

## 芳香族複素環からなる配位子の合成とその機能性色素への利用

## Synthesis of Heterocyclic Ligands and Their Use for Functional Dyes

9830116 杉浦 香子 SUGIURA Kyohko

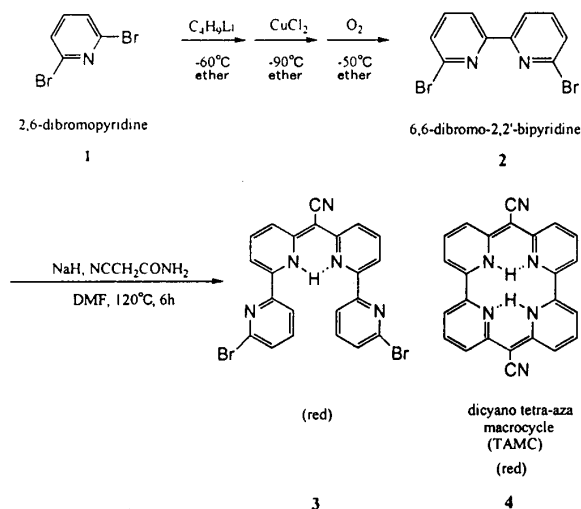
指導教官 小川 昭二郎

## 【目的】

本研究室では、2,2'-ビピリジン環を含む、炭素を橋架けにしたジシアノテトラアザマクロサイクル(4)の誘導体の研究が進められている。本研究では、4の合成の際、同時に生成すると考えられている非環状化合物(3)に着目し、その分離方法の確立、同定を行った。また、光の照射を行った時の変化から3の構造を考察した。

## 【実験1】

Scheme 1 に示す手順で3と4の合成を行った。反応混合物より不溶成分である4を得、溶



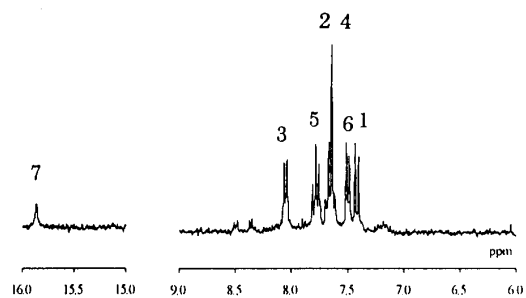
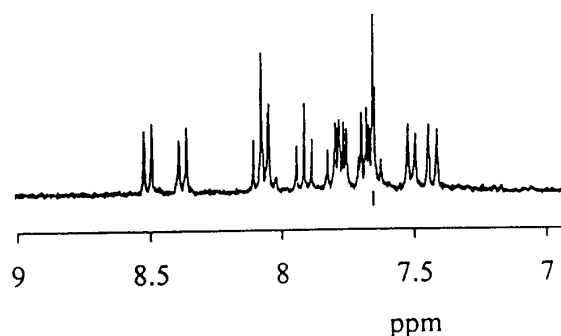
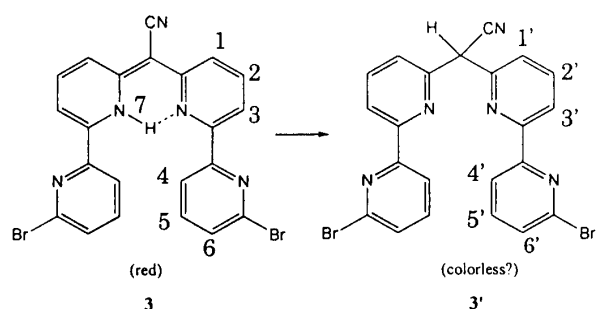
Scheme 1

液から3の粗生成物を得て、トルエンにて再結晶を行った。再結晶で析出した赤色結晶を液体クロマトグラフィー、<sup>1</sup>H-NMR測定により分析した。

3の精製直後、液体クロマトグラフィーのピーク(検出波長 254nm)は、1本であり、<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより、3の構造が確認できた(Fig.1)。

しかし、長期間保存した3の液体クロマトグ

ラフィーを測定すると、検出波長 254nm ではピークは2本になり、400nm では1本であった。また、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、Fig.2の結果を得た。Fig.1とFig.2を比較すると、低磁場側に見られる2つのピークが、時間変化にともない成長したことが分かる。長期間保存することで共役構造が崩れ、赤色ではない物質が生成したと考えられる(Scheme 2)。

Fig.1 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 3 in acetone-d<sub>6</sub>.Fig.2 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of 3 stored for a period in acetone-d<sub>6</sub>.

Scheme 2

## 【実験2】

経時変化の原因の一つとして光の影響が考えられる。クロロホルム,ジクロロメタン,アセトニトリル,メタノールを溶媒として、UVランプ(254nm)で紫外線を照射し UV スペクトルの時間変化を調べた。

全ての溶媒においてスペクトルが変化した。ジクロロメタン中での変化を Fig. 3 に示した。紫外線を照射すると、**3** が **3'** の構造に変化し、長波長側の吸収が消えて、溶液が赤色から無色になると考えられる。

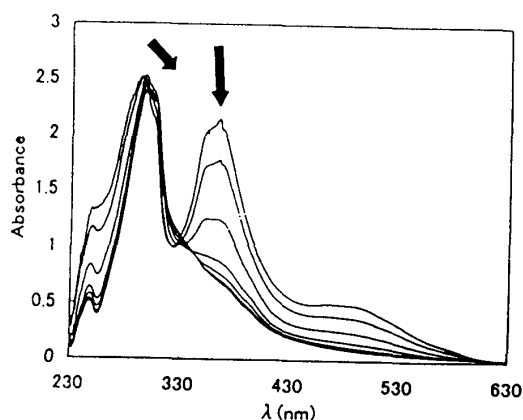


Fig.3 UV-Vis spectral changes of **3** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  per 5 min.

溶媒によって反応速度が違うようなので、UV スペクトル測定の結果から速度定数を求めた(Table 1)。

Table 1

溶媒	速度定数( $\text{h}^{-1}$ )
クロロホルム	12.3
ジクロロメタン	7.93
アセトニトリル	6.38
メタノール	0.21

極性の小さい溶媒ほど速度定数が大きくなっている。これは、非極性溶媒中で **3** のピリジリデン部分の平面性が高く、堅い構造のため水素が引き抜かれ易く、極性溶媒中では、ピリジリデン部分の平面性が低く、自由な構造であるため水素が引き抜かれ難い為ではないかと考

えられる。

また、重クロロホルムを溶媒としたときの  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル変化を Fig.4 に示した。Fig.1 の重アセトン中でのスペクトルと比較すると、Fig.4-(1)のスペクトルは複雑になっている。これも、クロロホルム中でピリジリデン部分の平面性が高い影響で、アセトン中では自由に動くので平均化されていたプロモピリジン部分が、cis と trans に分かれるためと考えられる。また、9時間紫外線を照射した後の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは **3'** の構造に帰属させることができた(Fig.4-(4))。

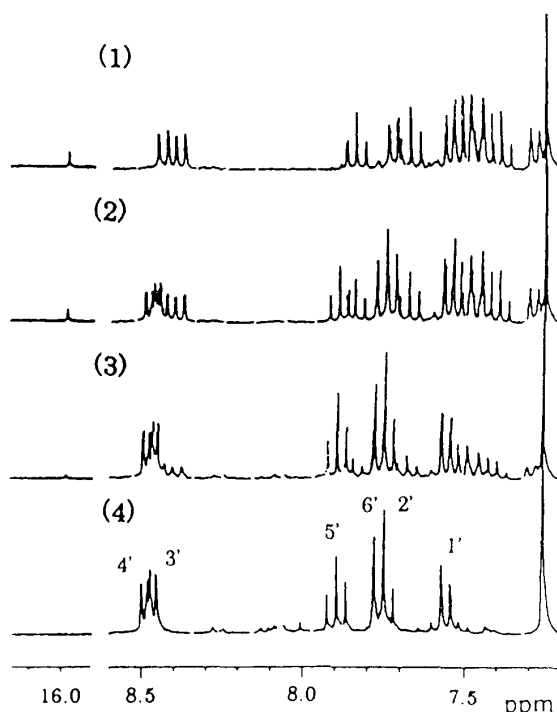


Fig.4  $^1\text{H-NMR}$  spectral changes of **3** in  $\text{CDCl}_3$  measured (1) shortly after purified, (2) 2 months later, (3) after 1.5h ultraviolet exposure, (4) after 9h ultraviolet exposure.

## 【今後の課題】

金属との相互作用も検討を行う。さらに、**3** を原料とした新たな機能性化合物の合成を試みたい。