

機関番号：13301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550035

研究課題名（和文）ジニトロベンジル基をもつ複素環化合物の光反応

研究課題名（英文）Photochemistry of Heterocyclic Compounds Containing Dinitrobenzyl Moiety

研究代表者

中垣 良一（NAKAGAKI RYOICHI）

金沢大学・薬学系・教授

研究者番号：20159057

研究成果の概要（和文）：

2,4-ジニトロベンジル(DNP)基と種々の複素環（ピリジン、ビピリジル、1,10-フェナントロリン）を連結させた化合物を合成し、それらの結晶に紫外光を照射して可逆的n光着色現象を起こすかどうか検討した。DNP 誘導体の結晶が可逆的光着色現象を起こすかどうかについては、明確な判断基準が得られなかった。しかしながら、フェナントロリン骨格をもつDNP 誘導体についてX線回折法により結晶構造および分子構造が解析できたので、出発物質の基底状態に関する構造情報が明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Photo-induced reversible color changes in the crystalline phase have been elucidated for a series of heterocyclic compounds containing 2,4-dinitrobenzyl moiety. At the present stage of investigation, it is not clearly concluded whether the molecular crystal is photochromic or not from information concerning the molecular structure.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	4,100,000	1,230,000	5,330,000

研究分野：有機光化学

科研費の分科・細目：基礎化学・有機化学

キーワード：可逆的光着色現象（ホトクロミズム）、ジニトロベンジルピリジン誘導体、複素環化合物

1. 研究開始当初の背景

2-(2,4-ジニトロベンジル)ピリジンは、可逆的な光着色現象（ホトクロミズム）を示

す。しかし、2-(2,4-ジニトロベンジル)ピリジンのホトクロミズムはプロトン移動に続く異性化により着色を示すが、これは炭素-炭素間の結合形成を伴ったフォトクロミッ

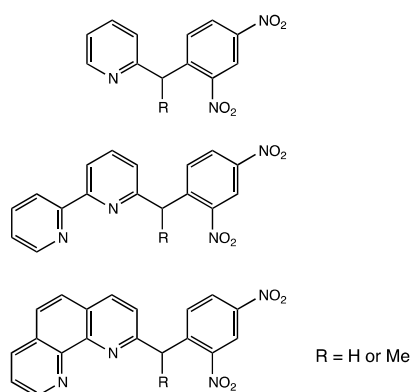
ク化合物（ジアリールエテン類、フルギド類等）と比べると着色体の寿命が短く熱反応により退色してしまう。このため、データ記憶装置等への応用に不向きであり詳細な研究がなされていなかった。しかし、この化合物は光照射による着色応答が速く着色体の寿命を制御できれば応用範囲が広がると期待される。そこで、ピリジン環をビピリジルや1,10-フェナントロリンのような多環複素化合物群に研究対象を拡大することで、着色体の寿命に対してどのような現象が観測されるのか解明することにした。

2. 研究の目的

2- (2,4-ジニトロベンジル) ピリジンのピリジン環をビピリジルや1,10-フェナントロリンに置き換えることで、プロトン移動により生成した着色体の窒素上の水素を水素結合により捕獲することで退色を抑え、長寿命着色体の開発をおこなう。また、光によるプロトンの引き抜きが起こるエチレン部に炭化水素を導入し不斉炭素とすることで、光による異性化で立体が反転し、それが結晶中のパッキング様式に影響を与え、結晶格子をフォトクロミズムにより制御することを期待し、2- {2- (2,4-ジニトロフェニル) エチル} ピリジンを合成し、影響を検討する。

3. 研究の方法

- (1) ピリジン環をビピリジル、1,10-フェナントロリンに置き換えた化合物の合成を行う。



- (2) 結晶または溶液中に溶解させた誘導体分子に紫外光を照射して、吸収スペクトル変化を記録する。反応の進行を分光学的に手法により追跡する。
- (3) 結晶および溶液中での各誘導体の寿命を測定し、溶液については溶媒の影響についても調べる。
- (4) 不斉炭素を持つ誘導体の合成を行い、結晶構造および光化学的性質を分光学的手

法により測定する。

- (5) 結晶生成時に光照射を行う事で結晶化のホトクロミズムによる制御を行う。

4. 研究成果

2- (2,4-ジニトロベンジル) ピリジンのベンジル位の2つの水素のうち一方をメチル基に置換することで不斉を持たせた誘導体を合成し、その物性について各種分光学的方法で測定を行った。キラルカラムを用いたHPLCにより光学分割をおこなった。得られた光学活性体について様々な条件で結晶化を試みたが結晶化しなかった。一方、ラセミ体は結晶化したためX線結晶構造解析をおこなったところ、鏡像異性体どうしが対になっていることがわかった（図1：同色の分子が同じ立体構造を持つ）。

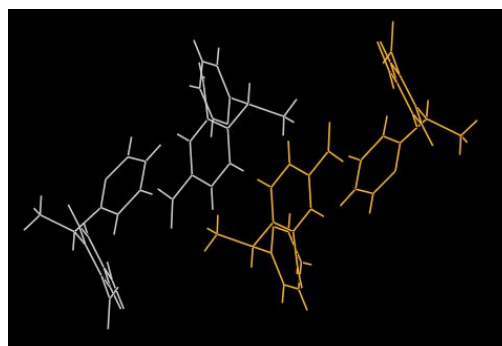


図1

光学活性体のみではうまくパッキングできないため結晶化しないのではないかと推測される。

次に2- {2- (2,4-ジニトロフェニル) エチル} 基と1,10-フェナントロリン骨格を連結させた化合物の合成をおこなった。得られた化合物についてX線回折法により結晶構造と分子構造を決定した（図2）。しかし、この化合物の結晶はホトクロミズムを示さなかった。これは置換基が嵩高くなったため、結晶内での構造変化を伴う光異性化が制限されたためだと推測できる。

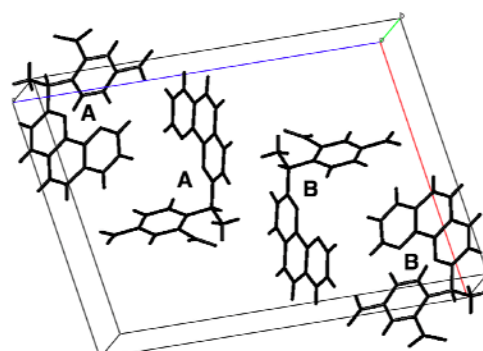


図2

ピリジン環を 1,10-フェナントロリンに置き換えた誘導体について、メタノール中での着色体の寿命を測定したところ、17 秒だった。これに対して、2- {2- (2,4-ジニトロフェニル) エチル} 基と 1,10-フェナントロリン骨格を連結させた化合物では 31 秒と 2 倍近く長寿命化することがわかった。

これらの結果から、複素環の拡大およびベンジル位への置換基の導入が着色体の寿命に大きく影響を与えることが明らかとなった。特に複素環を 1,10-フェナントロリンとし、ベンジル位にメチル基を導入することで、溶液中での着色体の退色を大幅に遅らせることが可能であることを見いだした。着色体の寿命を制御することにより、機能性分子としての応用が期待できる。

今後はこの誘導体が着色する際にプロトン移動による光異性化をおこなうことを利用して光駆動式のプロトンポンプを構築するため、ホトクロミズムに対する溶媒効果、pH による影響について調査を開始し、研究計画を検討している (図 3)。

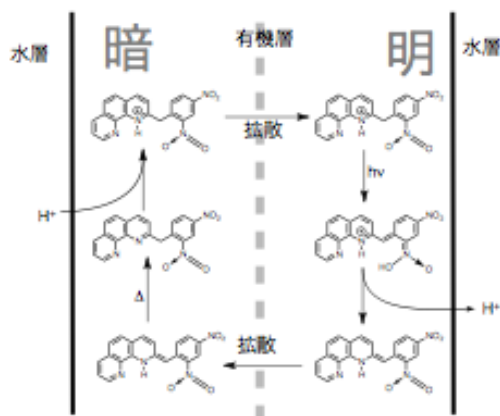


図 3

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. Fukuyoshi, S, Ooi, T, Nakagaki, R, Crystal structure of 2-[1-(2,4-dinitrophenyl)ethyl]-1,10-phenanthroline, Analytical Science, X-ray Structure Analysis Online, 26 (2011), 55-56, 査読あり。

[学会発表] (計 8 件)

1. 福吉修一、徳村邦弘、中垣良一 (発表標題) 2- (2,4-ジニトロベンジル) ピリジン誘導体の光化学、光化学討論会、3P055、2010 年 9 月 9 日、千葉大学 西千葉キャンパス (千葉県)
2. 角谷美和、福吉修一、徳村邦弘、中垣良一 (発表標題) 芳香族ニトロ化合物の光化学反応、光化学討論会、3P068、2010 年 9 月 9 日、千葉大学 西千葉キャンパス (千葉県)
3. 中垣良一、宇田川周子、渡邊友里江、福吉修一、谷本能文 (発表標題) フルタミドおよび関連化合物の光化学反応、光化学討論会、2P005、2010 年 9 月 8 日、千葉大学 西千葉キャンパス (千葉県)
4. 徳村邦弘、福吉修一、中垣良一 (発表標題) ニトロ多環芳香族炭化水素のニトロ-ニトリト転位に対する DFT 計算による研究、光化学討論会、3P022、2009 年 9 月 18 日、桐生市市民文化会館 (群馬県)
5. 福吉修一、満江章裕、山本祐子、徳村邦弘、中垣良一 (発表標題) キラルジニトロベンジルピリジン誘導体の合成および物性、光化学討論会、2P027、2009 年 9 月 17 日、桐生市市民文化会館 (群馬県)
6. 中垣良一、福吉修一、角谷美和、徳村邦弘 (発表標題) 芳香族にトロ化合物の光反応、光化学討論会、2P032、2009 年 9 月 17 日、桐生市市民文化会館 (群馬県)
7. 徳村邦弘、阿久津和彦、早川和一、中垣良一 (発表標題) ポリ臭素化ジフェニルエーテルの発光特性と密度汎関数理論計算、光化学討論会、1P081、2008 年 9 月 13 日、大阪府立大学 (大阪府)
8. 上迫直子、田子尚文、則次圭祐、福吉修一、徳村邦弘、中垣良一 (発表標題) 4-ニトロビフェニルおよび 7-ニトロフルオレン誘導体の光化学：光 Smiles 転位の再検討、光化学討論会、3P050、2008 年 9 月 13 日、大阪府立大学 (大阪府)

[図書] (計 1 件)

「物理系薬学 IV 演習編」中垣良一 (分担執筆) 東京化学同人 (2008)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中垣 良一 (NAKAGAKI RYOICHI)
金沢大学・薬学系・教授
研究者番号：20159057

(2) 研究分担者

福吉 修一 (FUKUYOSHI SHUICHI)
金沢大学・薬学系・助教
研究者番号：10456410

(3) 連携研究者

該当なし