

セラニルスルファニルイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン誘導体を配位子とした錯体の合成検討

(中部大工) ○田中 陽登・饒村 修

Attempt to Synthesis of Complex with Selanyl Sulfanyl Imidazo[1,5-*a*]pyridine Ligands

(College of Engineering, Chubu University)

○Akito Tanaka, Osamu Niyomura

In our laboratory, we have previously synthesized compounds with sulfanyl (RS-) or selanyl (RSe-) groups on imidazopyridine skeleton and revealed their optical properties such as emission wavelength change due to complexation and halochromism. In this study, we synthesized ligand of imidazo[1,5-*a*]pyridine with 1-selanyl and 3-sulfanyl groups and attempted to synthesis group 11 and 12 metal complexes.

Various 3-sulfanyl imidazopyridines **1** were reacted with diaryldiselenides **2** to synthesized imidazopyridine derivatives **3** with selanyl group at the 1-position. For example, the reaction of sulfanyl substituent **1** (R=Pr) with diselenide **2** (Ar=2-Py) gave the corresponding product **3** in 88% yield. We attempted to synthesize metal complexes using CuI, AgPF₆ or ZnCl₂. As a result, low field shifts of the ligand were observed in these ¹H NMR spectra indicating the formation of the complexes. The emission spectra of the complexes were compared, revealing a short-wavelength shift of 20 to 40 nm due to complexation. The emission wavelengths were significantly changed depending on the metal.

Keywords : Imidazo[1,5-*a*]pyridine; Sulfanyl group; Selanyl group; Optical properties; Metal complex

これまでに当研究室では、イミダゾピリジン骨格にスルファニル基 (RS-) またはセラニル基 (RSe-) を有する化合物を合成し、その錯化による発光波長の変化やハロクロミズムなど光学特性を明らかにしてきた。本研究では、イミダゾ[1,5-*a*]ピリジン骨格の 1 位にセラニル基、3 位にスルファニル基の 2 つのカルコゲニル基を導入した配位子を合成し、11, 12 族金属錯体の合成を検討した。

種々の 3-スルファニルイミダゾピリジン **1** にジアリールジセレニド **2** を反応させ、1 位にセラニル基を導入したイミダゾピリジン誘導体 **3** を合成した。例えば、スルファニル置換体 **1** (R=Pr) とジセレニド **2** (Ar=2-Py) との反応から対応する化合物 **3** が 88% の収率で得られた。これを配位子として CuI、AgPF₆、ZnCl₂ を作用させ錯体合成を試みたところ、いずれの ¹H NMR においても配位子の低磁場シフトが確認され錯体の生成が示唆された。また、これらの発光スペクトルを比較したところ、錯化により 20~40 nm ほど短波長シフトが観測され、金属の違いによっても発光波長が大きく変化することが確認された。

