

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6571642号  
(P6571642)

(45) 発行日 令和1年9月4日 (2019.9.4)

(24) 登録日 令和1年8月16日 (2019.8.16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 F 5/02 (2006.01)

C O 7 F 5/02 C S P D

C O 7 C 309/06 (2006.01)

C O 7 C 309/06

G O 1 N 27/62 (2006.01)

G O 1 N 27/62 V

請求項の数 16 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2016-520522 (P2016-520522)  
 (86) (22) 出願日 平成26年6月23日 (2014.6.23)  
 (65) 公表番号 特表2016-527206 (P2016-527206A)  
 (43) 公表日 平成28年9月8日 (2016.9.8)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/063147  
 (87) 国際公開番号 W02014/206931  
 (87) 国際公開日 平成26年12月31日 (2014.12.31)  
 審査請求日 平成29年6月19日 (2017.6.19)  
 (31) 優先権主張番号 1356002  
 (32) 優先日 平成25年6月24日 (2013.6.24)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 513210666  
 ユニベルシテ デクス マルセイユ  
 UNIVERSITE D'AIX-MA  
 RSEILLE  
 フランス国 エフ-13007 マルセイ  
 ユ ジャルダン・ドゥ・ファロ プールバ  
 ード シャルル・リヴオン 58  
 (73) 特許権者 508106611  
 サントル ナシオナル ド ラ ルシェル  
 シュ シアンティフィック (セーエヌエ  
 ールエス)  
 フランス国 75016 パリ リュ ミ  
 ッシェル アンジュ 3  
 (74) 代理人 100110423  
 弁理士 曾我 道治

最終頁に続く

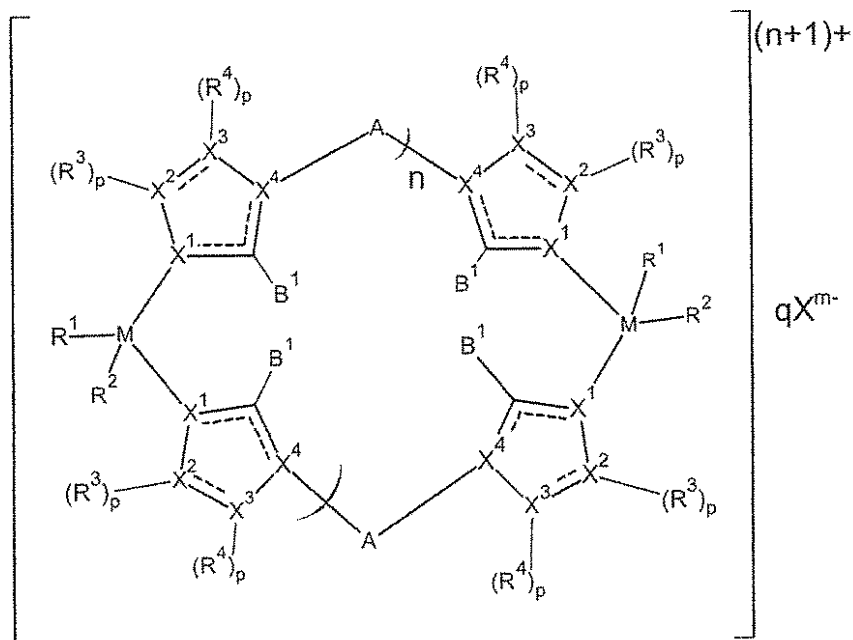
(54) 【発明の名称】 大環状化合物及びそのアニオンクエンチャーとしての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1) :

## 【化 1】



(I)

( 式中 :

## 【化 2】

は、単結合又は二重結合を表し；

$m$  は、1 又は 2 を表し；

$n$  は、1、2 又は 3 を表し；

$p$  は、1 又は 2 を表し；

$X^1$  及び  $X^4$  は、 $N$  を表し；

$X^2$  及び  $X^3$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $C$ 、 $N$  又は  $S$  を表し；

$M$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、ホウ素及びガリウムから選択される金属を表し；

$R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、又は  $R^1$  及び  $R^2$  は  $M$  と共に単環又は多環を形成し、又は  $R^1$  又は  $R^2$  の 1 つがなくてもよく；

$X^{m-}$  は、トリフルオロメチルスルホネート基 ( $CF_3SO_3^-$ )、 $BF_4^-$  基、 $PF_6^-$  基、 $SbF_5^-$  基、ハロゲン、アセテート基 ( $CH_3COO^-$ )、オキサレート基 ( $C_2O_4^{2-}$ )、サルフェート基 ( $SO_4^{2-}$ )、ホスフェート基 ( $HPO_4^{2-}$ )、タータレート基 ( $C_4H_5O_6^-$ ) を表し；

$q$  は、 $X$  がモノアニオン ( $m = 1$ ) 又はジアニオン ( $m = 2$ ) であるかに応じて、それぞれ  $(n + 1)$  又は  $(n + 1) / 2$  を表し；

$A$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、アリール基、ヘテロアリール基、単環又は多環のいずれかを表し、これらは、

- ハロゲン ( $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ )；
- $C_1 - C_{15}$  アルキル；
- ( $C_1 - C_5$ ) アルキル - アリール；
- ( $C_1 - C_5$ ) アルキル - ヘテロアリール；
- ( $C_1 - C_5$ ) アルキル - シクロアルキル；
- ( $C_1 - C_5$ ) アルキル - ヘテロ環；
- (( $C_1 - C_5$ ) アルキル) $_r$  -  $O$  - (( $C_1 - C_5$ ) アルキル)；

- $B(R^5)_2$  ;
- $N(R^6)_2$  ;
- $OR^7$  ;
- $O(CO)R^7$  ;
- $OSi(R^6)_3$  ;
- $SR^9$  ;
- $N(R^6)_3^+, T^-$  ;
- $NCS$  ;
- $NO_2$  ;
- $NHCOR^7$  ;
- $NHCSR^8$  ;
- $N=CHN(R^7)_2$  ;
- $CN$  ;
- $COOR^7$  ;
- $COR^7$  ;
- $CON(R^7)_2$  ;
- $COO^-Y^+$  ;
- $COSR^7$  ;
- $Si(R^8)_3$  ;
- $P(=Z)(R^{10})_2$  ;

10

から選択される1つ又は複数の基によって任意に置換されており；

$r$  は、1～5の整数を表し；

$R^5$  は同一であっても異なってもよく、 $H$ 、 $OH$ 、 $R^6$  を表し；

$R^6$  は同一であっても異なってもよく、 $H$ 、 $O$ -アルキル基、 $OH$ 基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を表し；

$R^7$  は同一であっても異なってもよく、 $H$ 、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を表し；

$R^8$  は同一であっても異なってもよく、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $OR^7$ 、 $NR^7$  を表し；

$R^9$  は同一であっても異なってもよく、 $H$ 、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $COR^7$ 基、 $R^7C=NH$ 基を表し；

30

$R^{10}$  は同一であっても異なってもよく、 $R^6$ 基、 $O$ -アリール基、 $O$ -ヘテロアリール基を表し；

$T^-$  は同一であっても異なってもよく、ハロゲン、スルホネート、ホスフィネート、ホスフェート、リンからのアニオン、アンチモンからのアニオン、ホウ素からのアニオンを表し；

$Y$  は同一であっても異なってもよく、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、ランタニド又はアンモニウムを表し；

$Z$  は同一であっても異なってもよく、 $O$ 又は $S$ を表し；

$R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、

40

- $H$
- ハロゲン、例えば、 $F$ 、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $I$ ；
- $B(R^5)_2$  ;
- $N(R^6)_2$  ;
- $OR^7$  ;
- $O(CO)R^7$  ;
- $OSi(R^6)_3$  ;
- $SR^9$  ;
- $N(R^6)_3^+, T^-$  ;
- $N=C=O$  ;

50

- N C S ;
- N O<sub>2</sub> ;
- N H C O R<sup>7</sup> ;
- N H C S R<sup>8</sup> ;
- N = C H N ( R<sup>7</sup> )<sub>2</sub> ;
- C N ;
- C O O R<sup>7</sup> ;
- C O R<sup>7</sup> ;
- C O N ( R<sup>7</sup> )<sub>2</sub> ;
- C O O<sup>-</sup> Y<sup>+</sup> ;
- C O S R<sup>7</sup> ;
- P ( = Z ) ( R<sup>10</sup> )<sub>2</sub> ;

を表し、又は R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は X<sup>2</sup> 及び X<sup>3</sup> と共にシクロアルキル基、ヘテロ環基、アリール基又はヘテロアリール基を形成し；

B<sup>1</sup> はそれぞれ同一であっても異なってもよく、H、ハロゲン、N H R<sup>11</sup>、O H を表し；

R<sup>11</sup> は同一であっても異なってもよく、R<sup>7</sup>、C O R<sup>7</sup>、C O O R<sup>7</sup>、S i ( R<sup>6</sup> )<sub>3</sub> を表す) の化合物。

【請求項 2】

n が 1 又は 2 を表す、請求項 1 に記載の化合物。

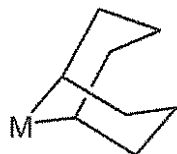
【請求項 3】

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が、アルキル基を表し、又は M と共に単環若しくは多環を形成する、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が、アルキル基を表し、又は R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が M と共に 9 員の多環を形成して、基：

【化 3】



を形成する、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 5】

A が、アリール基、又はヘテロアリール基、単環又は多環のいずれかを表し、これらは、C<sub>1</sub> - C<sub>15</sub> アルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル - アリール基；(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル - ヘテロアリール基；(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル - シクロアルキル基；(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル - ヘテロ環基又は - ((C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル)<sub>r</sub> - O - ((C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル) 基で任意に置換されていてもよく、r が 1 ~ 5 の整数を表す、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 6】

A が、アリール基、又はヘテロアリール基、単環又は多環のいずれかを表し、これらは、C<sub>1</sub> - C<sub>15</sub> アルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル - アリール基；又は - ((C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル)<sub>r</sub> - O - ((C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル) 基で任意に置換されていてもよく、r が 1 ~ 5 の整数を表す、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 7】

A が、フェニル基、ピリジン基又はカルバゾール基を表し、これらは、C<sub>1</sub> - C<sub>15</sub> アルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル - アリール基；又は - ((C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル)<sub>r</sub> - O - ((C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>) アルキル) 基で任意に置換されていてもよく、r が 1 ~ 5 の整数を表す、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項 8】

$R^3$  及び  $R^4$  が H を表す、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項 9】

$X^2$ 、 $X^3$  の 1 つが N を表し、他の 1 つが C を表すか、又は  $X^2$  及び  $X^3$  が C を表す、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項 10】

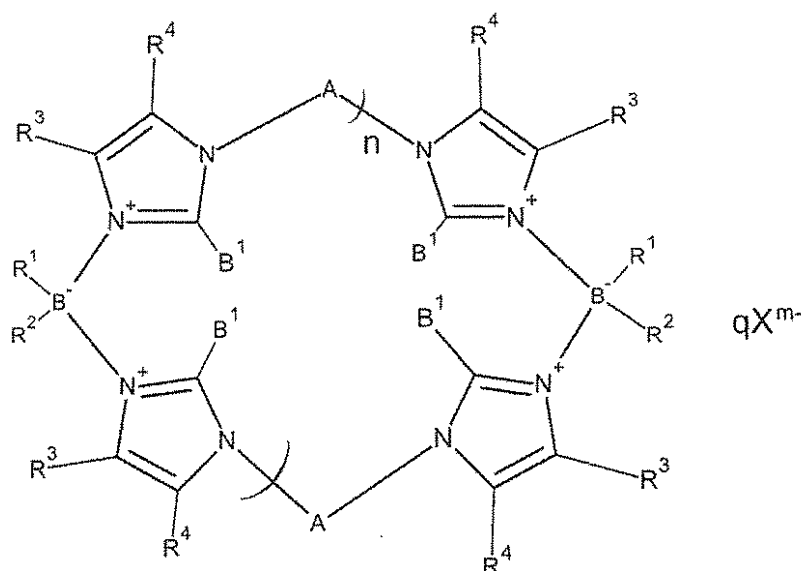
$B^1$  が H を表す、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の化合物。

## 【請求項 11】

式 (I b) :

## 【化 4】

10



20

(Ib)

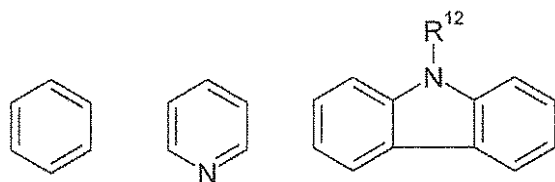
(式中、 $B^1$ 、A、q、m、X、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、請求項 1 ~ 10 に記載の定義を有し、B はホウ素を表す。) の請求項 1 に記載の化合物。

## 【請求項 12】

30

A が、

## 【化 5】



であり、 $R^{12}$  が、 $C_1 - C_{15}$  アルキル基、( $C_1 - C_5$ ) アルキル - アリール基、又は - (( $C_1 - C_5$ ) アルキル) $_r$  - O - (( $C_1 - C_5$ ) アルキル) 基であり、r が 1 ~ 5 の整数を表す、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の化合物。

40

## 【請求項 13】

アニオンをクエンチングするための、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の化合物の使用。

## 【請求項 14】

アニオンを検出するための、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の化合物の使用。

## 【請求項 15】

媒体を処理するための、請求項 13 に記載の化合物の使用。

## 【請求項 16】

媒体の定性分析及び定量分析のための、請求項 14 に記載の化合物の使用。

50

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、例えば、放射性元素からの元素、特にアニオン、好ましくはモノアニオンの検出及び／又はクエンチングを可能にする化合物に関する。

**【背景技術】****【0002】**

イオン、特にそのアニオン組成を決定するための、媒体、例えば、天然の水性液体媒体（地下水）、汚染液体媒体（例えば、汚染水）、溶媒、生体媒体、液体食品媒体（水、ミルクなど）の定性分析及び定量分析は、存在する様々なイオンを１つずつ検出することが一般に要求されるので、複雑であることが分かる。

10

**【0003】**

従って、媒体中に存在するイオン、特にアニオン、好ましくはモノアニオンを容易且つ迅速に検出及び定量化する単純且つ効率的な手段を提供する必要性が存在する。

**【0004】**

さらに、例えば、ウランの核分裂生成物であるヨウ素から特に生じるイオンは、原子力事故（accident）又は小事故（incident）の後に水に容易に溶解し得る。放射性元素の漏出は、公衆衛生に関して甚だしい結果を有し得る、重大なレベルの放射線被爆や汚染水から食物連鎖への放射性元素の組み込みを引き起こすかもしれない。

20

**【0005】**

放射性元素のいくつかはまた、医療分野においても使用され、例えば、ヨウ素は甲状腺癌を治療するために使用される。しかしながら、これらの使用は、多くの廃棄物、特に廃水又は事故で汚染された水の生成を引き起こす。

**【0006】**

従って、これらの放射性廃棄物を処理する可能性を与える、特に、例えば水中に含有される放射性イオンを検出及び／又はクエンチングする可能性を与える効率的な方法を提供する利益がある。

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

30

従って、本発明の目的は、元素、特にイオン、好ましくはアニオン、例えばモノアニオンのクエンチングを可能にする化合物を提供することである。

**【0008】**

さらに、本発明の目的は、アニオンの選択的なクエンチングを可能にする化合物を提供することである。

**【0009】**

また、本発明の目的は、様々な媒体、特に水性媒体中の元素、特にアニオンの検出を可能にする化合物を提供することである。

**【0010】**

さらに、他の目的は、後に続く本発明の記載を読む際に明らかになるであろう。

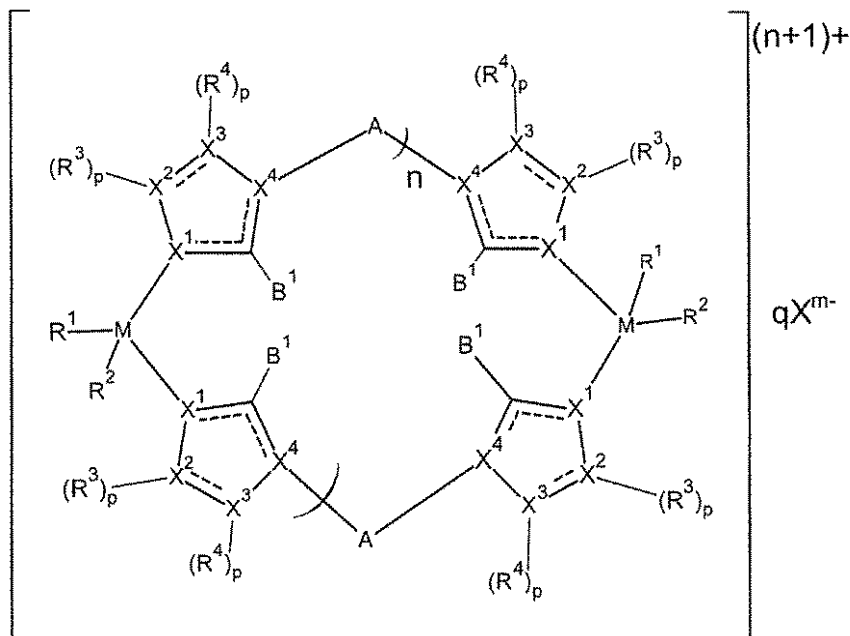
40

**【課題を解決するための手段】****【0011】**

これらの目的は、式（１）：

**【0012】**

## 【化 1】



(I)

## 【 0 0 1 3 】

の化合物に関する本発明によって達成される。

式中：

## 【 0 0 1 4 】

## 【化 2】

## 【 0 0 1 5 】

は、単結合又は二重結合を表し；

mは、1又は2を表し；

nは、1、2又は3を表し；

pは、1又は2を表し；

X<sup>1</sup>はそれぞれ同一であっても異なってもよく、N、P又はSを表し；

X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup>はそれぞれ同一であっても異なってもよく、C、N、O、P又はSを表し；

Mはそれぞれ同一であっても異なってもよく、好ましくは同一であり、ホウ素、アルミニウム及びガリウムから選択される金属を表し；

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ同一であっても異なってもよく、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表し、又はR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はMと共に単環又は多環を形成し、又はR<sup>1</sup>又はR<sup>2</sup>の1つがなくてもよく；

X<sup>m-</sup>は、トリフルオロメチルスルホネート基(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>基、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>基、SbF<sub>5</sub><sup>-</sup>基、ハロゲン、アセテート基(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)、オキサレート基(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、サルフェート基(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、ホスフェート基(HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、タータレート基(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>-</sup>)を表し；

qは、Xがモノアニオン(m=1)又はジアニオン(m=2)であるかに応じて、それぞれ(n+1)又は(n+1)/2を表し；

Aはそれぞれ同一であっても異なってもよく、アリール基、ヘテロアリール基、単環又は多環のいずれかを表し、これらは、

- ハロゲン(F、Cl、Br、I)；
- C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル；
- (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)アルキル-アリール、好ましくは(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)アルキル-フェ

10

20

30

40

50

ニル；

- $(C_1 - C_5)$  アルキル - ヘテロアリール；
- $(C_1 - C_5)$  アルキル - シクロアルキル；
- $(C_1 - C_5)$  アルキル - ヘテロ環；
- $((C_1 - C_5) \text{ アルキル})_r - O - ((C_1 - C_5) \text{ アルキル})$ ；
- $B(R^5)_2$ ；
- $N(R^6)_2$ ；
- $OR^7$ ；
- $O(CO)R^7$ ；
- $OSi(R^6)_3$ ；
- $SR^9$ ；
- $SSi(R^6)_3$ ；
- $N(R^6)_3^+, T^-$ ；
- $N=C=O$ ；
- $NCS$ ；
- $NO_2$ ；
- $NHCOR^7$ ；
- $NHCSR^8$ ；
- $N=CHN(R^7)_2$ ；
- $CN$ ；
- $COOR^7$ ；
- $COR^7$ ；
- $CON(R^7)_2$ ；
- $COO^-Y^+$ ；
- $COSR^7$ ；
- $Si(R^8)_3$ ；
- $P(R^{10})_2$ ；
- $P(=Z)(R^{10})_2$ ；
- $Ge(R^6)_3$ ；
- $Sn(R^6)_3$ ；

10

20

30

から選択される 1 つ又は複数の基によって任意に置換されており；

$r$  は、1 ~ 5 の整数、好ましくは 1 ~ 3 の整数を表し；

$R^5$  は同一であっても異なってもよく、H、OH、 $R^6$  を表し；

$R^6$  は同一であっても異なってもよく、H、O - アルキル基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、OH 基を表し、好ましくは  $R^6$  は同一であっても異なってもよく、H、O - アルキル基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を表し；

$R^7$  は同一であっても異なってもよく、H、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基を表し；

$R^8$  は同一であっても異なってもよく、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $OR^7$ 、 $NR^7$  を表し；

40

$R^9$  は同一であっても異なってもよく、H、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $COR^7$  基、 $R^7C=NH$  基を表し；

$R^{10}$  は同一であっても異なってもよく、 $R^6$  基、O - アリール基、O - ヘテロアリール基を表し；

$T^-$  は同一であっても異なってもよく、ハロゲン、スルホネート、ホスフィネート、ホスフェート、リンからのアニオン（例えば、 $PF_6^-$ ）、アンチモンからのアニオン（例えば、 $SbF_5^-$ ）、ホウ素からのアニオン（例えば、 $BF_4^-$ ）を表し；

$Y$  は同一であっても異なってもよく、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、ランタニド又はアンモニウムを表し；

$Z$  は同一であっても異なってもよく、O、S、 $NR^{10}$  基を表し；

50



$R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、

- H
- ハロゲン、例えば、F、Cl、Br、I；
- $B(R^5)_2$ ；
- $N(R^6)_2$ ；
- $OR^7$ ；
- $O(CO)R^7$ ；
- $OSi(R^6)_3$ ；
- $SR^9$ ；
- $SSi(R^6)_3$ ；
- $N(R^6)_3^+ , T^-$ ；
- $N=C=O$ ；
- $NCS$ ；
- $NO_2$ ；
- $NHCOR^7$ ；
- $NHCSR^8$ ；
- $N=CHN(R^7)_2$ ；
- $CN$ ；
- $COOR^7$ ；
- $COR^7$ ；
- $CON(R^7)_2$ ；
- $COO^-Y^+$ ；
- $COSR^7$ ；
- $Si(R^8)_3$ ；
- $P(R^{10})_2$ ；
- $P(=Z)(R^{10})_2$ ；
- $Ge(R^6)_3$ ；
- $Sn(R^6)_3$ ；

10

20

を表し、又は  $R^3$  及び  $R^4$  は  $X^2$  及び  $X^3$  と共にシクロアルキル基、ヘテロ環基、アリール基又はヘテロアリール基を形成し；

30

$B^1$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、H、ハロゲン、 $NHR^{11}$ 、OHを表し；

$R^{11}$  は同一であっても異なってもよく、 $R^7$ 、 $COR^7$ 、 $COOR^7$ 、 $Si(R^6)_3$ を表す。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】化合物1・2Iの添加した当量数（縦軸）に対する化合物1・2Brのイミダゾリウムのppm（横軸）についてのプロトン化学シフトを説明する。

【図2】化合物1・2Iの添加した当量数（縦軸）に対する化合物1・2Brの1,3-ビスイミダゾリウム-フェニル基の2位のppm（横軸）についてのプロトン化学シフトを説明する。

40

【図3】ヨウ化カリウムの添加した当量数（縦軸）に対する化合物1・2Brのイミダゾリウム基の2位におけるプロトンのppm（横軸）についての化学シフトを説明する。

【図4】ヨウ化カリウムの添加した当量数（縦軸）に対する化合物1・2Brのイミダゾリウム基の2位におけるプロトンのppm（横軸）についての化学シフトを説明する。

【図5】ヨウ化カリウムの添加した当量数（縦軸）に対する化合物1・2Clのイミダゾリウム基の2位におけるプロトンのppm（横軸）についての化学シフトを説明する。

【図6】ヨウ化カリウムの添加した当量数（縦軸）に対する化合物1・2Clのイミダゾリウム基の2位におけるプロトンのppm（横軸）についての化学シフトを説明する。

【図7】塩化リチウムを添加する前後の化合物1・2Iのプロトンの化学シフトを説明す

50

る（第 1 のグラフは添加前の化学シフトであり、第 2 のグラフは添加後の化学シフトである）。

【発明を実施するための形態】

【0017】

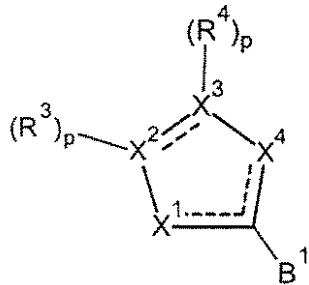
p の値は、原子  $X^2$ 、 $X^3$  の原子価を満足するために当業者によって決定されてもよいと理解されるべきである。

【0018】

$X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ 、 $B^1$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は、同じ環：

【0019】

【化 3】



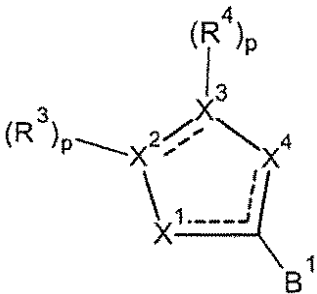
10

【0020】

の内部で同一であっても異なってもよく、又は式 (I) の化合物において同一若しくは異なる環：

20

【化 4】



30

【0021】

を形成するために同一であっても異なってもよいと理解されるべきである。

【0022】

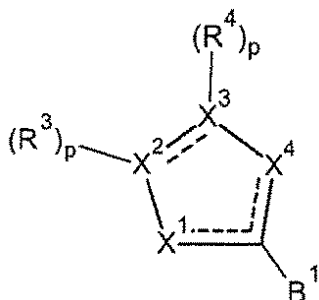
$R^1$ 、 $R^2$  及び M は、式 (I) の化合物において同一又は異なる  $M R^1 R^2$  基を形成するために同一であっても異なってもよいと理解されるべきである。

【0023】

従って、式 (I) の化合物において、基：

【0024】

【化 5】



40

【0025】

は全て同一又は異なると理解されるべきである。また、式 (I) の化合物において、 $M R^1 R^2$  基は全て同一又は異なると理解されるべきである。また、式 (I) の化合物におい

50

て、A基は全て同一又は異なると理解されるべきである。

【0026】

好ましくは、式(I)の化合物において、nは1又は2、好ましくは1を表す。

【0027】

好ましくは、式(I)の化合物において、Aは、アリール基、特に $C_6 - C_{12}$ アリール基、又はヘテロアリール基、特に5～13員のヘテロアリール基、単環又は多環のいずれかを表し、これらは、特に、 $C_1 - C_{15}$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル基、( $C_1 - C_5$ )アルキル-アリール基、好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキル-フェニル基；( $C_1 - C_5$ )アルキル-ヘテロアリール基；( $C_1 - C_5$ )アルキル-シクロアルキル基；( $C_1 - C_5$ )アルキル-ヘテロ環基又は-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)<sub>r</sub>-O-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)基で任意に置換されていてもよく、rは1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表す。

10

【0028】

好ましくは、式(I)の化合物において、Aは、アリール基、特に $C_6 - C_{12}$ アリール基、又はヘテロアリール基、特に5～13員のヘテロアリール基、単環又は多環のいずれかを表し、これらは、特に、 $C_1 - C_{15}$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル基、( $C_1 - C_5$ )アルキル-アリール基、好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキル-フェニル基；又は-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)<sub>r</sub>-O-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)基で任意に置換されていてもよく、rは1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表す。

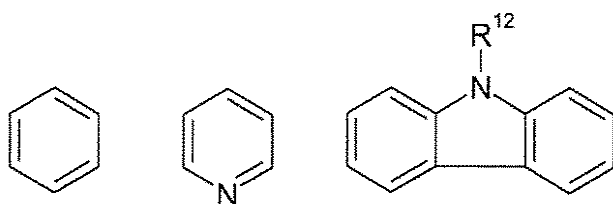
【0029】

20

好ましくは、Aは、フェニル基、ピリジン基又はカルバゾール基を表し、これらは、特に、アルキル基、特に( $C_1 - C_{15}$ )アルキル基、好ましくは( $C_1 - C_{10}$ )アルキル基、又は-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)<sub>r</sub>-O-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)基で任意に置換されていてもよく、rは1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表す。好ましくは、Aは、

【0030】

【化6】



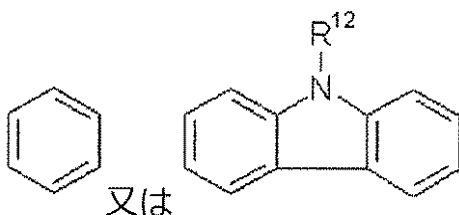
30

【0031】

好ましくは

【0032】

【化7】



40

【0033】

を表し、 $R^{12}$ は、アルキル基、特に $C_1 - C_{15}$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル基、( $C_1 - C_5$ )アルキル-アリール基、好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキル-フェニル基；又は-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)<sub>r</sub>-O-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)を表し、rは1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表す。

【0034】

好ましくは、式(I)の化合物において、 $X^{m-}$ は、トリフルオロメチルスルホネート

50

基、 $\text{BF}_4^-$  基、 $\text{PF}_6^-$  基又は  $\text{SbF}_5^-$  基を表し、 $q$  は  $n + 1$  を表す。好ましくは、式 (I) の化合物において、 $\text{X}^m$  は、トリフルオロメチルスルホネート基を表し、 $q$  は  $n + 1$  を表す。

【0035】

好ましくは、式 (I) の化合物において、 $\text{X}^1$  は  $\text{N}$  を表し、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、 $\text{X}^4$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $\text{C}$  又は  $\text{N}$  を表す。1つの実施形態では、式 (I) の化合物において、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^4$  は  $\text{N}$  を表し、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  の1つは  $\text{N}$  を表し、他の1つは  $\text{C}$  を表す。他の実施形態では、好ましくは、式 (I) の化合物において、 $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^4$  は  $\text{N}$  を表し、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  は  $\text{C}$  を表す。

【0036】

好ましくは、式 (I) の化合物において、 $\text{M}$  はホウ素を表す。

【0037】

好ましくは、式 (I) の化合物において、 $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  は  $\text{H}$  を表す。

【0038】

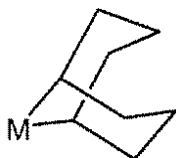
好ましくは、式 (I) の化合物において、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、アルキル基、特に  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル基、例えば  $\text{C}_1 - \text{C}_5$  アルキル基を表し、又は  $\text{M}$  と共に単環（例えば、5～6員の単環）若しくは多環（例えば、9～15員の多環）、好ましくは多環を形成する。

【0039】

好ましくは、式 (I) の化合物において、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は、アルキル基、特に  $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$  アルキル基、例えば  $\text{C}_1 - \text{C}_5$  アルキル基を表し、又は  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  が  $\text{M}$  と共に9員

【0040】

【化8】

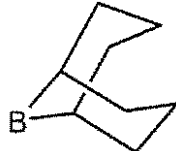


【0041】

好ましくは基：

【0042】

【化9】



【0043】

を形成する。

【0044】

好ましくは、式 (I) の化合物において、 $\text{B}^1$  は  $\text{H}$  を表す。

【0045】

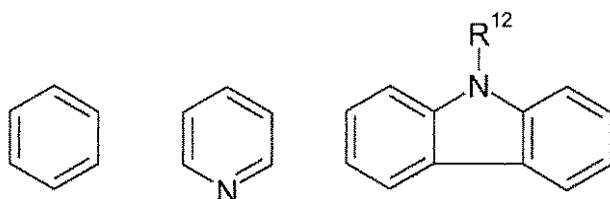
好ましくは、式 (I) の化合物において、

- $\text{X}^1$  及び  $\text{X}^4$  は  $\text{N}$  を表し；及び / 又は
- $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  はそれぞれ同一であっても異なってもよく、 $\text{C}$  又は  $\text{N}$  のいずれかを表し；及び / 又は
- $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^4$  は  $\text{N}$  を表し、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  の1つが  $\text{N}$  を表し、他の1つが  $\text{C}$  を表し；及び / 又は
- $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^4$  は  $\text{N}$  を表し、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$  は  $\text{C}$  を表し；及び / 又は
- $\text{M}$  はホウ素を表し；及び / 又は

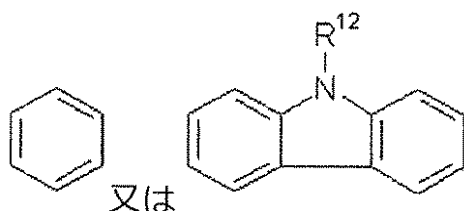
- Aは、アリール基、特に $C_6 - C_{12}$ アリール基、又はヘテロアリール基、特に5～13員のヘテロアリール基、単環又は多環のいずれかを表し、これらは、特に、 $C_1 - C_{15}$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル基、( $C_1 - C_5$ )アルキル-アリール基、好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキル-フェニル基又は-( $(C_1 - C_5)$ アルキル) $_r$ -O-( $(C_1 - C_5)$ アルキル)基で任意に置換されていてもよく、rは1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表し；及び/又は

- Aは、フェニル基、ピリジン基又はカルバゾール基を表し、これらは、特に、アルキル基、特に $C_1 - C_{15}$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル基、( $C_1 - C_5$ )アルキル-アリール基、好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキル-フェニル基又は-( $(C_1 - C_5)$ アルキル) $_r$ -O-( $(C_1 - C_5)$ アルキル)基で任意に置換されていてもよく、rは1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表し；及び/又は

- Aは、  
【0046】  
【化10】



【0047】  
好ましくは  
【0048】  
【化11】



【0049】  
を表し、 $R^{12}$ は、アルキル基、特に $C_1 - C_{15}$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル基、( $C_1 - C_5$ )アルキル-アリール基、好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキル-フェニル基又は-( $(C_1 - C_5)$ アルキル) $_r$ -O-( $(C_1 - C_5)$ アルキル)を表し、rは1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表し；

- pは1を表し；及び/又は
- $R^3$ 及び $R^4$ はHを表し；及び/又は
- nは1又は2を表し；及び/又は
- nは1を表し；及び/又は
- Mはホウ素を表し；及び/又は

-  $R^1$ 及び $R^2$ は、アルキル基、特に $C_1 - C_{10}$ アルキル基、例えば $C_1 - C_5$ アルキル基を表し、又はMと共に単環（例えば、5～6員の単環）若しくは多環（例えば、9～15員の多環）、好ましくは多環を形成し；

-  $R^1$ 及び $R^2$ は、アルキル基、特に $C_1 - C_{10}$ アルキル基、例えば $C_1 - C_5$ アルキル基を表し、又は $R^1$ 及び $R^2$ がMと共に9員の多環、好ましくはピシクロ[3.3.1]ノナン-9-イル基を形成し；及び/又は

- $B^1$ はHを表す。

【0050】

好ましくは、式(I)の化合物は、式(Ia)の化合物である。

【0051】

10

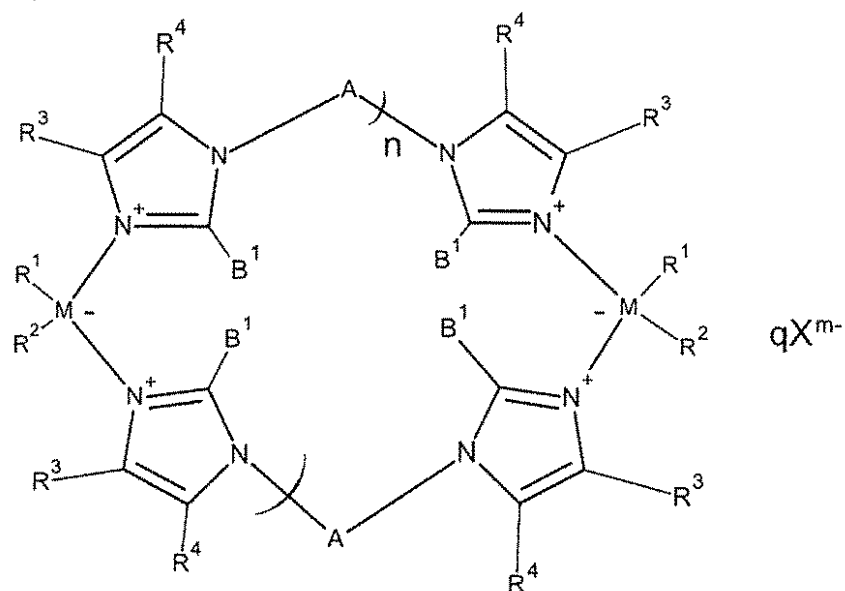
20

30

40

50

## 【化 1 2】



10

(Ia)

## 【 0 0 5 2】

式中、 $B^1$ 、 $A$ 、 $q$ 、 $X$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $R^1 \sim R^4$ は、上記の定義を有し、 $M$ は同一であり、ホウ素、アルミニウム及びガリウムから選択される金属を表す。

20

## 【 0 0 5 3】

式(Ia)の化合物において、 $R^1$ 基及び $R^2$ 基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式(Ia)の化合物において、 $B^1$ 基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式(Ia)の化合物において、 $R^3$ 基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式(Ia)の化合物において、 $R^4$ 基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式(Ia)の化合物において、 $A$ 基は全て同一又は異なると理解されるべきである。

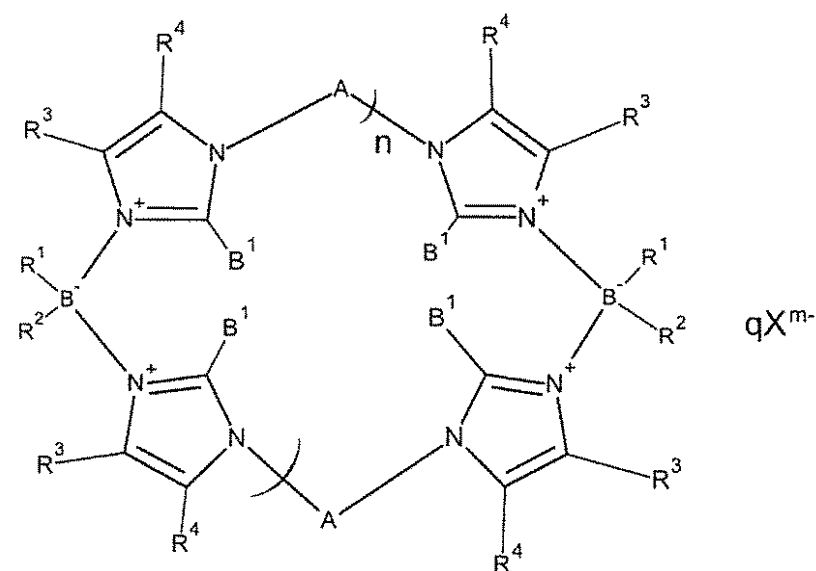
## 【 0 0 5 4】

好ましくは、式(I)の化合物は、式(Ib)の化合物である。

## 【 0 0 5 5】

30

## 【化 1 3】



40

(Ib)

## 【 0 0 5 6】

式中、 $B^1$ 、 $A$ 、 $q$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $X$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、上記の定義を有し、

50

B はホウ素を表す。

【 0 0 5 7 】

式 ( I a ) の化合物において、 $B^1$  基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式 ( I a ) の化合物において、 $R^1$  基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式 ( I a ) の化合物において、 $R^2$  基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式 ( I a ) の化合物において、 $R^3$  基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式 ( I a ) の化合物において、 $R^4$  基は全て同一又は異なると理解されるべきである。式 ( I a ) の化合物において、A 基は全て同一又は異なると理解されるべきである。

【 0 0 5 8 】

好ましくは、式 ( I b ) の化合物において、 $R^1$  及び  $R^2$  は、アルキル基、特に  $C_1 - C_{10}$  アルキル基、例えば  $C_1 - C_5$  アルキル基を表し、又は M と共に単環 (例えば、5 ~ 6 員の単環) 若しくは多環 (例えば、9 ~ 15 員の多環)、好ましくは多環を形成する。好ましくは、 $R^1$  及び  $R^2$  は、アルキル基、特に  $C_1 - C_{10}$  アルキル基、例えば  $C_1 - C_5$  アルキル基を表し、又は  $R^1$  及び  $R^2$  が M と共に 9 員の多環、好ましくはピシクロ [ 3 . 3 . 1 ] ノナン - 9 - イル基を形成する。

【 0 0 5 9 】

好ましくは、式 ( I b ) の化合物において、 $R^3$  及び  $R^4$  は H を表す。

【 0 0 6 0 】

好ましくは、式 ( I b ) の化合物において、 $B^1$  は H を表す。

【 0 0 6 1 】

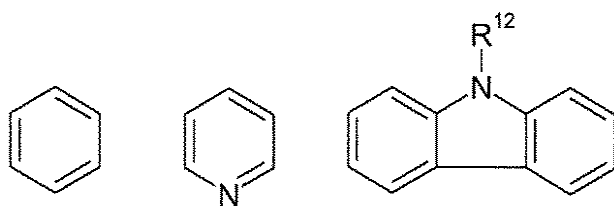
好ましくは、式 ( I b ) の化合物において、A は、アリール又はヘテロアリール、単環又は多環のいずれかを表し、これらは、特に、 $C_1 - C_{15}$  アルキル基、好ましくは  $C_1 - C_{10}$  アルキル基、( $C_1 - C_5$ ) アルキル - アリール基、好ましくは ( $C_1 - C_5$ ) アルキル - フェニル基又は - (( $C_1 - C_5$ ) アルキル) $_r$  - O - (( $C_1 - C_5$ ) アルキル) 基で任意に置換されていてもよく、 $r$  は 1 ~ 5 の整数、好ましくは 1 ~ 3 の整数を表す。

【 0 0 6 2 】

好ましくは、式 ( I b ) の化合物において、A は、

【 0 0 6 3 】

【 化 1 4 】

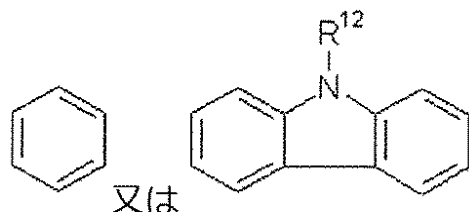


【 0 0 6 4 】

好ましくは

【 0 0 6 5 】

【 化 1 5 】



【 0 0 6 6 】

を表し、 $R^{1,2}$  は、 $C_1 - C_{15}$  アルキル基、好ましくは  $C_1 - C_{10}$  アルキル基、( $C_1 - C_5$ ) アルキル - アリール基、好ましくは ( $C_1 - C_5$ ) アルキル - フェニル基又は - (( $C_1 - C_5$ ) アルキル) $_r$  - O - (( $C_1 - C_5$ ) アルキル) 基を表し、 $r$  は 1 ~

10

20

30

40

50

5の整数、好ましくは1～3の整数を表す。

【0067】

好ましくは、式(Ib)の化合物において、 $R^3$ 及び $R^4$ はHを表し、 $B^1$ はHを表し、Aは、アリール又はヘテロアリール、単環又は多環のいずれかを表し、これらは任意に置換されていてもよい。

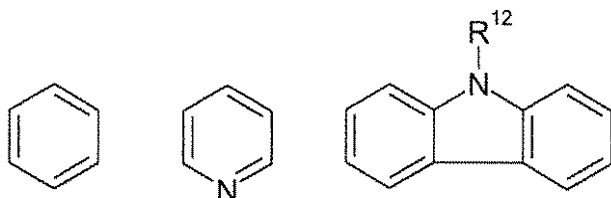
【0068】

好ましくは、式(Ib)の化合物において、 $R^3 \sim R^6$ はHを表し、 $B^1$ 、 $B^2$ はHを表し、Aは、

【0069】

【化16】

10



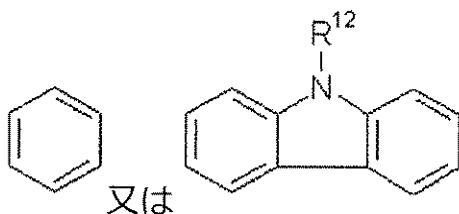
【0070】

好ましくは

【0071】

【化17】

20



【0072】

を表し、 $R^{12}$ は、 $C_1 - C_{15}$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル基、( $C_1 - C_5$ )アルキル-アリール基、好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキル-フェニル基又は-(( $C_1 - C_5$ )アルキル-O) $_q$ -O-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)基を表し、 $r$ は1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表す。

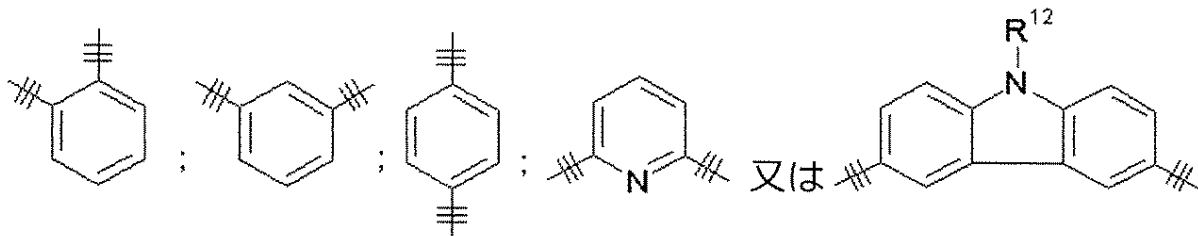
30

【0073】

好ましくは、Aは、

【0074】

【化18】



40

【0075】

を表す。

$R^{12}$ は、 $C_1 - C_{15}$ アルキル基、好ましくは $C_1 - C_{10}$ アルキル基、( $C_1 - C_5$ )アルキル-アリール基、好ましくは( $C_1 - C_5$ )アルキル-フェニル基又は-(( $C_1 - C_5$ )アルキル) $_r$ -O-(( $C_1 - C_5$ )アルキル)基を表し、 $r$ は1～5の整数、好ましくは1～3の整数を表し、

【0076】



【化 19】



【0077】

は、イミダゾール環の窒素原子に対する結合部位を表す。

【0078】

好ましくは、式 (I b) の化合物において、 $n$  は 1 を表す。

【0079】

好ましくは、式 (I b) の化合物において、 $X^{m-}$  は、トリフルオロメチルスルホネート基、 $BF_4^-$  基、 $PF_6^-$  基又は  $SbF_5^-$  基を表し、 $q$  は  $n+1$  を表す。好ましくは、式 (I b) の化合物において、 $X^{m-}$  は、トリフルオロメチルスルホネート基を表し、 $q$  は  $n+1$  を表す。

10

【0080】

本発明において、下記の用語は、別段の指示がない限り、下記の意味を有する。

- 「アルキル」又は「アルキル - 」は、1 ~ 30 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 15 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 10 個の炭素原子、例えば 1 ~ 5 個の炭素原子を含む直鎖又は分枝鎖の飽和炭化水素鎖、特に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル及びデシルを表し；

- 「アリール」又は「アリール - 」は、5 ~ 20 個の炭素原子、好ましくは 5 ~ 12 個の炭素原子を含む単環又は多環の芳香族炭化水素基、例えば、フェニル基又はナフチル基を表し；

20

- 「ヘテロアリール」又は「ヘテロアリール - 」は、1 つ又はいくつかのヘテロ原子（同一又は異なり、窒素、酸素、硫黄及びリンで形成される群から選択される）を更に含む単環又は多環の芳香族炭化水素基（各環は 5 又は 6 員を含む）を表し、ヘテロアリール基の例は、ピリジル基、キノリル基、イミダゾリル基、テトラゾリル基であり（このリストは限定ではない）；

- 「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素を指定し；

- 「シクロアルキル」又は「シクロアルキル - 」は、3 ~ 30 個の炭素原子を持つ環状アルキル基を表し、例として、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシルなどを挙げることができる；

30

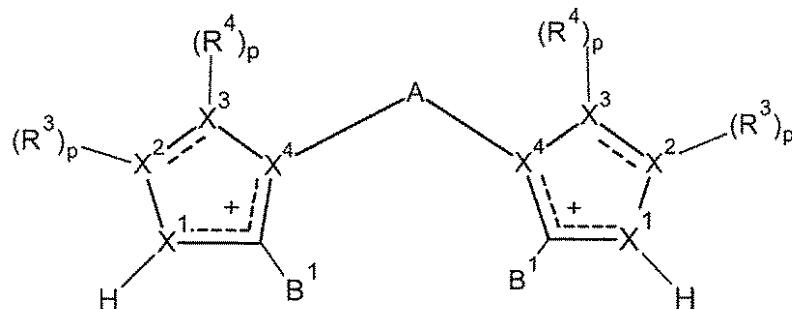
- 「ヘテロ環」は、3 ~ 10 個の炭素原子及び 1 ~ 3 個のヘテロ原子（好ましくは窒素、酸素、硫黄）を含む飽和又は不飽和環基を表し、例として、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0081】

また、本発明の目的は、式 (II) の  $n+1$  化合物と式 (III) の  $n+1$  化合物との間の反応を含む式 (I) の化合物の調製方法である。

【0082】

【化 20】



40

(II);  $MR^1R^2X$  (III),

【0083】

$n$ 、 $p$ 、 $M$ 、 $A$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $B^1$ 、 $X$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  及び  $X^4$  は上記で定義した通りである。

50

## 【 0 0 8 4 】

好ましくは、本発明の方法は、80 ~ 150 の間に含まれる温度で適用される。

## 【 0 0 8 5 】

好ましくは、本発明の方法は、溶媒（例えば、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ジクロロエタン、ジクロロメタン、トルエン、トリフルオロメチルベンゼン、ジメチルスルホキシドから選択される）の存在下で適用される。

## 【 0 0 8 6 】

また、本発明の目的は、アニオンを検出するための式（I）の化合物の使用である。好ましくは、本発明の範囲内において、これらのアニオンはモノアニオンである。好ましくは、本発明の範囲内において、アニオンは、ハロゲン化物（halides）、カルボキシレート、硝酸エステル（nitrates）から選択される。好ましくは、アニオンは、ハロゲン化物及びカルボキシレートから選択される。好ましくは、アニオンは、陰電荷が、単一の原子（非局在化されておらず、例えば、ハロゲン化物（臭化物、塩化物、フッ化物、ヨウ化物））又は2つの原子（例えば、カルボキシレート）に集中しているアニオンである。

## 【 0 0 8 7 】

理論に拘束されることを意図しないが、アニオンは、本発明に従う式（I）、（I a）又は（I b）の化合物によって形成されるかご（cage）内に入り、水素結合又は静電相互作用により、このかご内で安定化されるであろう。ポジティブモードでの質量分析による解析は、アニオンの種類を決定すると共にアニオンを定量化する可能性を与えるであろう。

## 【 0 0 8 8 】

従って、本発明は、本発明に従う式（I）の化合物との媒体の接触及び得られた媒体の質量分析による分析を含む、媒体、特に液体媒体の定性分析及び定量分析の方法に関する。媒体は、如何なる液体媒体、例えば、天然の媒体（川、水源、地下水）、食品媒体（水、ミルク）、生体媒体、汚染媒体（例えば、化学元素、放射性元素などによって汚染された水）、溶媒などであり得る。有利に、媒体のアニオンの想定される組成に関して、分析されるべき媒体中で本発明に従う化合物の過剰使用は、各アニオン、好ましくはモノアニオンの単一の注入検出及び定量化を可能にする。

## 【 0 0 8 9 】

また、本発明は、媒体、好ましくは液体媒体の定性分析及び定量分析のための本発明に従う化合物の使用に関する。

## 【 0 0 9 0 】

また、本発明は、媒体、特に液体媒体中のアニオン、好ましくはモノアニオン、特に放射性モノアニオンをクエンチングするための本発明に従う化合物の使用に関する。

## 【 0 0 9 1 】

本発明の範囲内において、クエンチングは、後で説明されるように可逆であってもよいことが理解されるべきである。

## 【 0 0 9 2 】

有利に、式（I）の化合物の構造によれば、特にAの種類によれば、アニオンは、選択的且つ任意に可逆的にクエンチングされ得るであろう。

## 【 0 0 9 3 】

好ましくは、本発明の目的は、式（I）、（I a）又は（I b）、好ましくは（I b）の化合物（式中、Aは、塩素、フッ素又は酢酸アニオンを検出及びクエンチングするためのフェニル基又はピリジン基を表す）の使用である。

## 【 0 0 9 4 】

好ましくは、本発明の目的は、式（I）、（I a）又は（I b）、好ましくは（I b）の化合物（式中、Aは、ヨウ素イオンを検出及びクエンチングするためのカルバゾール基を表す）の使用である。

## 【 0 0 9 5 】

如何なる理論によって拘束されることを意図しないが、アニオンは、本発明に従う式 (I)、(I a) 又は (I b) の化合物によって形成されるかご内に入り、水素結合又は静電相互作用により、このかご内で安定化されるであろう。

【0096】

本発明の化合物が有する、アニオンをクエンチングする能力は、様々な媒体の処理、特に廃水又は汚染水（特に放射性元素、例えばヨウ化セシウムで汚染された）の処理において、当該化合物を使用することができる可能性を有利に与える。

【0097】

従って、本発明はまた、処理されるべき媒体中への本発明に従う式 (I) の化合物の添加を含む、廃水又は汚染水（特に放射性元素を持つ）を処理する方法に関する。好ましくは、処理方法は、除染方法（特に、廃水中に含有され得る放射性アニオンを除去するための）である。好ましくは、本発明の目的は、式 (I)、(I a) 又は (I b)、好ましくは (I b) の化合物（式中、A は、塩素、フッ素又は酢酸アニオンをクエンチング及び除去するためのフェニル基又はピリジン基を表す）の使用である。

【0098】

好ましくは、本発明は、式 (I)、(I a) 又は (I b)、好ましくは (I b) の化合物（式中、A は、ヨウ素イオンをクエンチング及び除去するためのカルバゾール基を表す）の使用に関する。

【0099】

有利に、本発明の化合物は、支持体、例えば固体支持体上に接合され (grafted)、これは、例えば濾過により、所望のアニオンをクエンチングする本発明の化合物を回収する可能性を有利に与える。接合は、特にシリカタイプ若しくはグラフェン（カーボンナノチューブ）の表面又はポリマー上に、当業者に公知の標準的な方法で行われる。

【0100】

有利に、クエンチングは可逆的であり得る。この可逆性は、目的が媒体からアニオンを抽出し、それを回収することができることである場合に特に有利であり得る。本発明による化合物においてクエンチングしたアニオンを回収するために、本発明に従う錯体化合物 / アニオンは、別のアニオンの塩の溶液に入れられるべきであり、他のアニオンは、上記したアニオンから好ましくは選択され、且つ本発明の化合物中の既にクエンチングされたアニオンと異なる。別のアニオンの塩を含む溶液は、例えば、塩化物、ヨウ化物、臭化物、フッ化物溶液など、例えば、ヨウ化カリウム、塩化リチウムであり得る。溶液中の他のアニオンの濃度は、クエンチングされたアニオンと本発明の化合物との間の会合定数に依存する。一般に、会合定数が高いと、より高濃度の他のアニオンを有することが適切であろう。

【実施例】

【0101】

本発明は、今回、それらの範囲に限定されない実施例によって説明されるであろう。

【0102】

（実施例 1：本発明に従う式 (I) の化合物の調製）

化合物 1：

【0103】

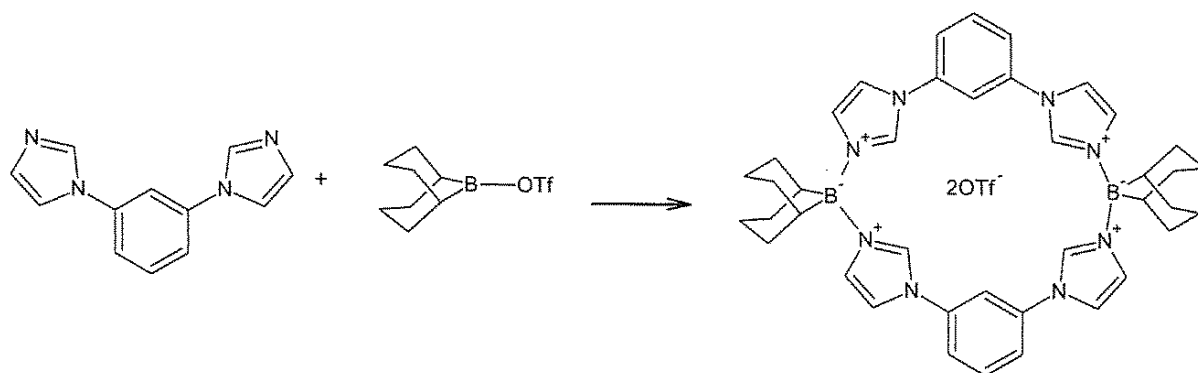
10

20

30

40

## 【化 2 1】



10

## 【0104】

不活性窒素又はアルゴン雰囲気下の反応器において、1,3-ジ(1H-イミダゾール-1-イル)ベンゼン(300mg、1.4mmol、2.0当量)を2mLのアセトニトリルに溶解した。次に、ヘキサン中の9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン-9-イルトリフルオロメタンスルホネートの0.5M溶液(1.4mmol、2.8mL、2.0当量)を20℃でシリンジを用いて急速に添加し、次いで反応混合物を100℃で16時間攪拌した。次に、溶液を室温まで戻し、形成された固体を濾過によって単離し、10mLのジエチルエーテルで洗い、次いで溶媒残留物を除去するために真空下に置いた。白色固体(650mg、0.67mmol、95%)を得た。

20

## 【0105】

$^1\text{H NMR}$  (400MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 1.37 (bs, 4H)、1.64 - 1.93 (m, 24H)、7.78 (s, 4H)、7.86 - 7.99 (m, 8H)、8.20 (s, 4H)、9.21 (s, 4H)

$^{13}\text{C NMR}$  (100MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 19.4 (HMQC)、23.2、30.0、120.4、121.7、123.2、123.9、131.5、135.8 (2C)

$^{19}\text{F NMR}$  (376MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) -77.8 (s, CF<sub>3</sub>)

$^{11}\text{B NMR}$  (128MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 6.9 (bs, B)

30

HRMS (ES,  $[\text{M} - 2\text{OTf}]^{2+}$ )  $[\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8]^{2+}$  の計算値: 330.7102; 検出値: 330.7109; (ES,  $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ )  $[\text{C}_{41}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_3\text{S}]^+$  の計算値: 811.4; 検出値: 811.3

FT-IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3120 (w)、3074 (w)、2921 (w)、2858 (m)、1606 (w)、1539 (w)、1491 (w)、1449 (w)、1274 (w)、1257 (s)、1222 (w)、1152 (s)、1082 (w)、1030 (w)、1006 (w)、919 (w)、873 (w)、835 (w)、828 (w)、793 (w)、737 (w)、688 (w)、632 (w)

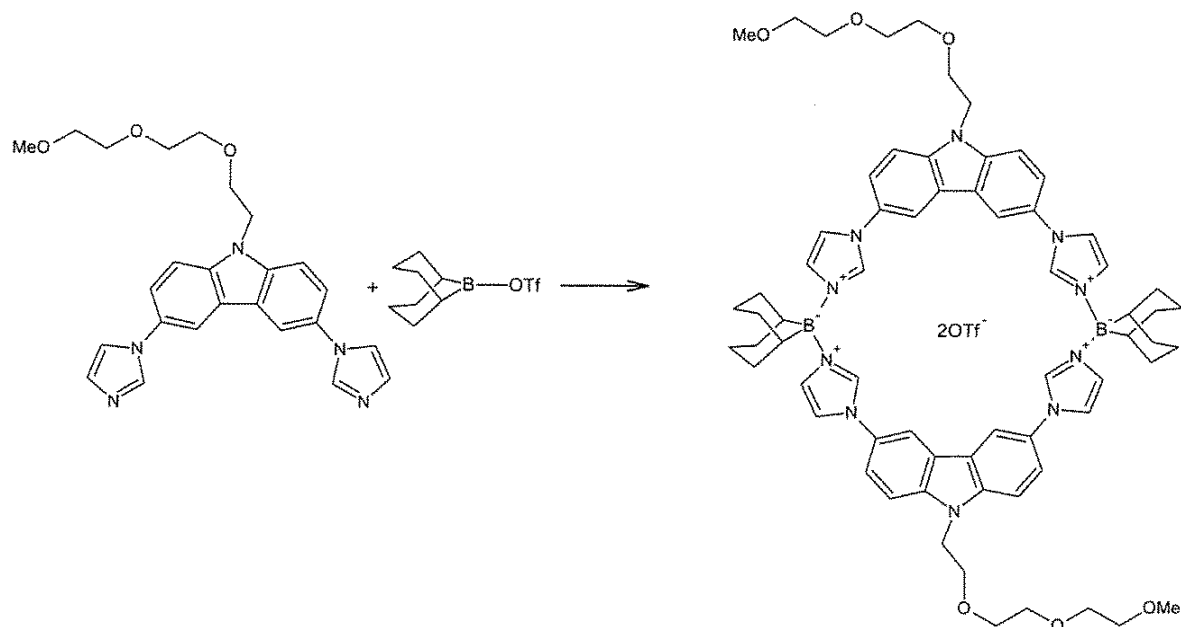
## 【0106】

化合物 2:

40

## 【0107】

## 【化 2 2】



10

## 【0108】

アルゴン雰囲気下の反応器において、3,6-ジ(1H-イミダゾール-1-イル)-9-(2-(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ)エチル)-9H-カルバゾール(900mg、2.0mmol、2.0当量)を3mLのアセトニトリルに溶解した。次に、9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン-9-イルトリフルオロメタンスルホネートの溶液(ヘキサン中で0.5M、2.0mmol、4mL、2.0当量)を室温にて1回で添加した。反応混合物を100で16時間攪拌した。反応媒体を室温まで冷却した後、次に溶媒を蒸発させ、残留物を、溶媒の混合物(10%MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)を用いることにより、シリカゲルのクロマトグラフィーで精製した。溶媒の蒸発後、白色固体(1.21g、0.85mmol、85%)を得た。

20

## 【0109】

<sup>1</sup>H NMR(400MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm) 1.31-1.91(m, 28H)、3.29(s, 3H)、3.38-3.47(m, 16H)、3.80(t, 4H, <sup>3</sup>J=5.5Hz)、4.50(t, 4H, <sup>3</sup>J=5.0Hz)、7.48(s, 4H)、7.61-7.66(m, 8H)、7.75(s, 4H)、8.96(s, 4H)、9.17(s, 4H)

30

<sup>13</sup>C NMR(100MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm) 23.4、30.3、43.9、58.8、69.5、70.4、70.5、70.7、71.7、111.0、113.8、119.3、120.0、123.3、123.5、128.1、134.9、141.1

HRMS(ES、[M-2OTf]<sup>2+</sup>) [C<sub>66</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>の計算値：566.3307；検出値：566.3306；(ES、[M-OTf]<sup>+</sup>) [C<sub>67</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>10</sub>O<sub>9</sub>S]<sup>+</sup>の計算値：1281.6140；検出値：1281.6143

40

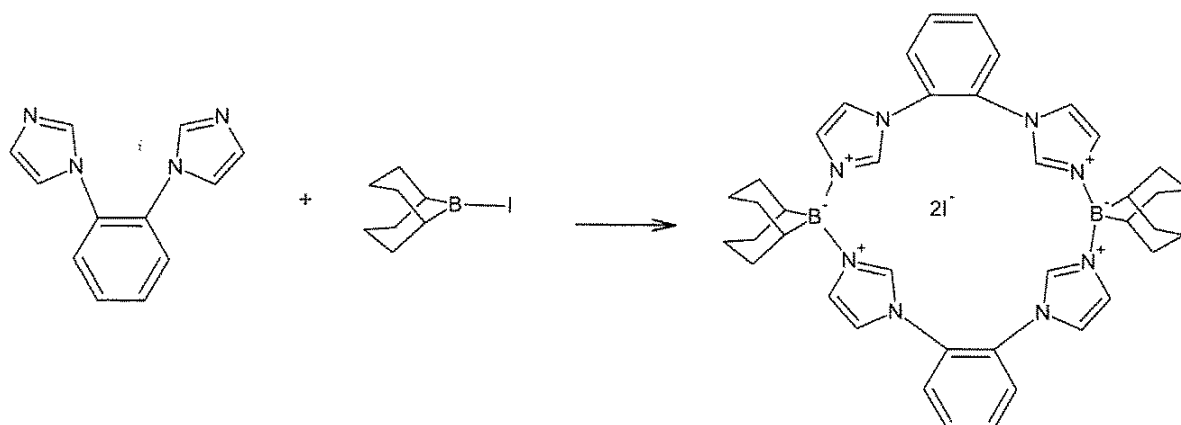
ESI MS(MeOH)m/z [M-2OTf]<sup>2+</sup> [C<sub>66</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>N<sub>10</sub>O<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>の計算値：566.3；検出値：566.5；[M-OTf]<sup>+</sup> [C<sub>67</sub>H<sub>82</sub>B<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>10</sub>O<sub>9</sub>S]<sup>+</sup>の計算値：1281.6；検出値：1281.4

## 【0110】

化合物3：

## 【0111】

## 【化 2 3】



10

## 【0112】

不活性窒素又はアルゴン雰囲気下の反応器において、1,2-ジ(1H-イミダゾール-1-イル)ベンゼン(200mg、0.95mmol、2.0当量)を2mLのアセトニトリルに溶解した。次に、ヘキサン中の9-ヨード-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンの1.0M溶液(0.95mmol、0.95mL、2.0当量)を20℃でシリンジを用いて急速に添加し、次いで反応混合物を100℃で16時間攪拌した。次に、溶液を室温まで冷却し、形成された固体を濾過し、10mLのジエチルエーテルで洗い、次

20

## 【0113】

$^1\text{H}$  NMR(400MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 1.30-1.47(m, 12H)、1.62-1.90(m, 16H)、7.10(s, 4H)、7.71(s, 4H)、7.91-7.96(m, 4H)、8.04-8.08(m, 4H)、9.04(s, 4H)

$^{13}\text{C}$  NMR(100MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 19.4、23.3、29.7、30.0、122.0、124.6、129.2、132.1、132.2、138.5

30

$^{11}\text{B}$  NMR(128MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 6.2(bs, B)

HRMS(ES、 $[\text{M}-2\text{I}]^{2+}$ )  $[\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8]^{2+}$  の計算値：330.7102；検出値：330.7109；(ES、 $[\text{M}-\text{I}]^+$ )  $[\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{I}]^+$  の計算値：789.3227；検出値：789.3245

ESI MS(MeOH)  $m/z$   $[\text{M}-2\text{I}]^{2+}$   $[\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8]^{2+}$  の計算値：331.2；検出値：331.0； $[\text{M}-\text{I}]^+$   $[\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{N}_8\text{I}]^+$  の計算値：789.3；検出値：789.3

FT-IR(ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  3413(w)、3099(w)、3092(w)、3033(w)、2914(w)、2893(w)、2887(w)、1539(m)、1341(w)、1330(w)、1138(w)、1103(w)、1079(w)、929(w)、831(w)、769(w)、737(w)、688(w)、646(w)

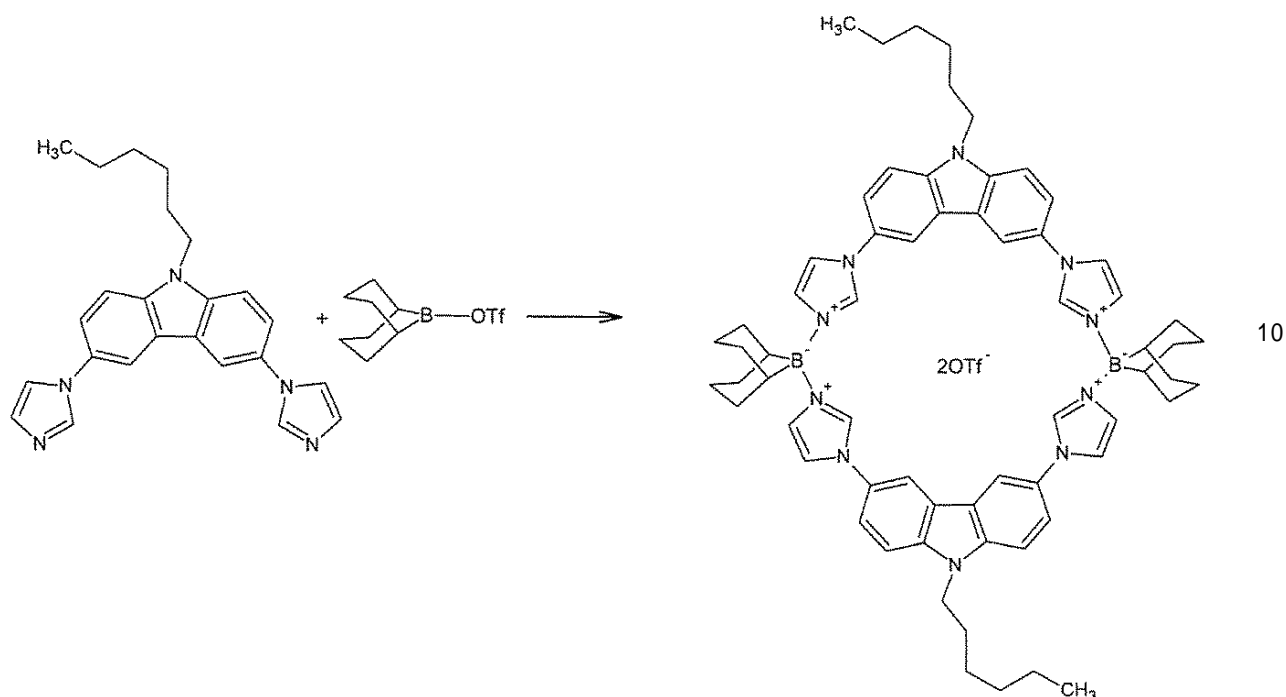
40

## 【0114】

化合物4：

## 【0115】

## 【化 2 4】



## 【0116】

アルゴン雰囲気下の反応器において、9-ヘキシル-3,6-ジ(1H-イミダゾール-1-イル)-9H-カルバゾール(200mg、0.52mmol、2.0当量)を2mLのアセトニトリルに溶解した。次に、9-ボラピシクロ[3.3.1]ノナン-9-イルトリフルオロメタンスルホネートの溶液(ヘキサン中で0.5M、0.52mmol、1.0mL、2.0当量)を室温にて1回で添加した。反応混合物を100℃で16時間攪拌した。反応媒体を室温まで冷却した後、次に溶媒を蒸発させ、残留物を、溶媒の混合物(10% MeOH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)を用いることにより、シリカゲルのクロマトグラフィーで精製した。溶媒の蒸発後、白色固体(0.34g、0.25mmol、99%)を得た。

## 【0117】

<sup>1</sup>H NMR(400MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm) 0.80(t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.0Hz)、1.19-1.84(m, 44H)、4.57(t, 4H, <sup>3</sup>J = 7.3Hz)、7.81-8.0(m, 12H)、8.29(s, 4H)、8.68(s, 4H)、9.09(s, 4H)

<sup>13</sup>C NMR(100MHz、CDCl<sub>3</sub>) (ppm) 13.9、14.2、22.4、23.4、26.8、28.9、30.3、31.4、50.8、110.5、114.1、119.5、120.2、123.3、123.6、128.0、136.1、140.8

<sup>11</sup>B NMR(128MHz、DMSO-d<sub>6</sub>) (ppm) 3.0(bs, B)

HRMS(ES、[M-2OTf]<sup>2+</sup>) [C<sub>64</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>N<sub>10</sub>]<sup>2+</sup>の計算値：504.3293；検出値：504.3300；(ES、[M-OTf]<sup>+</sup>) [C<sub>65</sub>H<sub>78</sub>O<sub>3</sub>N<sub>10</sub>SB<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]<sup>+</sup>の計算値：1157.6111；検出値：1157.6140

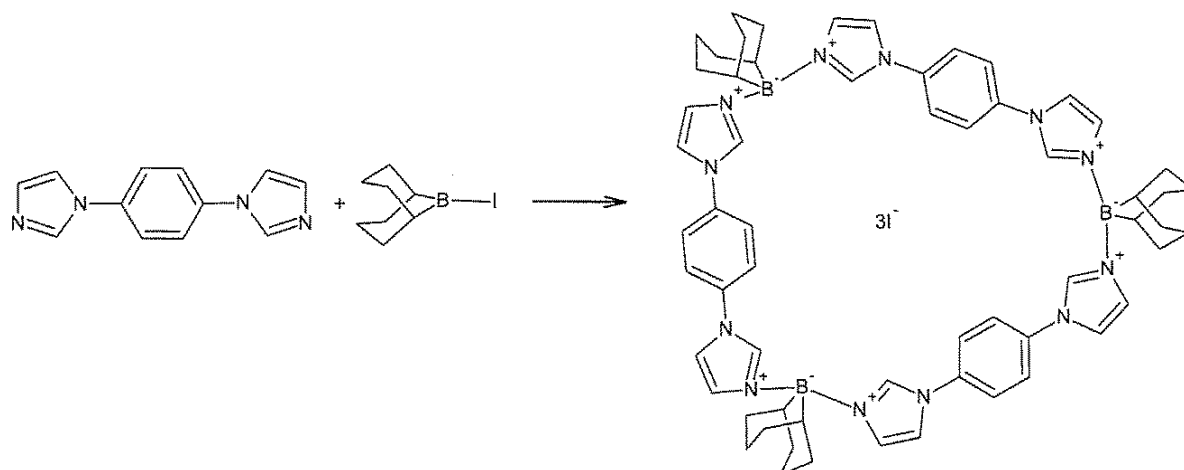
ESI MS(MeOH)m/z [M-2OTf]<sup>2+</sup> [C<sub>64</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>N<sub>10</sub>]<sup>2+</sup>の計算値：504.3；検出値：504.3；[M-OTf]<sup>+</sup> [C<sub>65</sub>H<sub>78</sub>O<sub>3</sub>N<sub>10</sub>SB<sub>2</sub>F<sub>3</sub>]<sup>+</sup>の計算値：1157.6；検出値：1157.8

## 【0118】

化合物5：

## 【0119】

## 【化 25】



10

## 【0120】

不活性窒素又はアルゴン雰囲気下の反応器において、1,4-ジ(1H-イミダゾール-1-イル)ベンゼン(200mg、0.95mmol、3.0当量)を2mLのアセトニトリルに溶解した。次に、ヘキサン中のヨード-9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナンの1.0M溶液(0.95mmol、0.95mL、3.0当量)を20 でシリンジを用いて急速に添加し、次いで反応混合物を100 で16時間攪拌した。次に、溶液を室温まで戻し、形成された固体を濾過によって単離し、10mLのジエチルエーテルで洗い、次いで溶媒残留物を除去するために真空中に置いた。白色固体(415mg、0.31mmol、95%)を得た。

20

## 【0121】

$^1\text{H}$  NMR(400MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 1.30-1.90(m, 42H)、7.75-7.81(m, 6H)、8.03-8.14(m, 12H)、8.26-8.33(m, 6H)、9.35-9.44(m, 6H)

$^{13}\text{C}$  NMR(100MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 19.2、23.2、30.1、122.7、122.8、123.1、123.8、135.1

$^{11}\text{B}$  NMR(128MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 2.9(bs, B)

HRMS(ES、 $[\text{M}-2\text{I}]^{2+}$ )  $[\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{B}_3\text{N}_{12}\text{I}]^{2+}$  の計算値：560.2658；検出値：560.2658

30

FT-IR(ATR)  $\nu(\text{cm}^{-1})$  3440(w)、3426(w)、3411(w)、3113(w)、3089(w)、3071(w)、3014(w)、2980(w)、2920(w)、2889(w)、2847(w)、1645(m)、1577(w)、1533(w)、1486(w)、1450(w)、1417(w)、1377(w)、1333(w)、1277(w)、1261(w)、1255(w)、1219(w)、1155(w)、1108(w)、1080(w)、1065(w)、991(w)、925(w)、879(w)、760(w)、715(w)、645(w)

## 【0122】

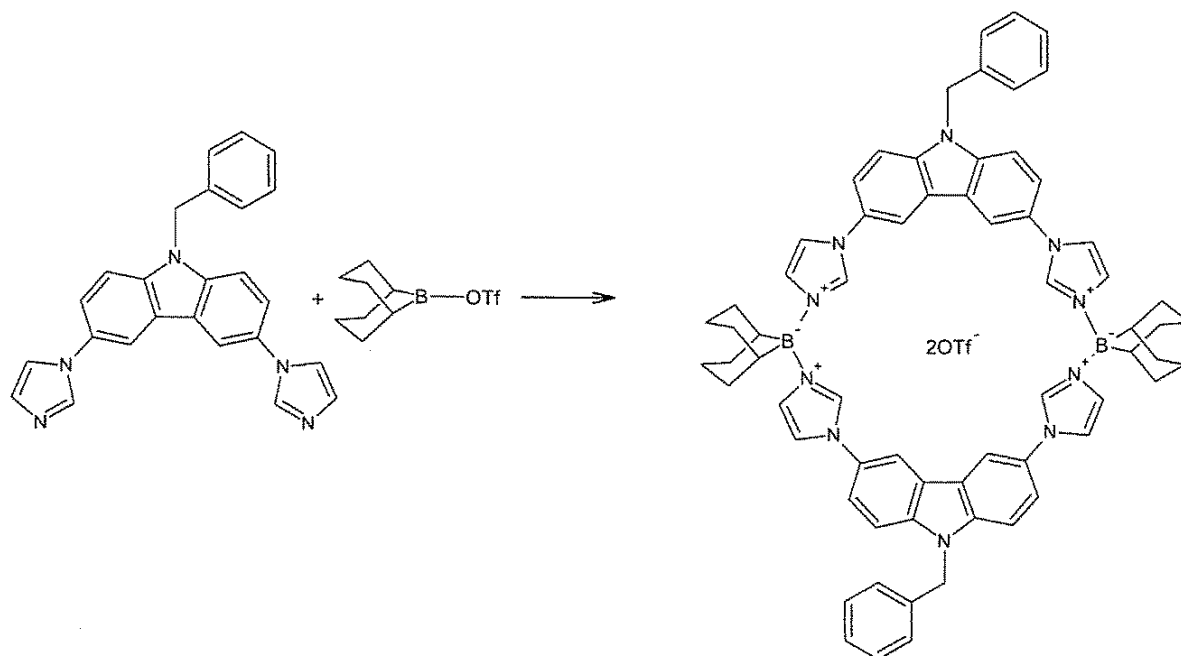
化合物6：

40

## 【0123】



## 【化 26】



10

## 【0124】

アルゴン雰囲気下の反応器において、9 - ベンジル - 3 , 6 - ジ ( 1 H - イミダゾール - 1 - イル ) - 9 H - カルバゾール ( 250 mg、0.64 mmol、2.0 当量 ) を 2 mL のアセトニトリルに溶解した。次に、9 - ボラビシクロ [ 3.3.1 ] ノナン - 9 - イルトリフルオロメタンスルホネートの溶液 ( ヘキサン中で 0.5 M、0.64 mmol、1.3 mL、2.0 当量 ) を室温にて 1 回で添加した。反応混合物を 100 で 16 時間攪拌した。反応媒体を室温まで冷却した後、次に溶媒を蒸発させ、残留物を、溶媒の混合物 ( 10 % MeOH / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ) を用いることにより、シリカゲルのクロマトグラフィーで精製した。溶媒の蒸発後、白色固体 ( 0.41 g、0.31 mmol、97 % ) を得た。

20

## 【0125】

<sup>1</sup>H NMR ( 400 MHz、MeOD - DMSO<sub>6</sub> ) ( ppm ) 1.30 - 2.01 ( m , 28 H )、5.88 ( s , 4 H )、7.16 - 7.32 ( m , 10 H )、7.90 - 7.94 ( m , 8 H )、8.02 ( d , 4 H )、8.24 ( s , 4 H )、8.67 ( s , 4 H )、8.10 ( s , 4 H )

<sup>13</sup>C NMR ( 100 MHz、MeOD - DMSO - d<sub>6</sub> ) ( ppm ) 19.3、23.2、30.1、47.9、111.6、114.3、121.6、121.9、122.0、123.6、126.7、127.5、128.3、128.7、135.0、137.0、140.7

<sup>11</sup>B NMR ( 128 MHz、DMSO - d<sub>6</sub> ) ( ppm ) 2.2 ( bs , B )

ESI MS ( MeOH ) m / z [ M - OTf ]<sup>+</sup> [ C<sub>67</sub>H<sub>66</sub>B<sub>2</sub>F<sub>3</sub>N<sub>10</sub>O<sub>3</sub>F ]<sup>+</sup> の計算値 : 1169.5 ; 検出値 : 1169.6

30

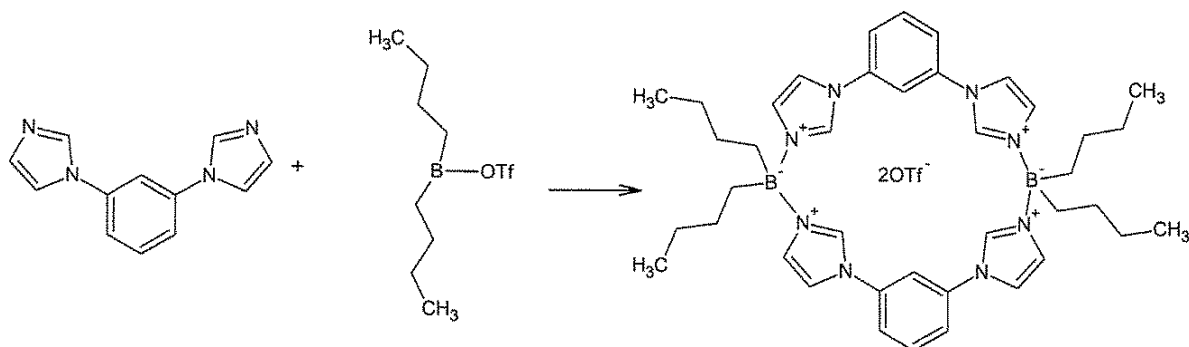
40

## 【0126】

化合物 7 :

## 【0127】

## 【化 27】



10

## 【0128】

不活性窒素又はアルゴン雰囲気下の反応器において、1,3-ジ(1H-イミダゾール-1-イル)ベンゼン(300mg、1.4mmol、2.0当量)を2mLのアセトニトリルに溶解した。次に、ジクロロメタン中のジブチル((トリフルオロメチル)スルホニル)ボランの1.0M溶液(1.4mmol、1.4mL、2.0当量)を20でシリンジを用いて急速に添加し、次いで反応混合物を100で16時間攪拌した。次に、溶液を室温まで戻し、形成された固体を濾過によって単離し、10mLのジエチルエーテルで洗い、次いで溶媒残留物を除去するために真空下に置いた。白色固体(512mg、0.53mmol、76%)を得た。

20

## 【0129】

$^1\text{H NMR}$  (400MHz、DMF- $d_7$ ) (ppm) 0.88 (t, 12H,  $^3J = 7.4\text{ Hz}$ )、0.96 - 1.22 (m, 16H)、1.30 - 1.42 (m, 8H)、7.86 (s, 4H)、7.95 - 8.14 (m, 6H)、8.35 (s, 4H)、8.49 (s, 2H)、9.33 (s, 4H)

$^{11}\text{B NMR}$  (128MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 6.4 (bs, B)

HRMS (ES、 $[\text{M} - 2\text{OTf}]^{2+}$ )  $[\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{N}_8\text{B}_2]^{2+}$  の計算値：334.7415；検出値：334.7428；(ES、 $[\text{M} - \text{OTf}]^+$ )  $[\text{C}_{41}\text{H}_56\text{N}_8\text{O}_3\text{SB}_2\text{F}_3]^+$  の計算値：819.4328；検出値：819.4345

ESI MS (MeOH)  $m/z$   $[\text{M} - 2\text{OTf}]^{2+}$   $[\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{N}_8]^{2+}$  の計算値：335.3；検出値：335.3； $[\text{M} - \text{OTf}]^+$   $[\text{C}_{41}\text{H}_{56}\text{B}_2\text{F}_3\text{N}_8\text{O}_3\text{S}]^+$  の計算値：819.6；検出値：819.6

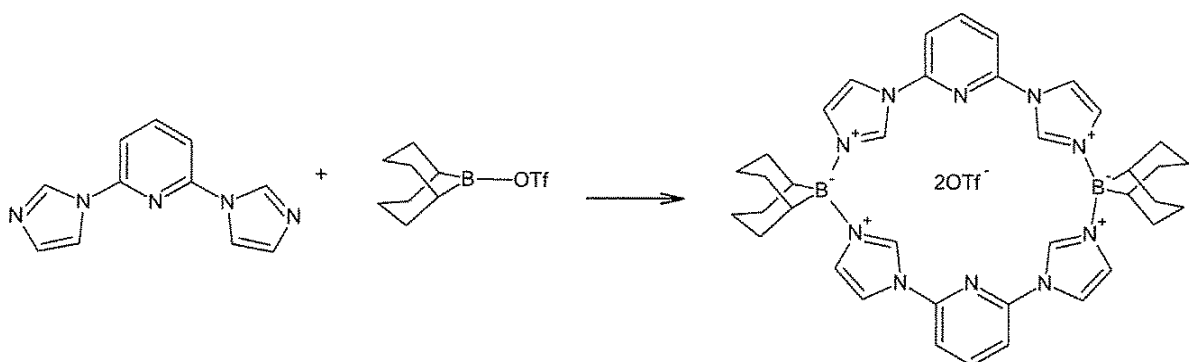
30

## 【0130】

化合物 8：

## 【0131】

## 【化 28】



40

## 【0132】

不活性窒素又はアルゴン雰囲気下の反応器において、2,6-ジ(1H-イミダゾール-1-イル)ピリジン(200mg、0.95mmol、2.0当量)を2mLのアセトニトリルに溶解した。次に、ヘキサン中の9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン-9-

50

イソトリフルオロメタンスルホネートの 0.5 M 溶液 (0.95 mmol、1.9 mL、2.0 当量) を 20 でシリンジを用いて急速に添加し、次いで反応混合物を 100 で 16 時間攪拌した。次に、溶液を室温まで冷却し、形成された固体を濾過によって単離し、10 mL のジエチルエーテルで洗い、次いで溶媒残留物を除去するために真空下に置いた。白色固体 (432 mg、0.45 mmol、95%) を得た。

【0133】

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 1.42 (bs, 4H)、1.63 - 2.03 (m, 24H)、7.82 (s, 4H)、7.07 (d, 4H,  $^3J = 8.0$  Hz)、8.36 (s, 4H)、8.50 (t, 2H,  $^3J = 8.0$  Hz)、9.64 (s, 4H)

10

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 18.7 (HMQC)、23.3、30.3、115.5、120.7、124.4、134.8、144.3、146.0

$^{19}\text{F}$  NMR (376 MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) -77.7 (s, CF<sub>3</sub>)

$^{11}\text{B}$  NMR (128 MHz、DMSO- $d_6$ ) (ppm) 6.9 (bs, B)

ESI MS (MeOH)  $m/z$  [M - 2OTf]<sup>2+</sup> [C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>B<sub>2</sub>N<sub>10</sub>]<sup>2+</sup>

+ の計算値: 332.2; 検出値: 332.0

FT-IR (ATR)  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3494 (w)、3142 (w)、2928 (w)、2879 (w)、2849 (w)、1611 (w)、1526 (w)、1469 (w)、1344 (w)、1255 (s)、1222 (w)、1167 (w)、1079 (w)、1030 (w)、1010 (w)、923 (w)、838 (w)、813 (w)、764 (w)、736 (w)、640 (w)

20

【0134】

(実施例 2: 化合物 1 を用いたアニオンの錯体化についての  $^1\text{H}$  NMR 分光法による研究)

会合定数  $K_a$  は、DMSO 中、298 K にて  $^1\text{H}$  NMR 分光法による滴定によって決定した。対応するアニオンを持つ濃縮溶液のアリコート、DMSO 中の化合物 1 (10<sup>-2</sup> M) の希釈溶液を含有する NMR チューブに引き続いて加えた。ソフトウェア WinEq NMR 2 の一部を用い、滴定中にレシーバーに関する 1 つ又は複数のシグナルの化学シフトを追跡することによって会合定数を決定した。

30

下記の表は、得られた会合定数を示す。

【0135】

【表 1】

アニオン <sup>b</sup>	$K_a$ (M <sup>-1</sup> )
F <sup>-</sup>	3966
Cl <sup>-</sup>	4062
Br <sup>-</sup>	2035
I <sup>-</sup>	36
MeCOO <sup>-</sup>	3428
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	28

40

【0136】

これらの結果は、本発明の化合物がアニオンと親和性があり、アニオンと本発明の化合物との間に相互作用が形成されることを示す。また、これらの結果は、A がフェニル基を

50

表す本発明の化合物が、フッ化物、臭化物、アセテートやヨウ化物との親和性が大きいことを示す。

【 0 1 3 7 】

( 実施例 3 : 化合物 2 を用いたヨウ素アニオンの錯体化についての蛍光分析による研究 )

< 典型的な測定 ( ヨウ素イオンを持つ ) >

会合定数はまた、記載した溶媒 ( D C M ( ジクロロメタン ) 又は 1 : 1 のアセトニトリル / 水混合物 ) 中、 2 9 8 K にて蛍光分析における滴定によって決定した。分析されるべきアニオンの溶液のアリコート、化合物 2 (  $1.0 \times 10^{-7}$  M ) の希釈溶液を含有する、 1 c m の光路を持つ石英セルに引き続いて加えた。以下の方法によって会合定数を計算した。

【 0 1 3 8 】

< 非蛍光性錯体の形成 >

以下のモデルは、 1 / 1 のアニオン / マクロ環の化学量論をもつデータを分析するために使用される。

化合物 2 + アニオン                      化合物 2 - アニオン

蛍光    非蛍光

蛍光強度が非錯体化合物の濃度に比例するような方法

錯体化合物の割合は、以下の方法によって表される。

【 0 1 3 9 】

【 数 1 】

$$x = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{(K_d + C_0 + A_0) + \sqrt{(K_d + C_0 + A_0)^2 - 4C_0A_0}}{2C_0}$$

【 0 1 4 0 】

$I_0$  : 如何なる配位子なしの初期蛍光強度 ( 励起 2 8 4 n m 、 発光 3 9 0 n m )

$K_d$  : 錯体の解離定数

$C_0$  : 非錯体化合物 2 の初期濃度 ( ここでは  $1.0 \times 10^{-7}$  M )

$A_0$  : 添加したアニオン濃度

この方法では、  $x = f ( A_0 )$  がプロットされ、  $K_d$  が決定される。

【 0 1 4 1 】

< 結果 >

励起 2 8 4 n m 、 発光 3 8 7 n m

下記の表は、得られた会合定数を示す。

得られた会合定数 ( A C N = アセトニトリル、D C M = ジクロロメタン )

【 0 1 4 2 】

【 表 2 】

アニオン (溶媒)	$K_d$	$K_a$
$I^-$ (DCM)	4.20 E-08	2.38 E+07
$I^-$ (ACN/H <sub>2</sub> O 1/1)	5.20 E-07	1.92 E+06
$CH_3COO^-$ (DCM)	4.29 E-07	2.33 E+06

【 0 1 4 3 】

これらの結果は、A がカルバゾール基を表す本発明の化合物とヨウ化物との間の強い親和性を示す。

【 0 1 4 4 】

( 実施例 4 : アニオンの錯体化の可逆性についての  $^1$  H N M R 分光法による研究 )

< 実施例 4 . 1 化合物 1・2 I と 1・2 Br との間の競争 >

化合物 1・2 I は、O T f がヨウ素で置換された本発明の化合物 1 に相当する

化合物 1・2 Br は、O T f が臭素で置換された本発明の化合物 1 に相当する。

ヨウ素アニオン及び臭素アニオンの錯体化における競争は、 $d_6$ -DMSO 中、298 K にて  $^1\text{H}$  NMR 分光法による滴定によって決定した。 $d_6$ -DMSO 中の化合物 1・2 I の濃縮溶液 0 ~ 5 当量を、重水素化された DMSO 中の化合物 1・2 Br ( $5.0 \cdot 10^{-3}$  M) の希釈溶液を含有する NMR チューブに引き続いて加えた。化合物 1・2 Br のイミダゾリウム基の 2 位におけるプロトンの化学シフト、及び 0 ~ 5 当量の化合物 1・2 I を添加した後の化合物 1・2 Br の 1, 3 - ビスイミダゾリウム - フェニル基の 2 位におけるプロトンの化学シフトの分析は、図 1 及び 2 にそれぞれ記載した。これらの図は、平均的な化学シフトが各プロトンについて得られているので、ヨウ素アニオン及び臭素アニオンの錯体化の可逆性を明確に示す。

10

【 0 1 4 5 】

< 実施例 4 . 2 臭素アニオンの錯体化の可逆性についての  $^1\text{H}$  NMR 分光法による研究 >

臭素アニオンの錯体化の可逆性は、溶媒の混合物  $d_6$ -DMSO /  $d_6$ -アセトン (4 : 1) 中、298 K にて  $^1\text{H}$  NMR 分光法による滴定によって決定した。溶媒の混合物  $d_6$ -DMSO /  $d_6$ -アセトン (4 : 1) 中のヨウ化カリウムの濃縮溶液 0 ~ 100 当量を、溶媒の混合物  $d_6$ -DMSO /  $d_6$ -アセトン (4 : 1) 中の化合物 1・2 Br ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  M) の希釈溶液を含有する NMR チューブに引き続いて加えた。化合物 1・2 Br のイミダゾリウム基の 2 位におけるプロトンの化学シフト、及び 0 ~ 100 当量のヨウ化カリウムを添加した後の化合物 1・2 Br の 1, 3 - ビスイミダゾリウム - フェニル基の 2 位におけるプロトンの化学シフトの分析は、図 3 及び 4 にそれぞれ記載した。これらの図は、平均的な化学シフトが各プロトンについて得られているので、臭素アニオンの錯体化の可逆性を明確に示す。

20

【 0 1 4 6 】

< 実施例 4 . 3 塩素アニオンの錯体化の可逆性についての  $^1\text{H}$  NMR 分光法による研究 >

化合物 1・2 Cl は、O T f がヨウ素で置換された本発明の化合物 1 に相当する。

塩素アニオンの錯体化の可逆性はまた、溶媒の混合物  $d_6$ -DMSO /  $d_6$ -アセトン (4 : 1) 中、298 K にて  $^1\text{H}$  NMR 分光法による滴定によって決定した。溶媒の混合物  $d_6$ -DMSO /  $d_6$ -アセトン (4 : 1) 中のヨウ化カリウムの濃縮溶液 0 ~ 100 当量を、溶媒の混合物  $d_6$ -DMSO /  $d_6$ -アセトン (4 : 1) 中の化合物 1・2 Cl ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  M) の希釈溶液を含有する NMR チューブに引き続いて加えた。化合物 1・2 Cl のイミダゾリウム基の 2 位におけるプロトンの化学シフト、及び 0 ~ 100 当量のヨウ化カリウムを添加した後の化合物 1・2 Cl の 1, 3 - ビスイミダゾリウム - フェニル基の 2 位におけるプロトンの化学シフトの分析は、図 5 及び 6 にそれぞれ記載した。これらの図は、平均的な化学シフトが各プロトンについて得られているので、塩素アニオンの錯体化の可逆性を明確に示す。

30

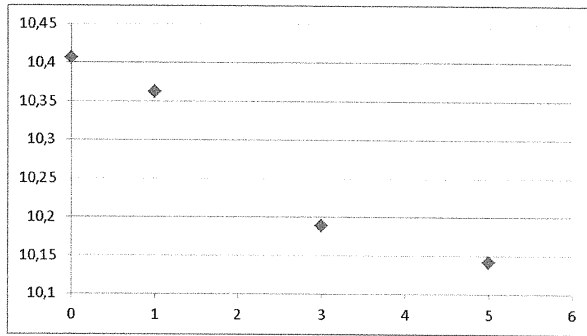
【 0 1 4 7 】

< 実施例 4 . 4 ヨウ素アニオンの錯体化の可逆性についての  $^1\text{H}$  NMR 分光法による研究 >

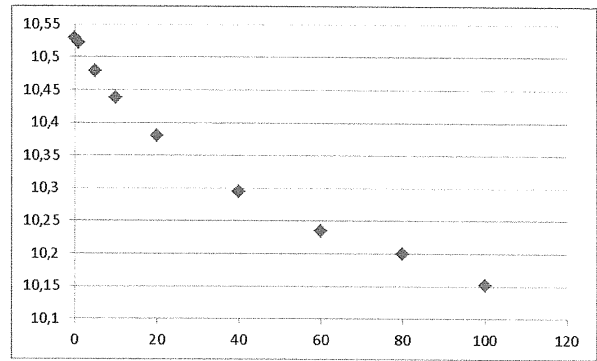
溶媒の混合物  $d_6$ -DMSO /  $d_6$ -アセトン (4 : 1) 中の塩化リチウム溶液 1.0 当量を、溶媒の混合物  $d_6$ -DMSO /  $d_6$ -アセトン (4 : 1) 中の化合物 1・2 I ( $2.5 \cdot 10^{-3}$  M) の溶液を含有する NMR チューブに加えた。塩化リチウムを添加する前後の化合物 1・2 I のプロトンの化学シフトを図 7 (第 1 のグラフは添加前の化学シフトであり、第 2 のグラフは添加後の化学シフトである) に図示する。これらの図は、平均的な化学シフトが各プロトンについて得られているので、ヨウ素アニオンの錯体化の可逆性を明確に示す。

40

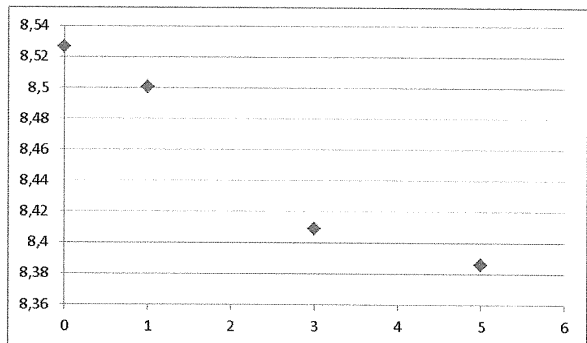
【図 1】



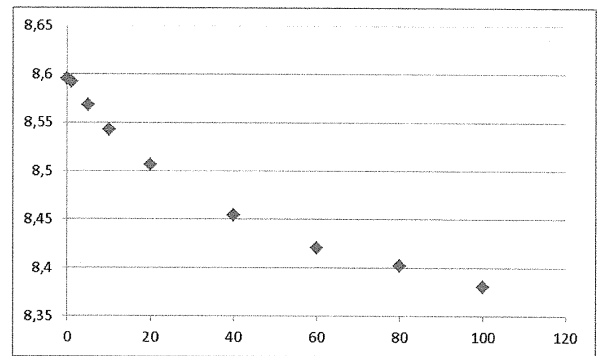
【図 3】



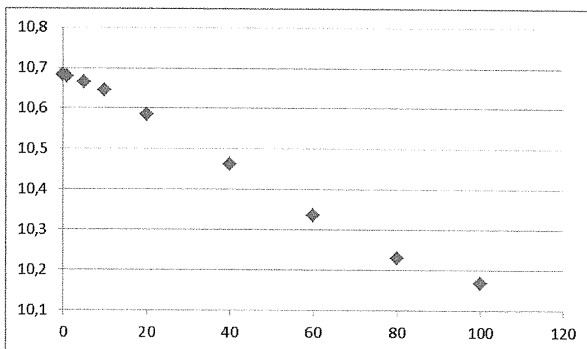
【図 2】



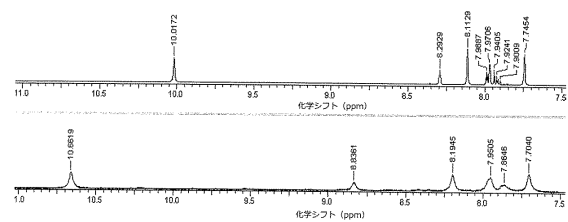
【図 4】



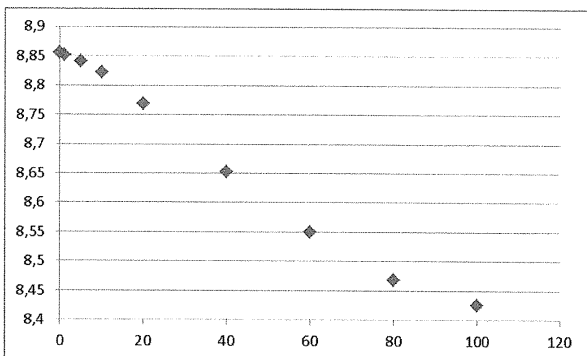
【図 5】



【図 7】



【図 6】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 パラン、ジャン - リュック

フランス国、1 3 3 0 0 サロン・ド・プロヴァンス、リュ・シャトールドン 1 9 7

(72)発明者 シュル、オリヴィエ

フランス国、1 3 0 1 3 マルセイユ、カンパーニュ・マリー - ジャンヌ ( 1 5 )、リュ・ポール  
・プレボア 7

(72)発明者 トゥーレ、モマル

フランス国、1 3 0 1 3 マルセイユ、レジデンス・アリス・シャトノー 8 0 8

審査官 山本 吾一

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 1 N 2 7 / 6 2

C 0 7 C 3 0 9 / 0 4

C 0 7 F 5 / 0 2

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )