

2-ピリジル-2(1H)-ピリジリデンアセトニトリル構造を有する ヘテロ環式化合物の合成とその色変化

Synthesis of Heterocycles Containing 2-Pyridyl-2(1H)-pyridylideneacetonitrile Structure and These Color Changes

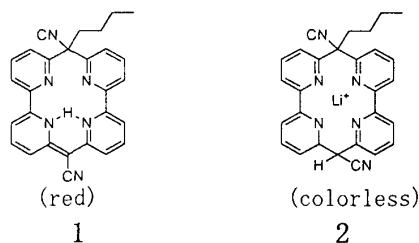
0030103 梶田 奈穂子

Nahoko Kajita

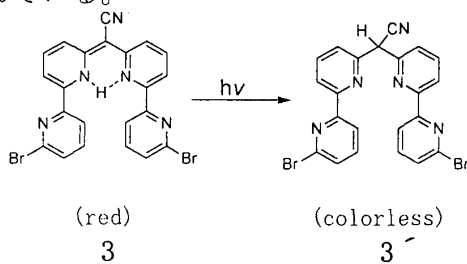
指導教官 小川昭二郎

【目的】

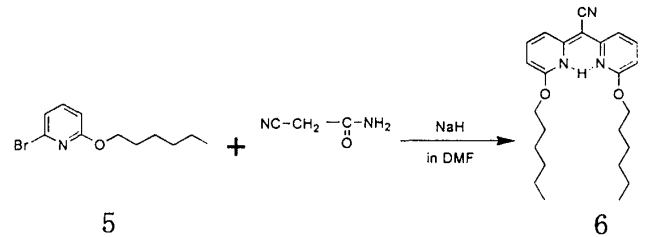
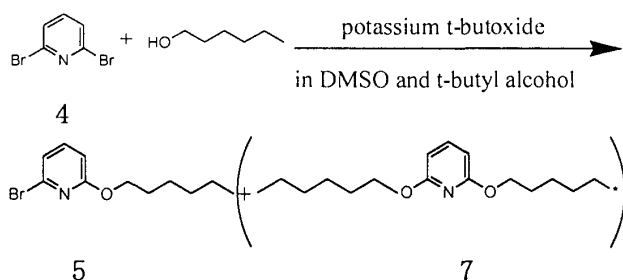
本研究室では、リチウムイオンに対し高い選択性を持つモノアルキル化ジシアノテトラアザマクロサイクル (1) の研究が進められている。既に、1 は、リチウムイオンを取り込むことにより、溶液の色が赤色から無色に変化する性質があると分かっている。これは、リチウムを取り込んで2 となり、共役系が減少し、可視部の吸収が消え無色に変化するからである。



これまでの研究で、非環状化合物 (3) は異性化し、その主要な原因が光であることが確認されている。



本研究では 2,6-ジブromoピリジン (4, 以下 DBP) を出発原料として、非環状化合物 (6) の効率的な合成方法の確立と、UV-Vis スペクトル測定の結果より様々な溶媒中での共役系の変化による色変化についての考察を目的とする。



【実験 I】

まず、6 の原料となる 5 を合成するために、ジメチルスルホキシド (以下 DMSO) を溶媒に用いる方法で 5 の合成を試みた。

《方法》

n-ヘキサノール、*t*-ブトキシカリウムおよび DBP (モル比 1 : 1 : 1) を、DMSO に *t*-ブチルアルコール (3.5M) を混合した溶媒中で、110°C で 6.0 時間加熱した。反応混合物に水を加え、クロロホルムで抽出、MgSO₄ で乾燥した後、溶媒を留去し、減圧下で分別蒸留した。

《実験結果》

生成物の液体クロマトグラフィー (HPLC) および ¹H-NMR スペクトル測定により、5 のほかに、7 が生成したことを確認した。

¹H-NMR スペクトルの帰属を行い、5 と 7 のそれぞれのピリジン環の H₄ の積分値から算出した 5 と 7 のモル比は 102 : 1 であった。反応混合物を減圧下分別蒸留により 5 を得た。収率は 79% であった。この方法により、ほぼ純粋な 5 を高い収率で得ることができた。

【実験 II】

実験 I で得られた 5 を用いて非環状化合物 6 の合成を行った。

《方法》

5 : α-シアノアセトアミド : NaH = 1 : 2 : 2 (モル比) とし、DMF 中で 120°C、4.5 時間反応させた。反応後ろ過し、得られた液体に水を加えて攪拌してから、クロロホルムで抽出、MgSO₄ で乾燥し、減圧蒸留した。反応混合物をヘキサ

ン：酢酸エチル=16：1(体積比)の混合液を用いて、カラムクロマトグラフィーで生成物6を分離した。

6をヘキサン：酢酸エチル=16：1(体積比)の混合液に保存しても溶液の色変化は見られなかったが、6をクロロホルム中に保存すると、時間が経つにつれて溶液の色が薄い黄色から青色に変化することを見出した。そのUV-Visスペクトルの時間変化(溶媒：クロロホルム)をFig.1に示す。

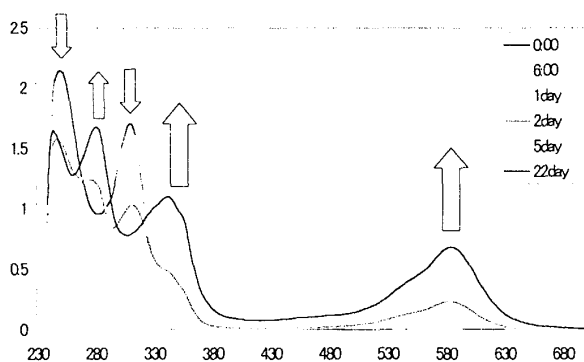


Figure 1 UV-Vis スペクトル変化
(溶媒：クロロホルム)

《実験結果と考察》

分離した生成物を溶かした直後のクロロホルム溶液は、250nm, 310nm 付近に特徴的なピークが見られる。時間が経過するにつれてこの2つのピークは減少し、280nm, 350nm, および580nm 付近にピークが増加してくる変化が見られた。見た目にも溶液の色が薄い黄色から橙、さらに赤紫色、青色に変化していった。

精製後、期間を置いていない6のクロロホルム溶液は、共役系が崩れているため吸収は短波長側にあり、見た目も薄い黄色であった。時間が経つにつれ溶液の色が深くなり、溶液の色が完全に青くなった後では、共役構造に由来する長波長側の吸収が大きくなる UV-Vis スペクトル変化が見られた。また、Fig.2 に示した5の¹H-NMR スペクトルではピリジン環のピークが現れ、Fig.3 に示した6の¹H-NMR スペクトルではピリジリデン構造に由来するピークが現れた。

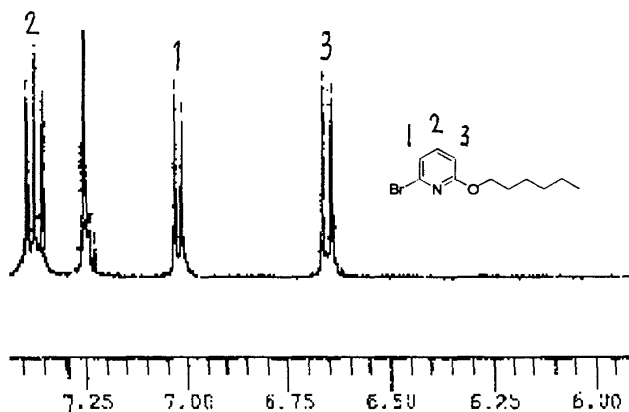


Figure 2 原料5の¹H-NMR スペクトル

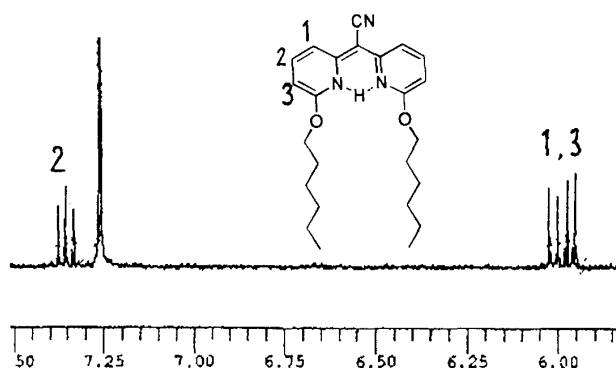
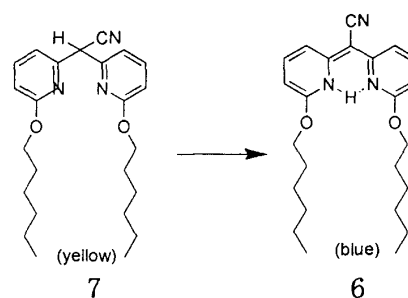


Figure 3 生成物6の¹H-NMR スペクトル

UV-Vis スペクトルおよび¹H-NMR スペクトルの結果から、DMF 中で得られた生成物は非環状化合物の7であり、これをクロロホルム中に保存すると次第に共役構造である6に変化するものと考えられる。



【今後の課題】

今後は、6の溶媒効果についてさらに調べていく。UV-Vis スペクトルだけでなく¹H-NMR 測定の結果とも比較し、6の性質を解明していきたい。

また、青く色変化した後の溶液にリチウム塩を反応させ、リチウムイオン取り込みによる溶液の色変化、UV スペクトルの変化およびリチウム塩のアニオンや溶媒の種類の違いが錯体形成に与える影響についても調べていく予定である。