

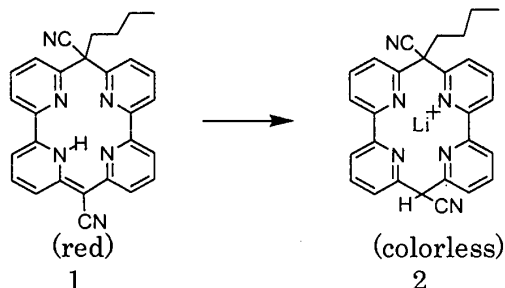
## ピリジンを含む大環状化合物の光異性化と錯体形成

## Photo isomerization and complexation of macrocyclic compounds containing pyridine

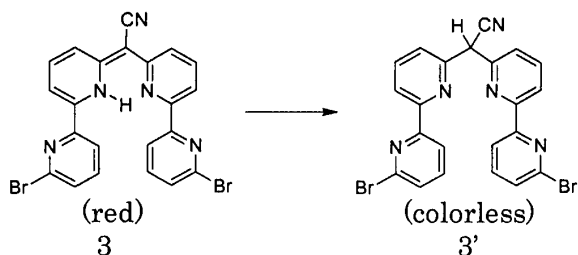
0230124 望月 あゆみ Ayumi MOCHIDUKI

## 【目的】

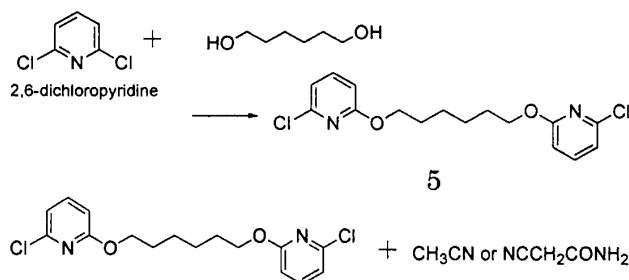
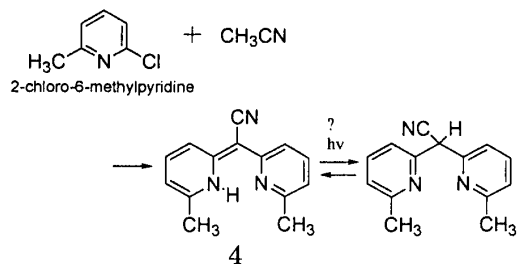
本研究室では、リチウムイオンに対し高い選択性を持つモノアルキル化ジシアノテトラアザマクロサイクル(1)の研究が進められている。既に1は、リチウムイオンを取り込むことにより、溶液の色が赤色から無色に変化する性質があると分かっている。これは、リチウムを取り込んで2となり、共役系が減少し、可視部の吸収が消え無色に変化するからである。



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。

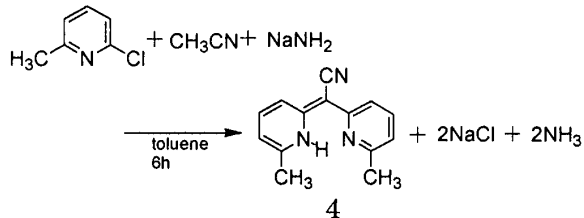


本研究では、2-メチル6-クロロピリジン及び2,6-ジクロロピリジン (以下 DCP)を出発原料として、非環状化合物4及び環状化合物6を合成し、光照射による構造変化の違いを調べることを目的とする。



## 【実験と考察】

## 1) 4の合成について



2-クロロ-6-メチルピリジン、アセトニトリルおよびナトリウムアミド(モル比 2:1:1.6)をトルエン中で窒素下6時間煮沸還流を行った。その後、水を加えてからトルエン層を取り出し溶媒留去した。この溶媒留去したものをシリカゲルカラム(溶離液:クロロホルム)で分離したところ黄色針状結晶を得た。

この結晶の、IR スペクトル及び<sup>1</sup>H-NMR スペクトルを測定した。

4の<sup>1</sup>H-NMR スペクトルをFigure 1に示す。17ppm 付近のピークは水素結合により低磁場側にシフトしたdのプロトンによるものである。これにより黄色針状結晶は目的物であると判明した。

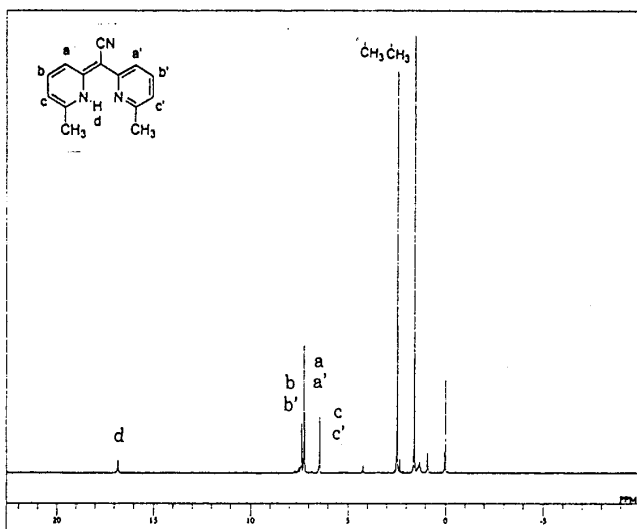
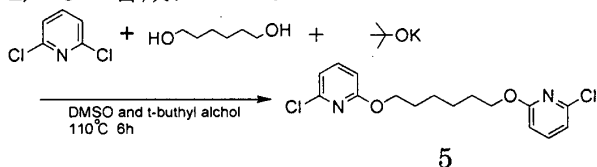


Figure 1

2.5g の 2-クロロ-6-メチルピリジンから 0.31g の目的物が得られた。(収率 12.4%)

## 2) 5 の合成について



ヘキサンジオール, カリウム *t*-ブトキシドおよび DCP(モル比 1:2:2.1)を, DMSO に *t*-ブチルアルコール(モル比 4.1)を混合したトルエン中窒素下で, 110°C 6.0 時間加熱した. 反応混合物に水を加え, 析出した固体の IR スペクトル及び  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを測定した.

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルを Figure 2 に示す. Figure 2 白色結晶は目的物(5)であると判明した.

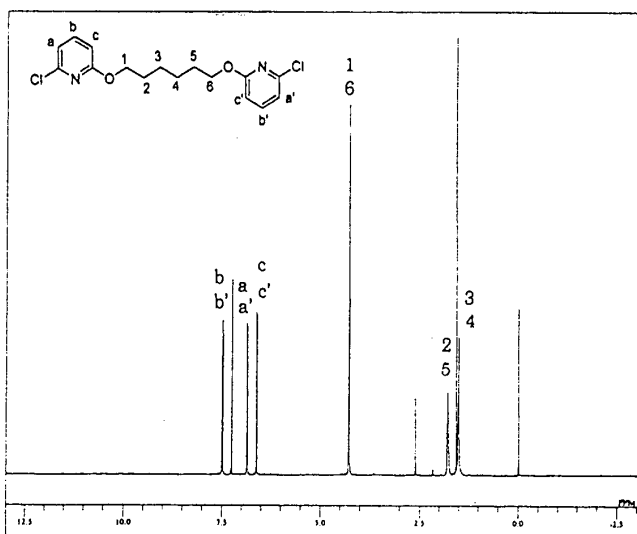
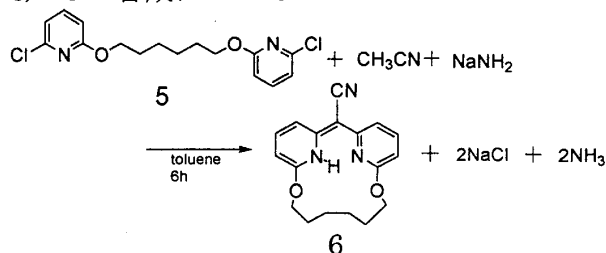


Figure 2

5.0g の DCP から 4.6 g の目的物が得られた。(収率 74.6%)

## 3) 6 の合成について



次の 5 つの実験を試みた.

- ① 5, アセトニトリルおよびナトリウムアミド(モル比 1:1:1.6)を溶媒トルエン中窒素下 6 時間で煮沸還流を行った. その後, 水を加えてからトルエン層を取り出し溶媒留去した.
- ② ①のアセトニトリルを  $\alpha$ -シアノアセトアミドに変えて同様の実験を行った.
- ③ ②の溶媒を DMF に, ナトリウムアミドを水素化ナトリウムに変えて実験. 120 度で 6 時間加熱した. 加熱後は溶媒と等量の水を加え, 析出した固体を減圧濾過により分離した.
- ④ ①のモル比を 1:10:5 に変えて反応を行った.
- ⑤ ③のモル比を 1:4:4 に変えて反応を行った.

①~④においては, 原料がほぼ 100%回収された.

⑤は黄色結晶が出来た. 薄層クロマトグラフィーにより原料以外に 2 つの合成物が確認された. それらについてはカラムクロマトグラフィーにより分離し分析予定である.

## 【まとめ】

1)より非環状化合物 4 を合成することが出来た. また 2)より, 純粋な 5 を得られることがわかった. 3)の①~④では 5 はほとんど反応していないことがわかった. よって⑤の黄色結晶を分析し目的物が得られていない場合は, 更に試薬の分量や試薬を変え環状化合物 6 を合成する. そして 4 と 6 の光照射による構造変化を調べる.

また 6 を合成出来ない場合は 2 つの DCP をつなげる化合物をヘキサンジオール以外の化合物を使い環状にし, 光照射による構造変化や金属イオンとの錯形成を調べる.

## 【参考文献】

梶田菜穂子 平成 15 年度卒業論文

(指導教員 小川昭二郎)