係わるものである。この錯化合物は、入手容易な原料から、簡略化された製造方法により得られる。

WO 2013/136978 A1

明 細 書

発明の名称：

イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を配位子とする錯化合物

技術分野

[0001] 本発明は、イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を配位子とする錯化合物に関するものである。さらに、本発明は、該錯化合物の製造、および触媒あるいは蛍光発光材料としての錯化合物の利用に係わる。

背景技術

[0002] 二つの窒素原子を含むイミダゾピリジン誘導体は、種々の薬理活性を示し医薬品またはその中間体として使用されている。例えば、血小板凝集阻害作用、抗動脈硬化作用などを有する新規なイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体（特許文献1）、血栓症治療薬として有用なイミダゾピリジン誘導体（特許文献2）、慢性腎不全、再狭窄、アテローム性動脈硬化症などの予防、進行の遅延などに有効なイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体（特許文献3）、 $5HT_{2A}$ 受容体関連障害の予防または治療に有効なイミダゾ [1, 5-a] ピリジン又はイミダゾ [1, 5-a] ピペリジン誘導体（特許文献4）、抗癌剤として有用なDNA損傷チェックポイント活性化剤となりうるイミダゾ [1, 5-a] ピリジン骨格を有する化合物（特許文献5）や、その他の種々の医薬用組成物として提案（特許文献6、7、8、9、10、11）されている。

[0003] これらの文献には様々な誘導体が提案されており、この誘導体が有する医薬品としての可能性を十分に示唆している。一方、イミダゾピリジン誘導体が 10π 電子系複素環化合物であることから、他の用途として、イミダゾピリジン系化合物及びこれを含んだ有機膜を具備した有機発光素子（特許文献12）、燐光性と発光材料と組み合わせた有機エレクトロルミネッセンス素子（特許文献13）、イミダゾピリジン骨格を有する化合物を含む発光素子（特許文献14）など、他の用途へも積極的に利用されている。

[0004] このようにイミダゾピリジン誘導体が注目されているところ、この誘導体を配位子とした錯体を利用するという提案は極めて少ない。イミダゾピリジン誘導体そのものが医薬品として有望視されているために敢えてそれを配位子にという発想がなかったのか、或いは、錯体形成に必要な水酸基、アミノ基、カルボキシル基などをイミダゾピリジン誘導体に導入する簡易な合成法に課題や困難性があることが原因と思われる。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平7-112984号公報
特許文献2：特開2004-155774号公報
特許文献3：特表2006-508970号公報
特許文献4：特表2007-504220号公報
特許文献5：特開2008-105963号公報
特許文献6：特表2008-533111号公報
特許文献7：特表2009-521517号公報
特許文献8：特表2009-531391号公報
特許文献9：特表2010-503627号公報
特許文献10：特表2010-520869号公報
特許文献11：再表WO2005/016928号公報
特許文献12：特開2008-133277号公報
特許文献13：再表WO2004/066685号公報
特許文献14：特開2001-6877号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明はイミダゾピリジン誘導体を配位子とした新規な錯化合物および、その合成方法並びにその錯化合物の利用に係わるものであって、入手容易な原材料を用いて、簡略化された製造方法を提案し、得られる新規な錯化合物

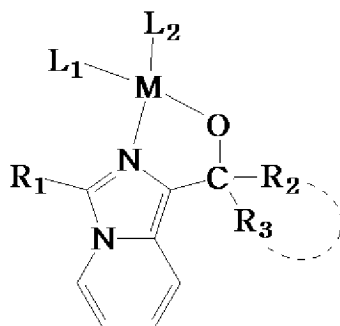
を各種の用途に展開することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決し、所期の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、本発明においてはチオアミドに、強塩基を作用させ次いでカルボニル化合物を加えて水酸基を有するチオアミドを得たのち、当該水酸基を保護した化合物をヨウ素、ピリジン存在下で脱硫環化反応して、水酸基を有するイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を得た。このイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を種々の金属塩等と反応させることにより、新規な錯化合物を得ることが可能となったのである。

[0008] すなわち、本発明は、一般式 (I) で表されることを特徴とするイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を配位子とする錯化合物に関する。

[0009] [化1]



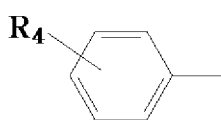
(I)

[0010] 式中、Mは、金属原子、遷移金属原子、半金属原子から選択される一種を示す。また、L₁、L₂は、同一または異なって、アルキル基、アリアル基（但し、各基はさらに、ハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。）、またはカルボニル、ハロゲンから選択される一種である。R₁は、炭素数3～12の分岐状または環状のアルキル基、単環または多環の1価の有機分子基から選択される基（但し、各基はさらに、ハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていて

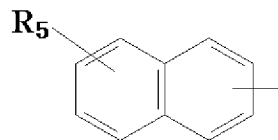
も良い。)である。R₂、R₃は、同一または異なって、水素(但し少なくとも一方は水素ではない)、炭素数1~12の直鎖状のアルキル基、炭素数3~12の分岐状または環状のアルキル基、単環または多環の1価の有機分子基から選択される基(但し、各基はさらに、ハロゲン、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。)、又はR₂およびR₃が結合する炭素原子と一緒になって5員ないし12員の環を形成した単環または多環の有機分子基(但し、各基はさらに、ハロゲン、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。)を示している。なお一般式(1)中のR₂およびR₃が結合する炭素原子のみを「C」で明示した。さらに、この錯化合物の合成方法については後述する。

[0011] 前記単環または多環の1価の有機分子基は、好ましくは次式で表される(i)~(iv)から選択されるいずれか一種の有機分子基である。

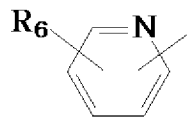
[0012] [化2]



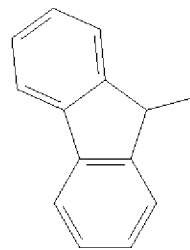
(i)



(ii)



(iii)

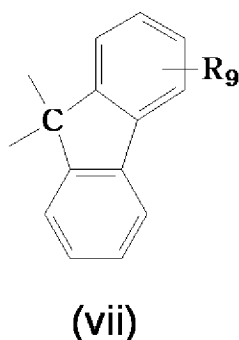
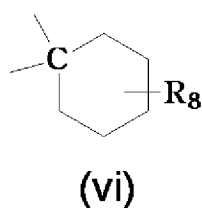
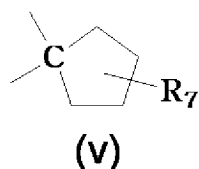


(iv)

[0013] また、前記R₂およびR₃が結合する炭素原子と一緒になって5員乃至12員の環を形成した単環または多環の有機分子基は、好ましくは次式で表される

(v) ~ (vii) から選択されるいずれか一種である。

[0014] [化3]



[0015] 前記各式中、 $R_4 \sim R_9$ は、同一または異なって、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基を示す。

[0016] 前記原子Mは、好ましくはB、Al、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、及びPtから選択される一種である。例えば、原子MをB（ホウ素）とした錯化合物の場合には、イミダゾ[1,5-a]ピリジン誘導体単体に比べて数倍の蛍光発光強度を有するものがある。また、Rh（ロジウム）の錯化合物はこれまでに全く知られていないところであるが、これはある種の化学反応において触媒活性が非常に高いことが認められるのである。

発明の効果

[0017] 本発明のイミダゾ[1,5-a]ピリジン誘導体を配位子とする錯化合物は、入手容易でかつ安価な原料から、複雑な合成経路を経ることなく簡易に製造することができる。従って、様々な置換基を有する誘導体の構造設計を通して、錯化合物の安定性や各種物性（触媒活性、光学特性など）を任意に

制御することができるのである。これは従来技術に比較して、種々の原料を選択可能な合成方法を採用していることが大きく貢献している。

[0018] なお、錯化合物とする前のイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を、医薬品、農薬等あるいはその中間体としても利用できるだけでなく、 10π 電子系複素環化合物であることから、新規な有機発光素子の開発など幅広い用途展開が期待される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1] 図1は本発明のホウ素錯体 (I-B-2) のX線構造解析の結果を示した図である。

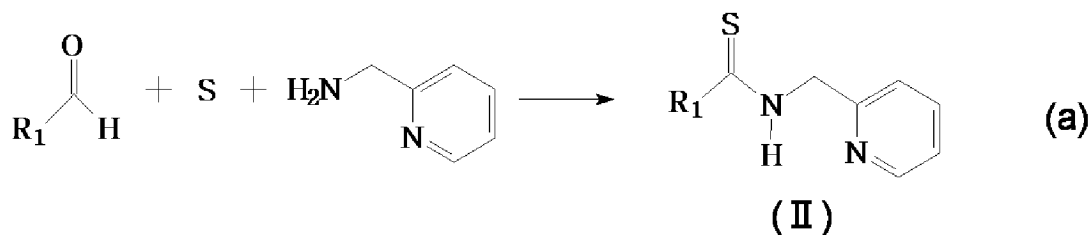
[図2] 図2は本発明のロジウム錯体 (I-Rh-2) のX線構造解析の結果を示した図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の錯化合物についてさらに詳細に説明する。

本発明は、チオアミドに、強塩基を作用させ次いでカルボニル化合物を加えて水酸基を有するチオアミドを合成することとなるが、水酸基を付加する前のチオアミド (II) の合成方法としては一例として以下の反応式 (a) を利用することができる。

[0021] [化4]



[0022] 式中の R_1 は、炭素数3~12の分岐状または環状のアルキル基、単環または多環の1価の有機分子基から選択される基を示し、前記各基はさらに、ハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。このような分岐状アルキル基としては、イソプロピル、イソブチル、*t*-ブチルなどが、また環状アルキル

基としてはシクロプロピル、シクロヘキシルなどが、また単環の有機分子基として、ベンジル、トルイル、キシリルなどのアリール基や、ピリジル、フリル、チエニルなどのヘテロ芳香族基が挙げられる。さらに多環の有機分子基としては、ナフチル基やアントラニル基などが挙げられる。これらは、強塩基との反応によりチオアミドジアニオンを形成する上で高収率であるために好ましい。

[0023] 前記反応式 (a) は、チオアミドの合成法として従来公知の方法である。この方法の特徴はいずれの原料も容易かつ安価に入手できること、反応系が単純であること、非常に高収率であること、そしてR₁に種々の置換基を選択することで、最終生成物であるイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体の設計が可能なことなどである。

[0024] この反応は、有機溶媒としてジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Nメチルピロリドン、トルエンなどを用いることができる。これらのうち、チオアミドを一旦精製して単離・保管などを行う場合には、反応系を水洗する過程で生成物を分離することが容易である観点から、ジメチルホルムアミドが好適である。

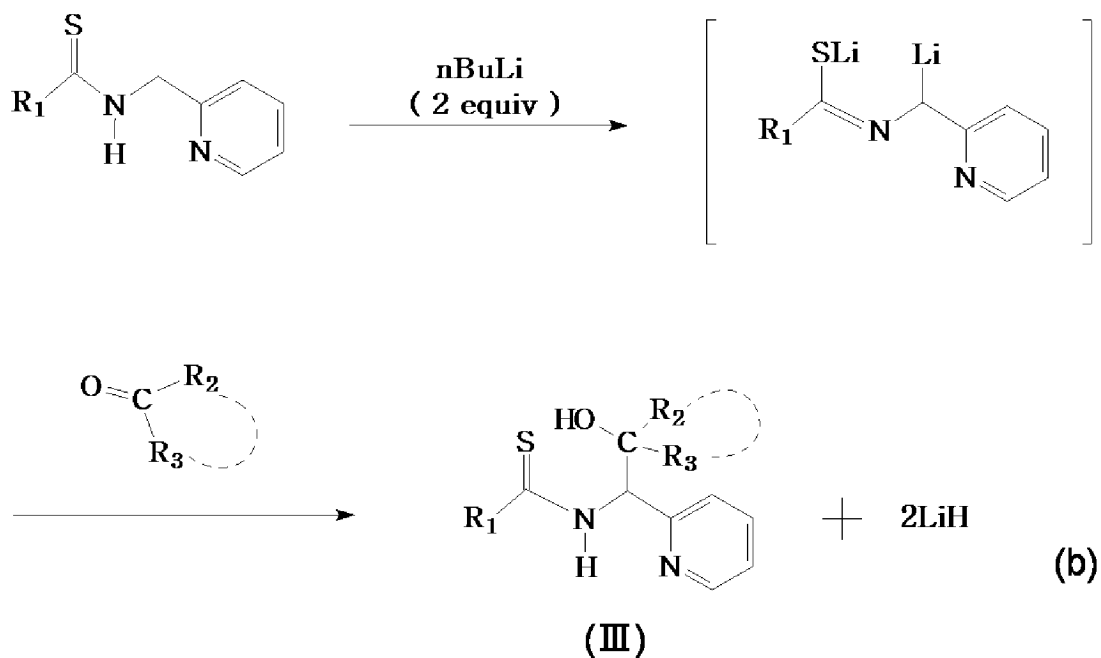
[0025] また、前記反応は、60～110℃、好ましくは80～90℃で行われる。前記温度よりも低い場合には、反応速度が低下して収率が低下する傾向があり、また、より高温である場合には、副反応が起こりやすく、精製に手間がかかるおそれがある。

[0026] チオアミドの合成は、アルデヒド基含有化合物：硫黄：2-(アミノメチル)ピリジン=1：1：1～1：1.2：1.2のモル比の範囲で行うことができる。この比率のうち最も好ましいのは、1：1.1：1.1であり、アルデヒド基含有化合物を完全に反応させ、チオアミドの精製を効率よく進めるためである。なお、この反応はWillgerodt-Kindler反応と呼ばれ、文献 (Brown, E. V. Synthesis 1975, 358) に詳説されている。

[0027] こうして得られるチオアミド (II) に、強塩基を作用させ次いでカルボニル化合物を加えて、N-チオアシル1, 2-アミノアルコール (III) を合成

する（反応式（b））。

[0028] [化5]



[0029] 前記反応のうち上段の反応はチオアミドジアニオンを生成させるものである。具体的には、文献 (Murai, T. et al., J. Org. Chem. 2005, 70, 8153) 等に開示されている反応である。この反応の開始における留意点は、脱水条件下、窒素またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行う必要があることである。強塩基と反応させて得られるチオアミドジアニオンは、水または酸素の存在により容易に分解するおそれがあり、安定に存在させて次の反応へと移行させるためである。なお、強塩基としては他に、リチウムジイソプロピルアミド、水素化ナトリウム、水素化カリウム、カリウム *t*-ブトキシド、水素化カルシウム、水酸化ナトリウム、ナトリウムアミドなどを用いることも可能であるが、反応性・価格・入手容易などの点で式 (b) に示すブチルリチウム (*n*BuLi) が好ましい。また、ブチルリチウムを使用すれば、反応後にブタンガスとして分離が容易であるという利点もある。

[0030] 前記反応には、溶媒としてテトラヒドロフランを用いている。他の溶媒としてトルエン、ジエチルエーテルなども用いることが可能であるが、前者は

わずかに副反応が進行するおそれがあり、後者は反応中間体が溶解せずに沈殿し反応収率が低下おそれがあるため、テトラヒドロフランが好適である。このときの反応温度は -78°C ～室温の範囲で実施することが可能であるが、副反応を抑えかつ効率を考慮して 0°C 前後が適当である。

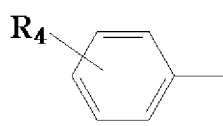
[0031] 反応させる各化合物の混合比率は、用いる化合物により一概には決せられないが、一般的にはチオアミド (II) に対して約2当量の $n\text{BuLi}$ を加え、ついで約1当量のカルボニル化合物を添加する。チオアミド (II) と $n\text{BuLi}$ とはモル比1:2の反応にてジアニオンを生成し、ほぼ100%の収率にて反応が進行する。また、生成したジアニオンも活性が高いためにカルボニル化合物とほぼ100%の反応が起こる。従って、それぞれの化合物のモル比は基本的にはチオアミド : $n\text{BuLi}$: カルボニル化合物 = 1 : 2 : 1である。

[0032] 前記カルボニル化合物の R_2 、 R_3 は、同一または異なって、水素（但し少なくとも一方は水素ではない）、炭素数1～12の直鎖状のアルキル基、炭素数3～12の分岐状または環状のアルキル基、単環または多環の1価の有機分子基から選択される基（但し、前記各基はさらに、ハロゲン、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い）、又は R_2 および R_3 が結合する炭素原子と一緒に5員ないし7員の環を形成した単環または多環の有機分子基（但し、各基はさらに、ハロゲン、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。）を示している。このときのカルボニル化合物の選択によって、前記 R_1 の選択と同様に、最終生成物であるイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体の設計が可能である。従って本発明の錯化合物の安定性や、触媒活性、光特性を制御することができるのである。

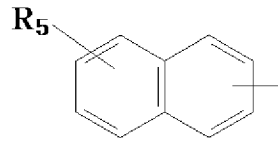
[0033] 前記単環または多環の1価の有機分子基は、好ましくは次式で表される (i) ~ (iv) から選択されるいずれか一種の有機分子基である。

[0034]

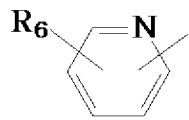
[化6]



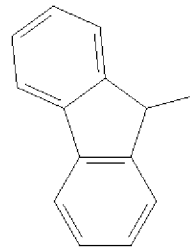
(i)



(ii)



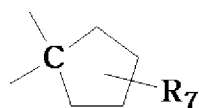
(iii)



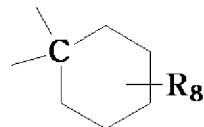
(iv)

[0035] また、 R_2 および R_3 が結合する炭素原子と一緒になって5員ないし7員の環を形成した単環または多環の有機分子基は、好ましくは次式で表される (v) ~ (vii) から選択されるいずれか一種の有機分子基である。

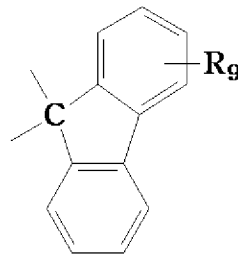
[0036] [化7]



(v)



(vi)



(vii)

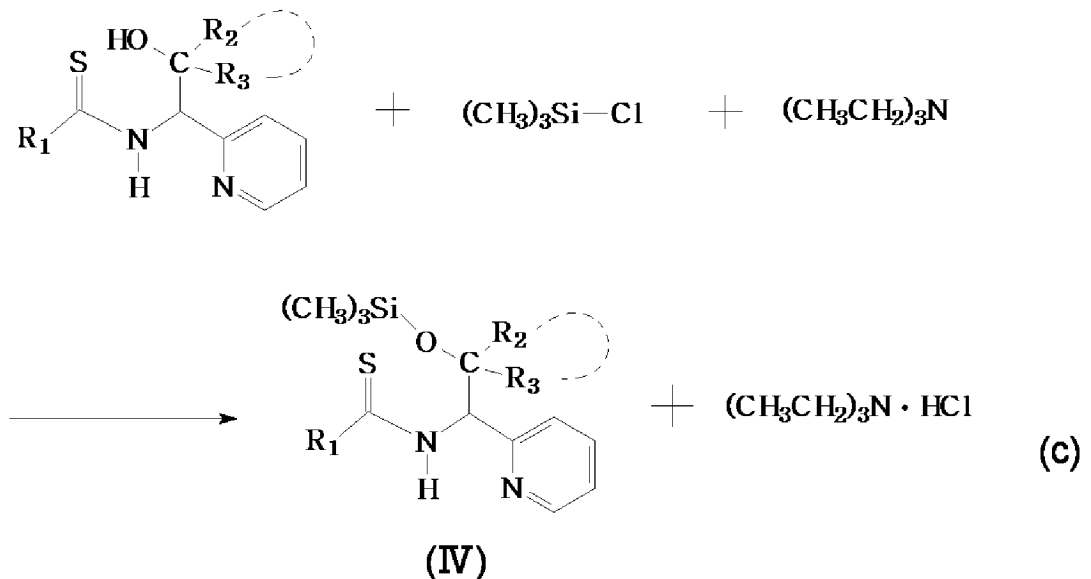
[0037] 前記各式中、 $R_4 \sim R_9$ は、同一または異なって、水素、ハロゲン、ヒドロキ

シ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基を示す。

[0038] 前記反応式 (b) の下段では、のちにイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体が金属等と配位して錯体を形成する際に結合する水酸基が導入される。

[0039] この水酸基を例えば、クロロトリメチルシランなどで保護する。具体的には下記反応式 (c) に示すような一般的な方法が採用できる。

[0040] [化8]

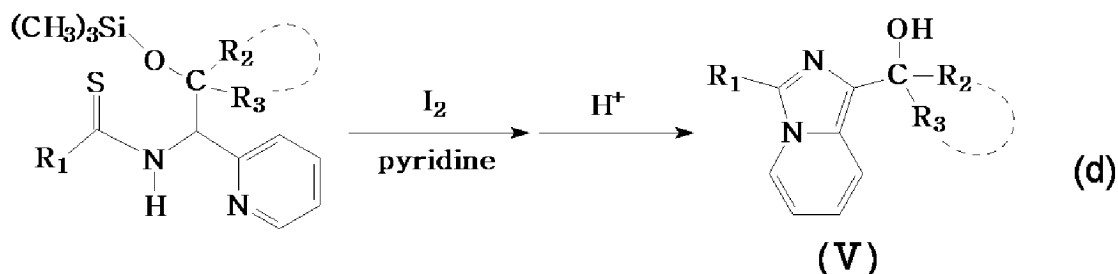


[0041] クロロトリメチルシランの他に、トリメチルシリル化剤として、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、トリメチルシリルジフェニル尿素、ビス(トリメチルシリル)尿素などのシリルアミド類などを用いても良い。確実に水酸基を保護し、高収率で得ることができるものを選択すればよいのである。なお、アセチル化によりアセチル基で保護することも可能である。

[0042] こうして水酸基を保護した化合物 (IV) をヨウ素、ピリジン存在下で脱硫環化反応により、水酸基を有するイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 (

V)を得ることができる。この反応は下記反応式(d)で示される。

[0043] [化9]

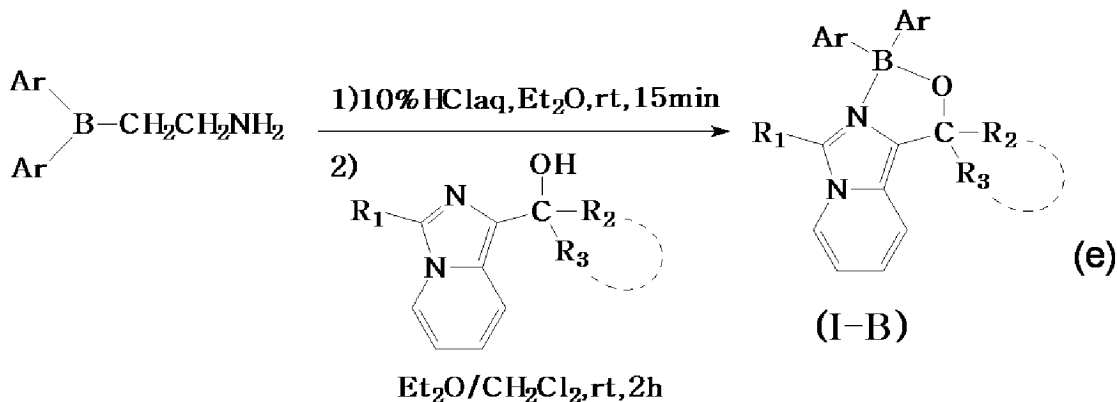


[0044] ヨウ素、ピリジン存在下の脱硫環化反応の条件としては、反応温度0~70℃で、反応時間1時間以内(数分程度)で十分である。また反応溶媒としてテトラヒドロフランを用いる。他の溶媒としてトルエン、ジエチルエーテルなどを用いることも可能である。

[0045] 一方、脱硫環化後の脱トリメチルシリル化は、酸、塩基の水性溶液と反応させれば良い。こうして得られた水酸基を有するイミダゾ[1,5-a]ピリジン誘導体(V)を、種々の金属塩等と反応させることにより、一般式(I)で示される新規な錯化合物を得ることができるのである。

[0046] ここでは、前記式中の原子MとしてB(ホウ素)を選択した場合の合成法の一例を反応式(e)で示す。

[0047] [化10]

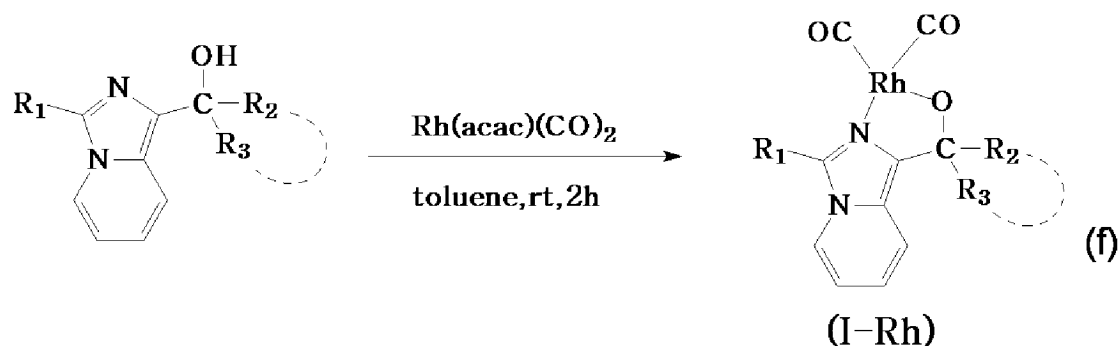


[0048] 前記ホウ素錯体 (I-B) の合成は、ジアリールボリン酸 2-アミノエチルからエーテル系中で塩酸を反応させてボリン酸 ($A r_2 B O H$) を発生させ、その溶液にイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 (V) を加えて、室温で反応させることにより得ることができる。この反応は、ジアリールボリン酸 2-アミノエチルの他にジ (4-クロロフェニル) ボリン酸、ジ (4-メトキシフェニル) ボリン酸、トリアリールボラン、ハロゲン化ホウ素などを用いても良い。

[0049] こうして得られたホウ素錯体には、優れた蛍光発光性を示すものがある。このような錯化合物は、例えば有機 EL 素子としての利用可能性が高い。電界発光を利用した EL 素子は、自己発光のために視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、各種表示装置における発光素子としての利用が注目されている。特に有機 EL 素子は印加電圧を大幅に低くしうる上、小型化が容易であって、消費電力が小さいなどの特徴がある。前記式 (I-B) で表されるホウ素錯体には、青色蛍光発光を示すものがあり、新たな電子材料として、有機 EL 素子における電子輸送層などに利用できる基盤化合物を創成することができるのである。

[0050] 次に、前記原子 M として Rh (ロジウム) を選択した場合の合成の一例を反応式 (f) で示す。

[0051] [化11]



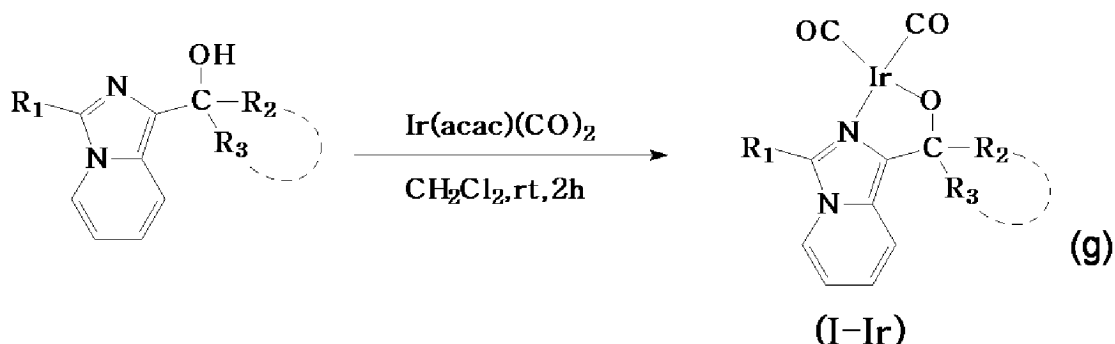
[0052] 前記ロジウム錯体 (I-Rh) の合成は、トルエン溶液中のイミダゾ [1

， 5 - a] ピリジン誘導体 (V) にロジウム(I)アセチルアセトナートジカルボニルを室温で反応させることにより得ることができる。この反応は、ロジウム(I)アセチルアセトナートジカルボニルの他、ハロゲン化ロジウム (I) カルボニル等を用いても良い。

[0053] こうして得られたロジウム錯体には、優れた触媒活性を示すものがある。ロジウム錯体に関する例としては、例えば文献 (J. L. McBee, J. Escalada, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 12703.) に記載されている。また、アルデヒド類の合成触媒や、有機EL素子をはじめとする電子部品などにも利用される。

[0054] また、原子MとしてIr (イリジウム) を選択した場合の合成の一例を反応式 (g) で示す。

[0055] [化12]

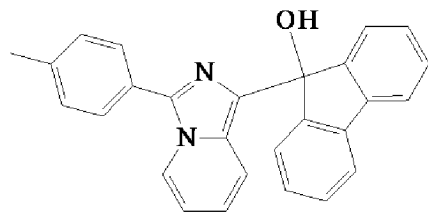


[0056] 前記イリジウム錯体 (I-Ir) の合成は、塩化メチレン溶液中のイミダゾ [1, 5 - a] ピリジン誘導体 (V) にイリジウム(I)アセチルアセトナートジカルボニルを室温で反応させることにより得ることができる。この反応は、イリジウム(I)アセチルアセトナートジカルボニルの他、ハロゲン化イリジウム (I) カルボニル等を用いても良い。

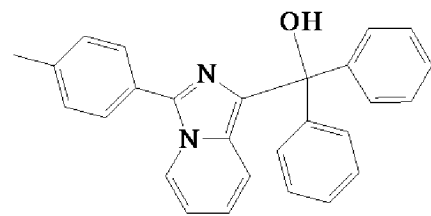
[0057] 以下本発明の錯化合物をより具体的に明らかにするために、幾つかの実施例を示す。なお、各実施例に使用したイミダゾ [1, 5 - a] ピリジン誘導体の構造式は以下の通りである。

[0058]

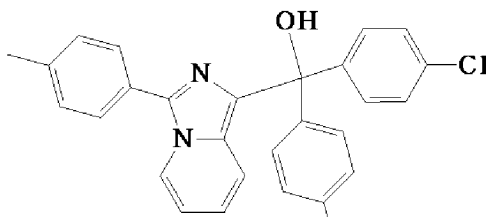
[化13]



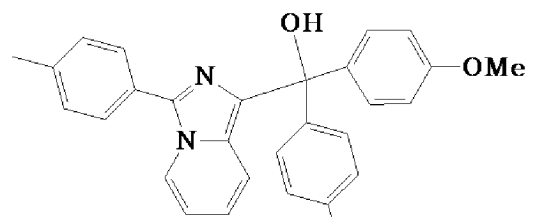
Ia



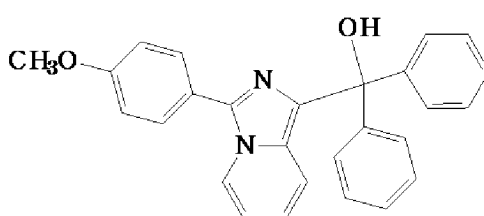
Ib



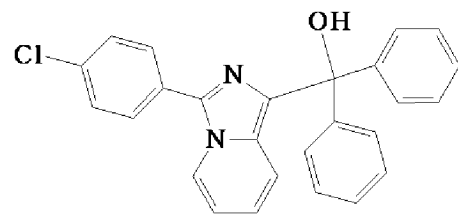
Ic



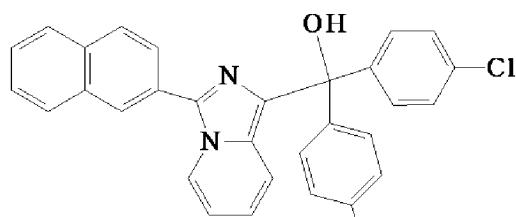
Id



Ie



If



Ig

実施例 1

[0059] 2-アミノエチルジフェニルボリン酸 (0.05 g, 0.22 mmol) のエーテル溶液 (1 mL) に塩酸水溶液 (10%, 0.5 mL) を加え 15

分撹拌を行った。有機層を分離して水洗を行った。この有機層をイミダゾ [1, 5 - a] ピリジン誘導体 I a (0. 078 g, 0. 2 mmol) の塩化メチレン溶液 (4 mL) を室温に加えた。黄色溶液を二時間撹拌し、反応混合液を濃縮した。残渣を塩化メチレンとエーテルから再結晶し対応するホウ素錯体 (I - B - 1) (0. 062 g, 0. 11 mmol, 55%) を淡黄色固体として得た。

[0060] ホウ素錯体 (I - B - 1) の¹H-核磁気共鳴スペクトルおよび¹³C-核磁気共鳴スペクトルは、日本電子製 JNM α -400 型式を用い、重水素化クロロホルム中、25℃で、¹H-核磁気共鳴スペクトルは積算回数 8 回、¹³C-核磁気共鳴スペクトルは積算回数 100-200 回で測定した。その結果は次に示す通りである。なお、IR や MS のデータについても合わせて下記に示す。

[0061] IR (KBr) 3065, 3040, 2921, 1430, 1184, 1148, 105, 741, 702 cm⁻¹; ¹HNMR (CDCl₃) δ 2.40 (s, 3H, CH₃), 6.49 (d, J = 9.3 Hz, 1H, Ar), 6.54 (dd, J = 7.3 Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.59 (dd, J = 7.3 Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 7.04 (d, J = 8.3 Hz, 2H, Ar), 7.08-7.12 (m, 4H, Ar), 7.16-7.20 (m, 8H, Ar), 7.31 (dd, J = 7.3 Hz, 6.3 Hz, 2H, Ar), 7.38 (d, J = 6.8 Hz, 2H, Ar), 7.39 (d, J = 6.3 Hz, 2H, Ar), 7.68 (d, J = 7.3 Hz, 2H, Ar), 7.85 (d, J = 7.3 Hz, 1H, Ar); ¹³CNMR (CDCl₃) δ 21.5 (CH₃), 85.7 (COB), 115.7, 117.8, 119.5, 120.8, 121.5, 124.3, 125.9, 126.0, 126.8, 128.0, 128.8, 129.9, 130.4, 130.9, 132.1, 133.4, 134.7, 135.8, 139.5, 141.2, 149.1 (Ar); MS (EI) m/z 552 (M⁺); HRMS calcd for C₃₉H₂₉BN₂O: 552.2373, Found: 552.2374; m. p. 147-154°C (decomposed).

実施例 2

[0062] 2-アミノエチルジフェニルボリン酸 (0. 05 g, 0. 22 mmol) のエーテル溶液 (1 mL) に塩酸水溶液 (10%, 0. 5 mL) を加え 15 分撹拌を行った。有機層を分離して水洗を行った。この有機層をイミダゾ [1, 5 - a] ピリジン誘導体 I b (0. 078 g, 0. 2 mmol) の塩化

メチレン溶液 (4 mL) を室温で加えた。黄色溶液を二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残渣を塩化メチレンとエーテルから再結晶し対応するホウ素錯体 (I-B-2) (0.072 g, 0.13 mmol, 65%) を淡黄色固体として得た。

[0063] ホウ素錯体 (I-B-2) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。また、X線構造解析の結果のORTEP図を図1に示す。各楕円球は、炭素、窒素、酸素、またはホウ素原子が50%の確率で見出される座標を表わしており、小さな球は水素原子をあらわしている。

[0064] IR (KBr) 3064, 1476, 1446, 1430, 1186, 1143, 1053, 853, 738, 699 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.35 (s, 3H, CH_3), 6.69 (dd, $J = 7.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.86 (dd, $J = 9.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.94 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar), 6.97-7.10 (m, 12H, Ar), 7.19-7.24 (m, 6H, Ar), 7.44 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar), 7.44 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, Ar), 7.44 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar), 7.85 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.5 (CH_3), 85.0 (COB), 115.4, 118.8, 121.2, 121.5, 121.9, 122.4, 125.4, 126.4, 126.9, 127.7, 127.7, 128.2, 129.7, 130.0, 130.2, 133.7, 136.3, 141.1, 146.2 (Ar); MS (EI) m/z 554 (M^+); m.p. 166-176°C (decomposed).

実施例 3

[0065] 2-アミノエチルジフェニルボリン酸 (0.05 g, 0.22 mmol) のエーテル溶液 (1 mL) に塩酸水溶液 (10%, 0.5 mL) を加え15分攪拌を行った。有機層を分離して水洗を行った。この有機層をイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 If (0.082 g, 0.2 mmol) の塩化メチレン溶液 (4 mL) を室温で加えた。黄色溶液を二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残さを塩化メチレンとエーテルから再結晶し対応するホウ素錯体 (I-B-3) (0.084 g, 0.15 mmol, 73%) をオレンジ色固体として得た。

[0066] ホウ素錯体 (I-B-3) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。

[0067] IR (KBr) 2957, 2359, 1951, 1884, 1810, 1647, 1599, 1563, 1518, 1489, 1466, 1446, 1429, 1371, 1340, 1327, 1263, 1190, 1143, 1093, 1038, 958, 904, 877, 840, 753, 693, 561, 532 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 6.75 (t, $J=6.8$ Hz, 1H, Ar), 6.91 (m, 1H, Ar), 7.03 (m, 12H, Ar), 7.21 (m, 7H, Ar), 7.42(m, 6H, Ar), 7.82 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 85.1 (CO), 115.9, 119.0, 121.6, 121.9, 122.6, 122.9, 125.6, 126.5, 127.0, 127.7, 128.1, 129.4, 129.5, 131.7, 133.6, 136.9, 137.1, 146.0 (Ar); MS (EI) m/z 574 (M^+); HRMS calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{BClN}_2\text{O}$: 574.1983, Found: 574.1995; m. p. 230–233°C (decomposed).

実施例 4

[0068] 2-アミノエチルジフェニルボリン酸 (0.05 g, 0.22 mmol) のエーテル溶液 (1 mL) に塩酸水溶液 (10%, 0.5 mL) を加え 15 分攪拌を行った。有機層を分離して水洗を行った。この有機層をイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 1 g (0.10 g, 0.2 mmol) の塩化メチレン溶液 (4 mL) を室温で加えた。黄色溶液を二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残渣を塩化メチレンとエーテルから再結晶し対応するホウ素錯体 (I-B-4) (0.12 g, 0.18 mmol, 88%) を白色固体として得た。

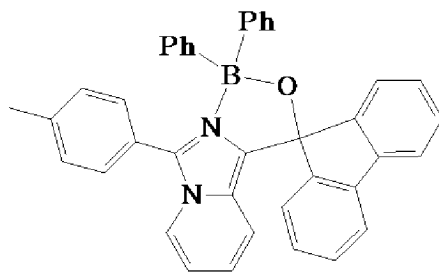
[0069] ホウ素錯体 (I-B-4) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。

[0070] IR (KBr) 3435, 3065, 2955, 2359, 1748, 1649, 1590, 1431, 1396, 1187, 1092, 1952, 948, 754, 704 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 6.77 (t, $J=6.8$ Hz, 1H, Ar), 6.96 (m, 5H, Ar), 7.07 (m, 6H, Ar), 7.20 (m, 4H, Ar), 7.29 (s, 1H, Ar), 7.32 (dd, $J = 6.3$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 1H, Ar), 7.40 (m, 6H, Ar), 7.48 (t, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar), 7.56 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H, Ar), 7.83 (m, 2H, Ar), 7.97 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 115.8, 118.5, 120.8, 122.1, 122.3, 122.6, 125.3, 125.8, 126.7, 126.9, 127.6, 127.9, 128.0, 128.9, 129.0, 129.1, 132.2, 132.6, 133.0, 133.6, 133.8, 144.4 (A

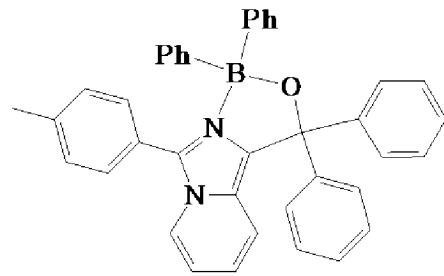
r); MS (EI) m/z658; m. p. 241-244°C (decomposed).

[0071] ここで前記実施例 1 乃至 4 のホウ素錯体の構造式を、参考までに以下に示す。

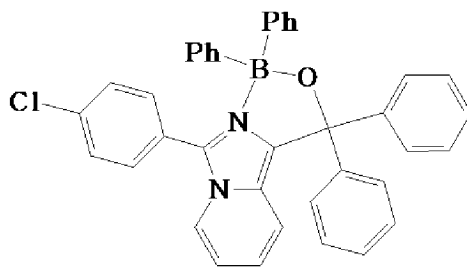
[0072] [化14]



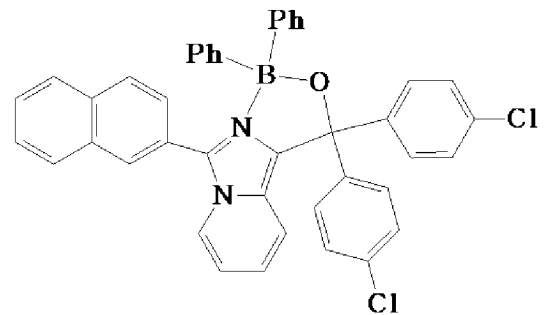
I-B-1



I-B-2



I-B-3



I-B-4

実施例 5

[0073] 前記実施例 1 乃至 4 のいずれのホウ素錯体も溶液中、または固体状態で青色蛍光発光を示した。蛍光波長ならびに相対蛍光量子収率を次表 1 に示す。

[0074]

[表1]

ホウ素錯体の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトル^{a,b)}

錯体	吸収波長 $\lambda_{\max}(\text{nm})$	吸光係数 $\log \epsilon$	蛍光波長 $\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	量子収率 ^{c)} Φ_F
I-B-1	313	4.08	455	0.143
I-B-2	294	4.05	434	0.221
I-B-3	315	4.09	434	0.119
I-B-4	320	4.16	434	0.328

a) CHCl_3 (クロロホルム) ($1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$)中で測定

b) 350 nm で励起

c) 硫酸キニーネを標準物質として計算

実施例 6

[0075] ジ(4-クロロフェニル)ポリン酸 (0.055 g, 0.22 mmol) のエーテル溶液 (2 mL) に、イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 I g (0.10 g, 0.2 mmol) の塩化メチレン溶液 (3 mL) を室温で加えて、2時間攪拌した。反応液を濾過して乾燥し、ホウ素錯体 (I-B-5) (0.11 g, 0.15 mmol, 76%) を白色固体として得た。このホウ素錯体についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。

[0076] IR (KBr) 1577, 1523, 1486, 1383, 1329, 1182, 1148, 1087, 1047, 1012, 962, 932, 916, 878, 862, 809, 784, 749, 525, 477 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 6.80 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, Ar), 6.94 (dd, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 2.0 Hz, 8H, Ar), 7.00 (m, 1H, Ar), 7.23 (d, $J = 8.8$, 4H, Ar), 7.29 (sex, $J = 1.5 \text{ Hz}$, 2.9 Hz, 1.5 Hz, 2H, Ar), 7.34 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 4H, Ar), 7.44 (dd, $J = 9.8 \text{ Hz}$, 9.3 Hz, 8.3 Hz, 2H, Ar), 7.55 (dt, $J = 6.3 \text{ Hz}$, 1.0 Hz, 1H, Ar), 7.60 (dt, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1.2 Hz, 1H, Ar), 7.87 (dd, $J = 4.2 \text{ Hz}$, 2H, Ar), 7.95 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 84.3 (COB), 116.1

, 118.4, 120.5, 122.1, 122.7, 125.1, 126.8, 127.3, 127.8, 128.1, 128.4, 128.7, 129.0, 129.2, 131.2, 131.9, 132.0, 132.6, 133.3, 133.9, 134.9, 135.4, 144.0 (Ar); m.p. 246-254 °C (decomposed).

実施例 7

[0077] ジ(4-メトキシフェニル)ポリリン酸(0.053 g, 0.22 mmol)のエーテル溶液(3 mL)に、イミダゾ[1,5-a]ピリジン誘導体 I g (0.10 g, 0.2 mmol)の塩化メチレン溶液(1.5 mL)を室温で加えて、2時間攪拌した。反応液を濾過して乾燥し、ホウ素錯体(I-B-6)(0.025 g, 0.034 mmol, 17%)を白色固体として得た。さらに、カラムクロマトにより精製し、このホウ素錯体についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。

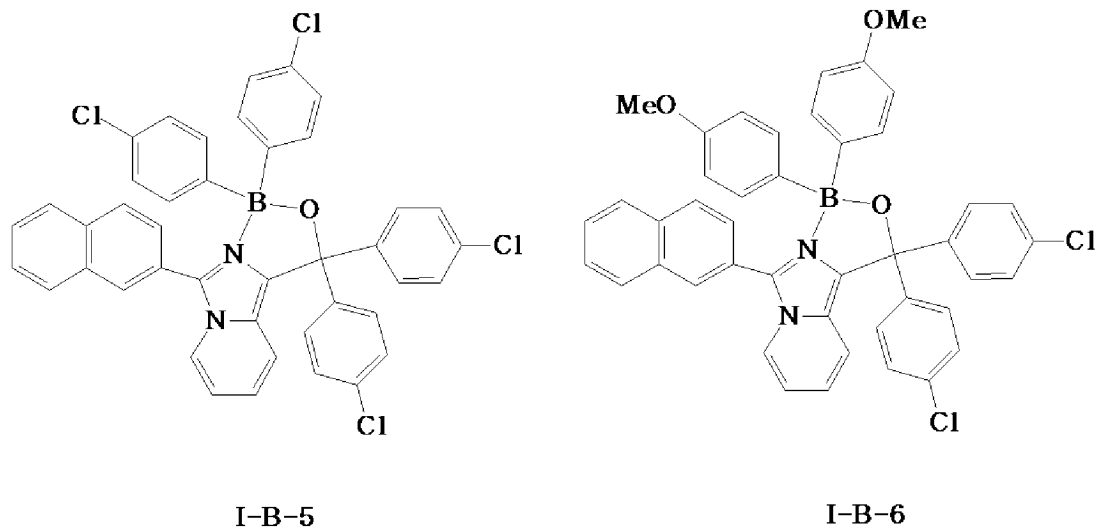
[0078] IR (KBr) 3052, 2957, 2835, 2361, 1719, 1645, 1596, 1503, 1486, 1278, 1242, 1171, 1142, 1091, 1056, 1032, 1011, 956, 930, 825, 798, 752, 734 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.73 (s, 6H, OMe), 6.56 (d, $J = 8.8$, 4H, Ar), 6.76 (t, $J = 6.6$, 1H, Ar), 6.96 (d, $J = 8.8$, 5H, Ar), 7.21 (d, $J = 8.3$, 4H, Ar), 7.30-7.42 (m, 7H, Ar), 7.47-7.51 (m, 2H, Ar), 7.56 (dt, $J = 1.5$ Hz, 4.9 Hz, 1H, Ar), 7.84 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, Ar) 7.95 (d, $J = 7.3$, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 55.0 (OMe), 112.2, 115.8, 118.5, 120.9, 122.1, 122.2, 122.5, 125.4, 126.9, 127.7, 128.0, 128.9, 129.1, 132.1, 132.7, 133.0, 133.8, 134.7, 144.5, 158.0 (Ar); MS (EI) m/z 702 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$); m.p. 224-228 °C

実施例 8

[0079] 前記実施例6および7のいずれのホウ素錯体も溶液中、または固体状態で青色蛍光発光を示した。各ホウ素錯体の構造式を以下に示す。また、蛍光波長ならびに相対蛍光量子収率を次表2に示す。

[0080]

[化15]



[0081] [表2]

ホウ素錯体の紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光発光スペクトル

錯体	吸収波長 $\lambda_{\max}(\text{nm})$	吸光係数 $\log \epsilon$	蛍光波長 $\lambda_{\text{em}}(\text{nm})$	量子収率 Φ_{F}
I-B-5	322.5	4.25	435	0.125
I-B-6	323.5	4.21	428	0.190
参考 Ig	331.5	4.19	455	0.106

実施例 9

[0082] ロジウム (I) アセチルアセトナートジカルボニル (0.052 g, 0.2 mmol) のトルエン溶液 (2 mL) へ、イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 Ia (0.082 g, 0.21 mmol) のトルエン溶液 (4 mL) を室温に加えた。黄色溶液を室温で二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでロジウム錯体 (I-Rh-1) (0.083 g, 0.15 mmol, 76%) を黄色固

体として得た。

[0083] ロジウム錯体 (I-Rh-1) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。

[0084] IR (KBr) ν_{co} 2065, 1989 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.49 (s, 3H, CH_3), 6.07 (d, $J = 9.3\text{Hz}$, 1H, Ar), 6.35 (dd, $J = 9.3\text{Hz}$, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.44 (dd, $J = 7.1\text{Hz}$, 6.3 Hz, 1H, Ar), 7.23 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H, Ar), 7.32 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H, Ar), 7.44 (d, $J = 7.9\text{Hz}$, 2H, Ar), 7.58 (d, $J = 7.9\text{Hz}$, 2H, Ar), 7.61 (d, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H, Ar), 7.67 (d, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H, Ar), 7.68 (d, $J = 7.1\text{Hz}$, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.6 (CH_3), 89.1 (RhOC), 114.9, 117.8, 119.4, 119.8, 120.8, 122.5, 124.3, 124.6, 128.4, 130.0, 130.4 (Ar), 136.6 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.1\text{Hz}$, Ar), 139.3, 141.4, 142.1, 151.2 (Ar), 184.6 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 62.7\text{Hz}$, CO), 185.2 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 74.4\text{Hz}$, CO); MS (EI) m/z 546 (M^+), 490 ($\text{M}^+ - (\text{CO})_2$); HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{Rh}$: 546.0451, Found: 546.0457; m. p. 122-128°C (decomposed).

実施例 10

[0085] ロジウム (I) アセチルアセトナートジカルボニル (0.052 g, 0.2 mmol) のトルエン溶液 (2 mL) へ、イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 Ib (0.082 g, 0.21 mmol) のトルエン溶液 (5 mL) を室温で加えた。黄色溶液を室温で二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでロジウム錯体 (I-Rh-2) (0.082 g, 0.15 mmol, 74%) を黄色固体として得た。

[0086] ロジウム錯体 (I-Rh-2) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。また、X線構造解析の結果のORTEP図を図2に示す。各楕円球は、炭素、窒素、酸素、またはロジウム原子が50%の確率で見出される座標を表わしており、小さな球は水素原子をあらわしている。

[0087] IR (KBr) ν_{co} 2063, 1991 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.39 (s, 3H, CH_3), 6.48 (dd, $J = 7.3\text{Hz}$, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.54 (dd, $J = 9.3\text{Hz}$, 6.3 Hz, 1H,

Ar), 6.69 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, Ar), 7.12 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar), 7.21 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, Ar), 7.32 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar), 7.36 (d, $J = 7.1$ Hz, 4H, Ar), 7.45 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar), 7.66 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.6 (CH_3), 86.9 (RhOC), 114.8, 118.9, 120.0, 121.3, 124.3, 124.5, 126.8, 127.7, 127.7, 129.9, 130.6, 136.9, 141.4, 145.8 (Ar), 184.5 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 62.9$ Hz, CO), 185.7 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 75.3$ Hz, CO); MS (EI) m/z 520 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 492 ($\text{M}^+ - (\text{CO})_2$); m.p. 132–134 °C (decomposed).

実施例 11

- [0088] ロジウム (I) アセチルアセトナートジカルボニル (0.052 g, 0.2 mmol) のトルエン溶液 (2 mL) へ、イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 Ic (0.097 g, 0.21 mmol) のトルエン溶液 (5 mL) を室温で加えた。黄色溶液を室温で二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでロジウム錯体 (I-Rh-3) (0.085 g, 0.14 mmol, 69%) を黄色固体として得た。
- [0089] ロジウム錯体 (I-Rh-3) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。
- [0090] IR (KBr) ν_{co} 2065, 1989 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.46 (s, 3H, CH_3), 6.60 (dd, $J = 7.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.68 (dd, $J = 9.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.75 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, Ar), 7.25 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar), 7.35 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar), 7.40 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar), 7.51 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar), 7.75 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.6 (CH_3), 86.0 (RhOC), 114.9, 118.3, 120.7, 121.5, 124.0, 124.5, 128.0, 129.1, 130.0, 130.5, 132.8 (Ar), 137.3 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.1$ Hz, Ar), 141.6, 144.6, 147.3 (Ar), 184.2 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 62.9$ Hz, CO), 185.3 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 74.4$ Hz, CO); MS (EI) m/z 588 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 560 ($\text{M}^+ - (\text{CO})_2$); HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Rh} - \text{CO}$: 587.9879, Found: 587.9822, calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{Rh} - (\text{CO})_2$: 559

.9929, Found: 559.9918; m.p. 138-140 °C (decomposed).

実施例 12

- [0091] ロジウム (I) アセチルアセトナートジカルボニル (0.052 g, 0.2 mmol) のトルエン溶液 (2 mL) へ、イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 1d (0.097 g, 0.21 mmol) のトルエン溶液 (5 mL) を室温で加えた。黄色溶液を室温で二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでロジウム錯体 (I-Rh-4) (0.086 g, 0.14 mmol, 71%) を黄色固体として得た。
- [0092] ロジウム錯体 (I-Rh-4) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。
- [0093] IR (KBr) ν_{co} 2062, 1993 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.44 (s, 3H, CH_3), 3.77 (s, 6H, OCH_3), 6.53 (dd, $J = 7.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.59 (dd, $J = 9.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.75 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, Ar), 6.79 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar), 7.32 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, Ar), 7.36 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar), 7.49 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, Ar), 7.70 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.5 (CH_3), 55.2 (OCH_3), 86.0 (RhOC), 113.0, 114.7, 118.9, 119.9, 121.2, 124.3, 124.4, 128.8, 129.9, 130.6 (Ar), 136.8 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 5.0$ Hz, Ar), 141.3, 141.7, 146.1, 158.4 (Ar), 184.6 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 62.9$ Hz, CO), 185.7 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 75.3$ Hz, CO); MS (EI) m/z 580 ($\text{M}^+ - \text{CO}$); HRMS calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_5\text{Rh-CO}$: 580.0869, Found: 580.0891; m.p. 105-108 °C (decomposed).

実施例 13

- [0094] ロジウム (I) アセチルアセトナートジカルボニル (0.052 g, 0.2 mmol) のトルエン溶液 (2 mL) へ、イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 1e (0.085 g, 0.21 mmol) のトルエン溶液 (5 mL) を室温で加えた。黄色溶液を室温で二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでロジウム錯

体 (I-Rh-5) (0.077 g, 0.14 mmol, 68%) を黄色固体として得た。

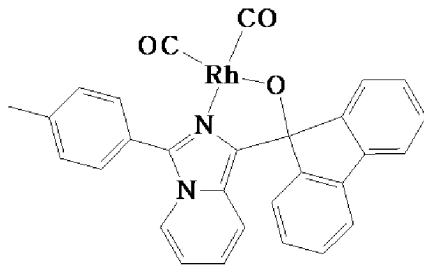
[0095] ロジウム錯体 (I-Rh-5) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。

[0096] IR (KBr) ν_{co} 2063, 1986 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 3.87 (s, 3H, OCH_3), 6.54 (dd, $J = 7.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.60 (dd, $J = 9.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.75 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, Ar), 7.07 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar), 7.21 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, Ar), 7.26 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, Ar), 7.42 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H, Ar), 7.53 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar), 7.69 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 55.5 (OCH_3), 86.9 (RhOC), 114.7, 118.9, 119.3, 120.0, 121.3, 124.5, 126.8, 127.7, 127.7, 132.2 (Ar), 136.7 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 4.1$ Hz, Ar), 145.6, 149.1, 161.6 (Ar), 184.5 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 62.9$ Hz, CO), 185.7 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 75.3$ Hz, CO); MS (EI) m/z 564 (M^+); HRMS calcd for $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{Rh}$: 564.0556, Found: 564.0590; m. p. 111–119 °C (decomposed).

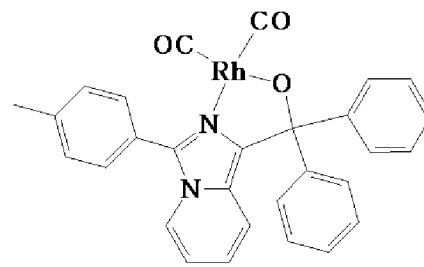
[0097] ここで前記実施例 6 乃至 10 のロジウム錯体の構造式を、参考までに以下に示す。

[0098]

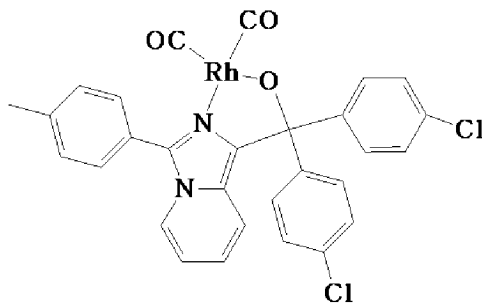
[化16]



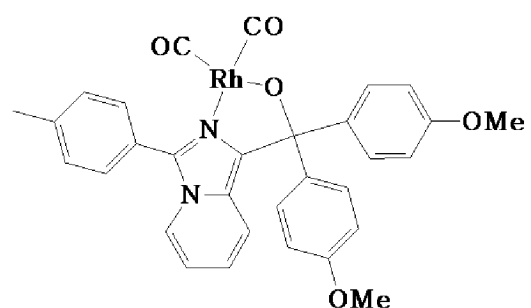
I-Rh-1



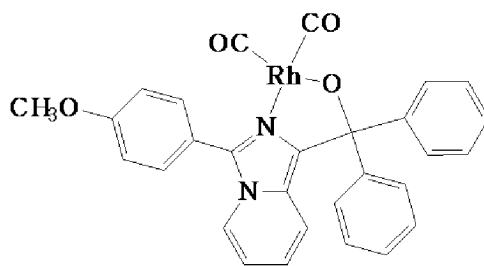
I-Rh-2



I-Rh-3



I-Rh-4



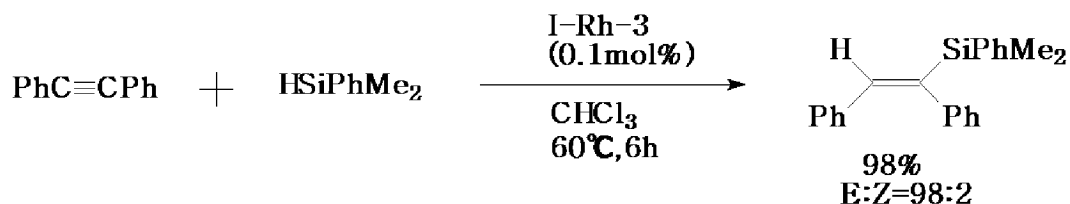
I-Rh-5

実施例 14

[0099] ロジウム錯体 (I-Rh-3) を用いて、ジフェニルアセチレンへのヒドロシリル化反応の触媒活性を調べた。ジフェニルアセチレンの1000分の1当量 (0.1 mmol%) のロジウム錯体 (I-Rh-3) が触媒して、ヒドロシリル化生成物であるビニルシランを単離収率98%、E体:Z体=

98 : 2 で与えた。反応式は次式で示される。

[0100] [化17]



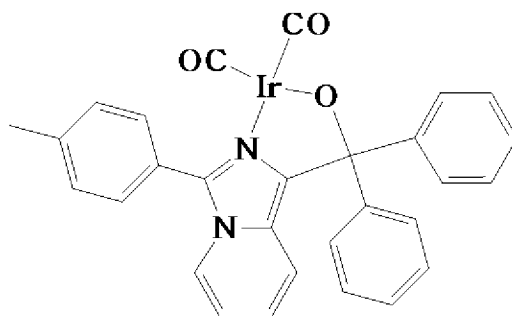
[0101] ロジウム錯体に関する例としては、例えば文献 (J. L. McBee, J. Escalada, T. D. Tilley, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 12703.) に記載されている。最近の例では 5 mol% の触媒を用いているがそれに比べて、1 / 50 の触媒量で反応が完了することが示された。

実施例 15

[0102] イリジウム (I) アセチルアセトナートジカルボニル (0.070 g, 0.2 mmol) の塩化メチレン溶液 (2 mL) へ、イミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体 1b (0.082 g, 0.21 mmol) の塩化メチレン溶液 (5 mL) を室温で加えた。黄色溶液を室温で二時間攪拌し、反応混合液を濃縮した。残さをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することでイリジウム錯体 (I-Ir-1) (0.095 g, 0.15 mmol, 74%) を黄色固体として得た。イリジウム錯体 (I-Ir-1) の構造式は次式で示される。

[0103]

[化18]



I-Ir-1

[0104] イリジウム錯体 (I-Ir-1) についての核磁気共鳴スペクトル等の計測結果を以下に示す。

[0105] IR (KBr) ν_{co} 2044, 1968 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) δ 2.47 (s, 3H, CH_3), 6.62 (dd, $J = 7.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.70 (dd, $J = 9.3$ Hz, 6.3 Hz, 1H, Ar), 6.91 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H, Ar), 7.24 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, Ar), 7.29 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H, Ar), 7.41 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar), 7.43 (d, $J = 6.8$ Hz, 4H, Ar), 7.53 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar), 7.72 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H, Ar); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 21.6 (CH_3), 87.9 (IrOC), 115.4, 118.3, 120.7, 121.4, 123.5, 124.4, 127.1, 127.6, 127.8, 130.1, 130.7, 137.5, 141.8, 145.5, 148.3 (Ar), 171.3, 174.5 (CO); MS (EI) m/z 638 (M^+), 610 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 582 ($\text{M}^+ - (\text{CO})_2$), 561 ($\text{M}^+ - \text{Ph}$); m. p. 186–190 °C (decomposed).

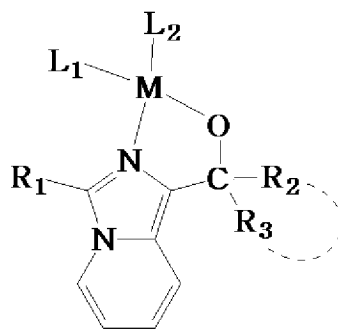
産業上の利用可能性

[0106] 本発明の配位子であるイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体は、入手容易でかつ安価な原料から、複雑な合成経路を経ることなく簡易に製造することができる。また、原料の置換基を種々設定することができる。従って、本発明の錯体についての安定性、触媒活性、光特性などを任意に制御できる有用な新規化合物として利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 一般式 (I) で表されることを特徴とするイミダゾ [1, 5-a] ピリジン誘導体を配位子とする錯化合物。

[化1]



(I)

[式中、Mは、金属原子、遷移金属原子、半金属原子から選択される一種を示す。

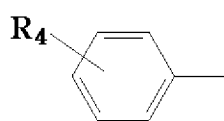
L₁、L₂は、同一または異なって、アルキル基、アリアル基（但し、各基はさらに、ハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。））、またはカルボニル、ハロゲンから選択される一種であり、

R₁は、炭素数3～12の分岐状または環状のアルキル基、単環または多環の1価の有機分子基から選択される基（但し、各基はさらに、ハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。）であり、

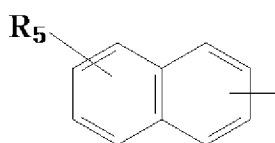
R₂、R₃は、同一または異なって、水素（但し少なくとも一方は水素ではない）、炭素数1～12の直鎖状のアルキル基、炭素数3～12の分岐状または環状のアルキル基、単環または多環の1価の有機分子基から選択される基（但し、各基はさらに、ハロゲン、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。））、

又は R_2 および R_3 が結合する炭素原子と一緒になって5員乃至12員の環を形成した単環または多環の有機分子基（但し、各基はさらに、ハロゲン、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基で置換されていても良い。）を示している。]

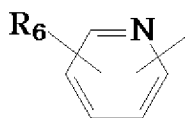
[請求項2] 前記単環または多環の1価の有機分子基は、次式
[化2]



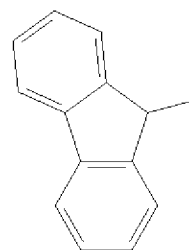
(i)



(ii)



(iii)

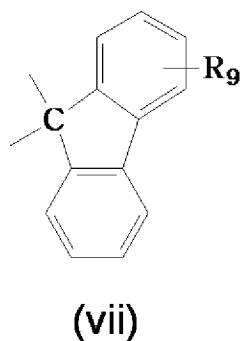
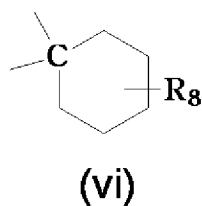
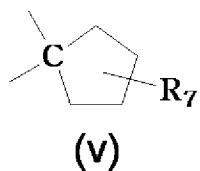


(iv)

で表される (i) ~ (iv) から選択されるいずれか一種の有機分子基であり、

前記 R_2 および R_3 が結合する炭素原子と一緒になって5員乃至12員の環を形成した単環または多環の有機分子基は、次式

[化3]



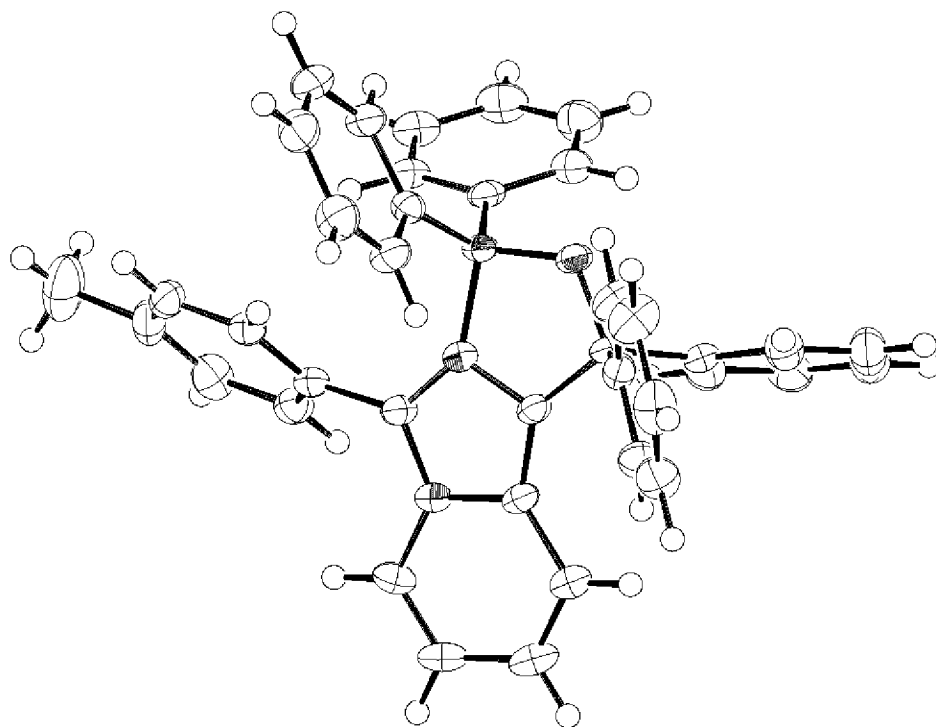
で表される (v) ~ (vii) から選択されるいずれか一種であることを特徴とする請求項1記載の錯化合物。

[式中、 $R_4 \sim R_9$ は、同一または異なって、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、低級アルキル、低級アルコキシ、ハロ低級アルキルから選択される一種以上の置換基を示す。]

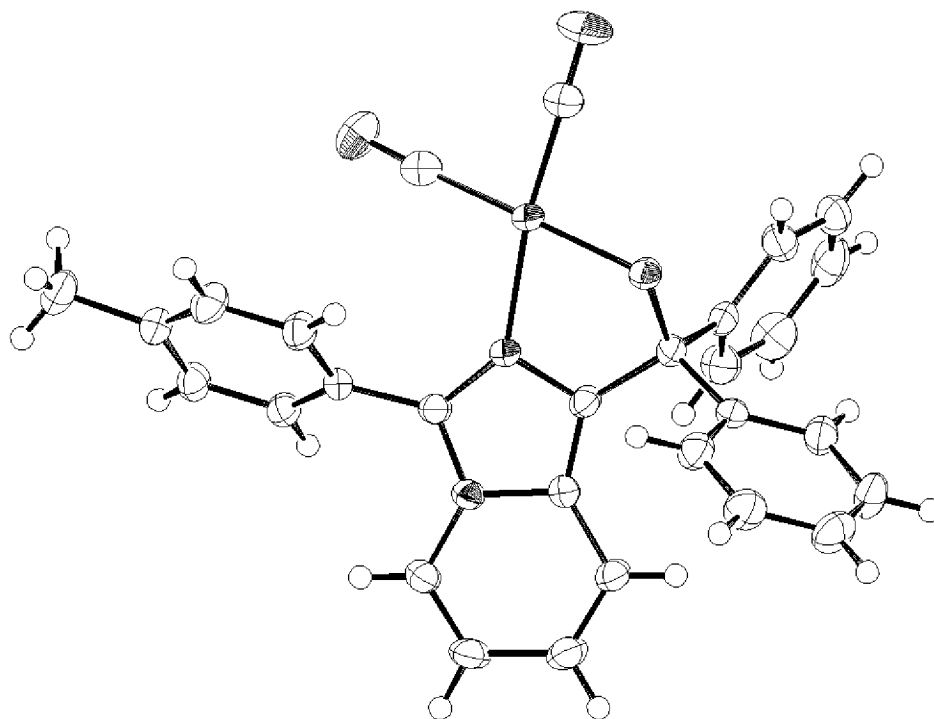
[請求項3]

前記原子Mは、B、Al、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、及びPtから選択される一種であることを特徴とする請求項1または2に記載の錯化合物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D471/04(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n, C07F7/08(2006.01)n, C09K11/06(2006.01)n, H01L51/50(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D471/04, C07F5/02, C07F15/00, B01J31/22, C07B61/00, C07F7/08, C09K11/06, H01L51/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Keitaro MIYAHARA et al., "Thioamide Dianion to Ketone tono Hanno o Keiyu shita Monoanion-gata Ganchisso Chelate Haiishi no Gosei to Riyo", CSJ: The Chemical Society of Japan Dai 92 Shunki Nenkai Koen Yokoshu IV, 09 March 2012 (09.03.2012), 1695, 3PA-082	1-3
Y	JP 2009-096946 A (Toray Industries, Inc.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims 1 to 4 (Family: none)	1-3
Y	JP 2004-134289 A (Sharp Corp.), 30 April 2004 (30.04.2004), claims 1 to 11 (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2013 (15.03.13)

Date of mailing of the international search report
26 March, 2013 (26.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055040

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	William E. ALLEN et al, Hydroxylation of an Aliphatic C-H Bond in an Imidazole-Ligated (μ - η^2 : η^2 -Peroxo)dicopper(II) Complex, <i>Inorganic Chemistry</i> , 1997, 36(8), 1732-1734	1-3
A	Burdyukov, A. B. et al, Synthesis, structure, and magnetic properties of mixed-ligand complexes of nickel and cobalt hexafluoroacetylacetonates with the nitroxyl radical 4-carbamoyl-2,2-dimethyl-5,5-dimethoxy-3-imidazolin-1-oxyl, <i>Zhurnal Neorganicheskoi Khimii</i> , 1999, 44(7), 1131-1138	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C07D471/04(2006.01)i, C07F5/02(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, B01J31/22(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n, C07F7/08(2006.01)n, C09K11/06(2006.01)n, H01L51/50(2006.01)n

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C07D471/04, C07F5/02, C07F15/00, B01J31/22, C07B61/00, C07F7/08, C09K11/06, H01L51/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	宮原啓太郎ら, チオアミドジアニオンとケトンとの反応を経由したモノアニオン型 含窒素キレート配位子の合成と利用, 日本化学会第92春季年会講演予稿集I V, 2012.03.09, 1695, 3PA-082	1-3
Y	JP 2009-096946 A (東レ株式会社) 2009.05.07, 請求項1-4 (ファミリーなし)	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15.03.2013	国際調査報告の発送日 26.03.2013
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 小川 由美 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	4 P	3444
--	---	-----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-134289 A (シャープ株式会社) 2004. 04. 30, 請求項 1 - 1 1 (ファミリーなし)	1-3
A	William E. ALLEN et al, Hydroxylation of an Aliphatic C-H Bond in an Imidazole-Ligated ($\mu - \eta 2 : \eta 2$ -Peroxo)dicopper(II)Complex, Inorganic Chemistry, 1997, 36(8), 1732-1734	1-3
A	Burdyukov, A. B. et al, Synthesis, structure, and magnetic properties of mixed-ligand complexes of nickel and cobalt hexafluoroacetylacetonates with the nitroxyl radical 4-carbamoyl-2, 2-dimethyl-5, 5-dimethoxy-3-imidazolin-1-oxyl, Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 1999, 44(7), 1131-1138	1-3