

# 平成8年度化学教室研究報告

栗原 良枝・水口 仁・前田 安昭・西川 恵子  
村山 治太・中村 栄子・大谷 裕之

## Annual Report of the Department of Chemistry -1996

Yoshie KURIHARA, Jin MIZUGUCHI, Yasuaki MAEDA, Keiko NISHIKAWA,  
Haruta MURAYAMA, Eiko NAKAMURA, and Hiroyuki OTANI

平成8年度の化学教室の研究成果を報告する。本報告は以下のように分類してある。なお、各抄録のカッコ内は学部学生である。

1. 無機・分析化学および地球化学 (中村, 村山)
2. 物理化学 (水口, 西川)
3. 有機化学および生物化学 (栗原, 前田, 大谷)

### 1. 無機・分析化学および地球化学

#### (1) チオシアン酸鉄(Ⅲ)による非イオン界面活性剤の吸光光度定量

水中の非イオン界面活性剤(以下NS)の定量法の1つにテトラチオシアノコバルト(Ⅱ)酸アンモニウム(以下TTCA)法がある。これは、NSをTTCAとの錯体として有機溶媒に抽出後、吸光定量する方法である。また、TTCAの代わりにチオシアン酸鉄(Ⅲ)(以下FeSCN)を用いる方法も報告されている。しかし、これらの方法では濃度の高いTTCA、FeSCNを多量に必要とし、また、ベンゼン、1,2-ジクロロエタンを抽出溶媒としているため、環境への悪影響が心配される。本研究では、NSをまずトルエンに直接抽出した後、FeSCN溶液の少量を添加してNS-FeSCN錯体を生成、発色させることを検討した。NSとしてヘプタオキシエチレンドデシルエーテル(以下HOE12E)を用い、トルエン層への抽出条件及び抽出後の発色条件を検討した。試料100mlに塩化ナトリウム(2M)5ml、トルエン10mlを加えて2分間振り混ぜると、NSは完全にトルエン層に抽出された。これに、発色溶液としてチオシアン酸カリウム溶液(8M)、塩化鉄(Ⅲ)溶液(1M)を5mlずつ、緩衝溶液としてpH6のリン酸塩溶液2mlを加えて2分間振り混ぜを行うと、トルエン層はHOE12E量に応じて発色した。HOE12E以外のNSについても同様に発色させたところ、NSのモル数と吸光度との間には良好な直線関係が得られた。

(二木 亜樹)

## (2) 環境水中の陽イオン界面活性剤の簡易定量法

水中の陽イオン界面活性剤（以下CS）の定量法の一つに、これを陰イオン性色素（以下色素）とのイオン対としてクロロホルムに溶媒抽出し、吸光定量する方法がある。しかし、有害なクロロホルムを用いている点で問題があり、他の簡便、迅速な定量法が要求されている。本研究室の沖村により、陰イオン界面活性剤（以下AS）を含む溶液にメチレンブルー溶液（以下MB）を加えて激しくかき混ぜ、ASとMBとのイオン対の集合体をメンブランフィルターに捕集、定量することが見いだされている。本研究では、この原理を利用したCSの簡易定量法の確立を目的とした。CSとして、ゼフィラミン（以下Zep）、色素としてオレンジII（以下Org. II）を用い、イオン対の集合体の生成に及ぼすOrg. II濃度、放置時間及びろ過条件などについて検討した。CS（Zepとして0～60  $\mu$ g）を含む試料20mlに、Org. II溶液（ $5 \times 10^{-4}$ M）1mlを加え、シェーカーで3分間振り混ぜを行うと、CSと色素とのイオン対が集合体を生成して孔径0.2  $\mu$ mのフィルターに捕集された。フィルター上のイオン対集合体をエタノール5mlに溶かし、その吸光度を測定すると、これは試料中のCS量に比例した。また、Zep以外の各種のCSを用い、この方法による検量線を作成したところ、モル濃度と吸光度との間に傾きの等しい良好な直線関係が得られた。

（小野 大介）

## (3) ヘモグロビン定量試薬中のシアンの定量 I

血液中のヘモグロビンの定量はシアンメトヘモグロビン法で行われている。この定量後の廃液に全シアン定量のためのJIS法を適用すると、シアン化物イオン（以下CN<sup>-</sup>）が含まれているにも関わらず定量できないことが報告されている。本研究ではその妨害の原因を明らかにするため、ヘモグロビン定量試薬に含まれる等脹液について検討を行った。等脹液には水酸化ナトリウムが1.4M、塩化ナトリウムなどの塩が1.5%、防腐剤であるDimethylolurea（以下DMU）が0.1%含まれている。DMUの加水分解によりホルムアルデヒド（以下HCHO）が生成し、これがCN<sup>-</sup>の定量を妨害することが考えられた。DMUの加水分解の条件及びHCHOのテトラヒドロホウ酸ナトリウム（以下NaBH<sub>4</sub>）による還元除去の条件について詳細な検討を行った。DMUをpH2又は12の溶液中で、50℃、30分間以上放置すると、生成するHCHO量は一定となり、加水分解が終了すると考えられた。又、HCHO10mgが共存するCN<sup>-</sup>の試料100mlを用い、pHを12とした後、NaBH<sub>4</sub>1gを添加した。これを25℃、60分間放置した後、JIS法でCN<sup>-</sup>を定量すると、良好な定量値が得られた。DMU、CN<sup>-</sup>を含む試料に、上記の加水分解条件とNaBH<sub>4</sub>還元除去条件を適用した後、JIS法でCN<sup>-</sup>を定量し、回収率を求めた。約77%の低回収率となり、これはDMUの加水分解不足が原因と考えられた。

（稲葉 景子）

## (4) ヘモグロビン定量試薬中のシアンの定量Ⅱ

血液中のヘモグロビンの定量法の一つであるシアンメトヘモグロビン法は操作が簡便で、広く用いられているが、定量後の廃液に全シアン定量のためのJIS法を適用すると、シアン化物イオン（以下 $\text{CN}^-$ ）が含まれているにもかかわらず、定量できない問題がある。本研究では、その妨害の原因を明らかにするために、ヘモグロビン定量試薬中の溶血液と洗浄液とについて検討を行った。溶血液にはシアン化カリウムと界面活性剤が含まれているが、溶血液中の $\text{CN}^-$ は界面活性剤の影響を受けずにJIS法で定量できた。洗浄液には蛋白質分解酵素、pH調整剤、防腐剤などが含まれている。 $\text{CN}^-$ 50  $\mu\text{g}$ に洗浄液10mlを添加したものを試料とし、JIS法で $\text{CN}^-$ を定量し、回収率を求めたところ、約20%であった。洗浄液には防腐剤として、Diazolidinyl Urea（以下DIU）が含まれており、これが加水分解してホルムアルデヒド（以下HCHO）が生成するためと考えられた。DIUの加水分解は溶液のpHに関係なく、57℃、30分間の放置でHCHOの生成量が一定となり、終了すると考えられた。加水分解後の試料にテトラヒドロホウ酸ナトリウム（以下 $\text{NaBH}_4$ ）を添加しHCHOを還元除去した後、 $\text{CN}^-$ を定量したが、回収率は約52%であった。また、 $\text{NaBH}_4$ によるHCHOの還元後の試料にJISの通気法を適用したところ、 $\text{CN}^-$ の回収率は70.8%に増加した。通気法及び $\text{NaBH}_4$ による還元の条件の再検討により、DIUによる妨害が除去できると考えられた。（村上 順）

## (5) 電気化学検出器を用いるシアン化物イオンのイオンクロマトグラフィー

シアン化物イオンのイオンクロマトグラフィーには、シアン化物イオンをシアン酸のような強酸にして電導度検出する方法、ポストカラム反応により発色させて吸光度検出する方法及び電気化学検出器を用いる方法などがある。

ここでは電気化学検出器を用いる場合のクロマトグラムに与える印加電圧、溶離液の組成、濃度、流速などの基礎的条件を検討した。

分離カラムにTSKgel DEAE-5PW 5x50mm（交換容量0.1meq/ml）、溶離液にエチレンジアミン4mM、炭酸ナトリウム20mM、水酸化ナトリウム10mMを含む溶液、作用電極に銀電極を用い、流速1ml/min、印加電圧0mV（銀-塩化銀の参照電極に対して）をクロマトの条件とした。試料（シアン化物イオンとして0.005～1.2mg/l）100  $\mu\text{l}$ を注入すると、シアン化物イオンは5分間で溶出し、良好なクロマトグラムが得られた。また、そのピーク面積とシアン化物イオン濃度との間には良好な直線が得られ、0.8mg/lのシアン化物イオン標準溶液を繰り返し注入した場合の変動係数は1.8%（ $n=10$ ）であった。試料中に共存する水酸化物イオンは0.1M、亜鉛イオンは100mg/l、塩化物イオンは1g/lまで妨害しなかった。なお、ニッケルイオンはクロマトグラムの面積が小さくなり、妨害した。（加藤 直子）

#### (6) 箱根大湧谷温泉の湧出後の変化

温泉は物質の溶解や沈澱という化学現象の現れる場として、地球化学的に興味深い対象である。湧出口からの距離によって、温泉水及び沈澱物の化学組成がどのように変化していくかを研究することは、物質の地球化学的な挙動を知る上で有用な知見を与える。本研究は、沢の上部と下部で成分の異なる温泉が湧出している箱根大湧谷温泉（酸性明礬緑礬泉）を選び、沢筋にそって任意の間隔で10点採水し、温泉水の湧出後の流下に伴う化学組成変化を測定した。また、自然状態での組成の変化を考察するとともに、実験室で静置しておいた温泉水に起きる変化の測定も行い、自然の状態との比較をおこなった。

- 1) 鉄、アルミニウムは流下に伴って濃度が減少したが、最下流採取地点（源泉湧出地点より1.6km下）でも表流水のpHは2.8であった。濃度減少の理由は希釈効果以外に、周辺の岩石中のケイ酸塩と反応して懸濁、もしくは共沈したと考えた。
- 2) 塩化物イオンの濃度は流量が増加するにもかかわらず、流下途中で急に上昇した。同様の傾向がカルシウムにもみられ、大湧沢下部流域で塩化物イオンとカルシウム含有量の多い温泉水の流入が推定される。
- 3) 実験室に静置した温泉水の時間の経過に伴う水質の変化と、流下に伴う水質の変化の間には、硫酸イオンの減少など共通する点がみられた。 （今井 志保）

#### (7) 宮ヶ瀬ダム建設後の中津川水系の汚染状況とその地球化学的考察

ここ数年毎年のように夏になると水不足が騒がれるが、神奈川県もその例外ではない。そこで、水不足対策のために清川村を中心とした宮ヶ瀬地区に県内最後のダム建設が着手され、1995年10月16日に宮ヶ瀬ダムが完成した。ダム建設は水不足対策などの恩恵がある一方で、自然破壊の上に成り立っているのも事実である。そこで、8年前の宮ヶ瀬ダム建設前の中津川のデータ（土田、本研究室卒業論文1988年）と比較検討することにより、ダム建設が河川の水質にどの程度影響しているかを調査した。

溶存酸素飽和率は貯水されつつあるダム湖でやや減少しているが、その他の22項目はほぼ8年前と同じ値を示していた。ダム建設は中津川の水質に今のところ悪影響を与えていないと言えることができる。それは、中津川が8年前と変わらずに綺麗な川であることを意味し、ダム建設において環境に配慮した成果であると思われる。現在宮ヶ瀬ダムは冬の渇水期には毎秒2トン、夏は毎秒5トンを放流しながら貯水しつつある状態（1997年1月現在20%）で、1998年中には満水になり、宮ヶ瀬湖が出来る予定である。完成するとダムに停滞する水の量がふえるため富栄養化する恐れがある。将来は観光地としての利用人口も増加するであろう。利用者一人一人が汚さないように気を付け、神奈川県飲料水源を大切に守っていく必要がある。 （樫山 宏信）

## (8) 乾性降下物の降下量の見積もり-2

地球環境問題の一つとして、大気汚染に関心が持たれている。大気中に排出された汚染物質の一部は酸性雨となって地表に降り注いでおり、雨の降らないときにも汚染物質の一部は乾性降下物となって、地表に影響を与えている。しかし、乾性降下物は酸性雨ほど研究されてはいない。本研究は、乾性降下物の試料を捕集し化学成分を測定することにより、捕集方法による違いやイオン組成について考察し、鈴木による「乾性降下物の降下量の見積もり」(本研究室卒業論文1996年)の結果と比較検討することを目的とした。

アクリル樹脂製の円筒容器を試料捕集容器として用い、降雨の影響を避けるため晴天及び曇天の日を選び試料を捕集した。水の有無による降下物の捕集効率の差をみるため、容器をそのまま置いた場合と、容器に水を張った場合の二通りの捕集方法を同時に行った。

- 1) 乾性降下物の全降下量は水を張った容器では $0.1\text{m}\cdot\text{eq}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 、水を張らなかった容器では $0.0\text{m}\cdot\text{eq}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ となり、鈴木の結果(0.03, 0.01)より大きな値が得られた。
- 2) 水を張った容器は深さと口径の比が小さい場合、本来降下物とならない成分まで吸収してしまい、捕集量が過大に評価された。水を張らない容器では、一定以上の深さがあれば捕集量に差がみられず、口径と同程度の深さがあれば、風による飛散の影響を受けにくいことがわかった。(武井 英樹)

## (9) 都市河川水の汚染源

都市の特徴として、道路の舗装化、建造物の増加などがあげられる。そのため、降水は土壤に浸透し一度地下水となってから河川に注ぎ込むのではなく、側溝などを通して、そのまま河川に注ぎ込む割合が多い。本研究は降水が河川に流入する前の段階に着目し、舗装道路表面を流れる場合と土壤を浸透する場合とで、含有成分-特に有機性汚濁-の違いを明らかにする事を目的とした。

横浜国立大学構内で、雨水・林床を流れる降水・アスファルト舗装道路表面を流れる降水を採取し分析したほか、土壤を浸透する降水を想定して、林床を流れる降水と深さ別に採取した土壤とを反応させた。以下のことが明らかになり、都市河川に流入する降水起源の有機物汚染は、舗装道路を流れてきた水が主な原因であると結論した。

- 1) COD値(化学的酸素消費量:有機物汚染の指標とされている)で比べると、雨水は零に近く、林床を流れる水は帷子川(大学近くの小河川でCOD値10ppm前後)の20倍程度、アスファルト舗装表面を流れる水は帷子川の2倍程度であった。
- 2) 林床を流れる水に含まれる有機物は落ち葉などの植物体から溶出されたもので、土壤に浸透していく過程でそのほとんどが吸着され、深さ約50cmの地点で帷子川と同程度のCOD値にまで低下する。(中川 貴代)

## (10) 南極露岩地帯に産するエバポライトの研究

南極の露岩地帯は低温で乾燥した気候に支配されており、エバポライト (Evaporite 水の蒸発により二次的に生成した鉱物) を対象とした興味ある研究報告も多い。本研究では、1996年12月に松山が採取した南極半島周辺の6試料を化学分析し、考察を試みた。事前に村山が採取した試料のうち、昭和基地付近の試料から5点・ビクトリアランドのライトバレー帯の試料から26点・ロス島のクレーターヒルのものから6点 (合計37試料) を使用して練習実験を行った。粉末X線回折像より試料中の鉱物を推定した後、試料を水抽出してろ過し、ろ液について原子吸光光度法、イオンクロマト法を用いて各化学種 (Na, K, Mg, Ca, Cl, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) の溶出量を求めた。

- 1) 今回採取した試料の溶出成分合計は、最低0.10mg/gから最高でも1.78mg/gで、エバポライト含有量が非常に少なかった (村山の試料では90%を超えるものもあった)。
- 2) 溶出成分の総量が多いデセプション島の試料は、ナトリウムと塩素の当量比が1に近く、エバポライトの主成分は海塩に由来するハライトであると推定された。
- 3) 氷河末端部で採取した溶出成分の総量が少ない試料のエバポライトの起源は、岩石の風解の過程で残置されたものであると推定されたが、鉱物の同定は出来なかった。
- 4) 1試料だけ硝酸イオンが検出された (村山の試料にはなかった)。 (松山 直樹)

## 2. 物理化学

### (1) ビフェニルDPPの電子スペクトルと単結晶育成について

表題化合物 (3, 6-ビス (ビフェニル-4-イル) ピロロ [3, 4-c] ピロール-1, 4-ジオン) は市販の赤色有機顔料で、ピロロピロール骨格の3, 6位にビフェニル基が結合した構造をしている。この化合物の蒸着膜スペクトルは溶液スペクトルに比べ、約24.5nm (800cm<sup>-1</sup>) 長波長側にシフトすることから、水素結合を含めた分子間相互作用が示唆される。しかしスペクトルからは詳細な情報を得ることができないため、ビフェニルDPPの単結晶を気相から育成し構造解析を行うことにした。単結晶の育成に先立ち、試料の昇華温度と結晶の凝縮状態を把握するためにキャリアーガス流量を固定し、炉の設定温度のみを変化させながら市販試料を十分に昇華精製した。その際の条件を踏まえて、結晶成長に不可欠な諸条件 (物質移動、表面拡散、結晶化) を満たすように昇華管の温度勾配並びにキャリアーガス流量を精確に制御し、単結晶の育成を行った。その結果、反射スペクトルの測定には十分な大きさ (200×40×20 μm<sup>3</sup>) の単結晶は得られたが、構造解析に必要な大きさ (500×500×500 μm<sup>3</sup>) には成長しなかった。今後、炉の最高温度部を現在の設定温度450℃に固定し、キャリアーガス流量を徐々に増加させることにより構造解析ができる大きさの結晶が得られると考えている。 (神 直子)

(2) 5-8',8'-ジシアノヘプタフルベン-3'-イル-2-ヒドロキシ-1,3-キシリル-18-クラウン-5の溶液スペクトル

非ベンゼン系骨格を持つ表題化合物は低分子量であるにも拘らず鮮やかに着色し、新規な発色団として注目されている。本研究ではアルカリ金属の水酸化物 (MOH: M=Li, Na, K, Rb, Cs) 並びに嵩高いカチオンを有する [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N] OH を用いて、脱水素化反応に伴う溶液スペクトルの変化とアルカリ金属イオンのクラウンエーテル環内 (半径約 2.6 Å) への包接の検討を行った。小さなカチオンを持つ LiOH (Li<sup>+</sup>: 約 0.6 Å) を用いて脱水素化反応の電気伝導度と吸収スペクトルを測定したところ、モル比 1.0 に終点が見られ、吸収スペクトルは脱水素化反応に伴って約 200nm 長波長側にシフトした。又、嵩高いカチオンを持つ [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N] OH (約 6 Å) や種々のアルカリ金属の水酸化物を用いた場合も、終点の極大波長位置に僅かな差があるものの、ほぼ同様の結果が得られた。更に中性試薬 (Li, Na, K, Rb, Cs) I を加えて同様の実験を行った結果、吸収スペクトルの長波長化は見られなかった。以上の結果から、吸収スペクトルの変化はカチオンの大きさや種類に依存せず、脱水素した酸素原子上の負電荷の非局在化に起因することがわかった。又、脱水素化反応の際に金属イオンがクラウンエーテル環内に包接されている可能性は低い事が示唆された。

(陳 蘭蘭)

### 3. 有機化学および生物化学

(1) 組み換えマビンリンⅡの大量生産系の確立

マビンリンは中国雲南省原産の植物 *Capparis masaiikai* (フウチョウソウ科) の種子に含まれる耐熱性甘味タンパク質である。これまでの研究で、大腸菌における組み換えマビンリンⅡの発現、生産系が確立されている。しかし、得られた組み換え体は微量であったので、本研究では組み換えマビンリンⅡの大量培養、精製を目的として実験を行った。

大量培養 (培養液 20 l) するにあたって、これまでの振とう培養とは異なり、空気を送って培養液を攪拌させる培養装置を作製した。この培養装置を用いて、組み換えマビンリンⅡの発現を行った。その結果、抗マビンリンⅡ血清と交差反応を示す新規タンパク質を確認した。これを金属キレートクロマトグラフィーを用いて精製を試みたが、小規模で行った時と同じ条件では組み換えマビンリンⅡを精製することができなかった。そこでクロマトグラフィーによる精製の条件検討 (イミダゾール濃度勾配による溶出、カラムの洗浄、試料添加時の濃度等) を行った。しかし、組み換えマビンリンⅡを精製することはできなかった。次に、イオン交換クロマトグラフィーでの精製を試みた。pH6.0 および 5.0 で平衡化したカラムを用いたが、組み換えマビンリンⅡはゲルに吸着しなかった。今後、平衡化の pH を検討する必要がある。

(松尾 祐子)

## (2) チオレドキシニン-クルクリン融合タンパク質の大腸菌における発現

クルクリンはマレーシア原産のキンバイザサ科の植物 *Curculigo latifolia* の果肉に含まれる甘味誘導タンパク質である。本研究では、遺伝子工学的手法を用いて活性を有するクルクリンを得ることを目的とし、チオレドキシニン-クルクリン融合タンパク質を、大腸菌 AD494 (DE3) 株を宿主として発現を試みた。

まず、クルクリン遺伝子を含むプラスミド pMCU-m からクルクリン遺伝子を切り出した。これを pET-32a のマルチクローニングサイトに組み込み、チオレドキシニン-クルクリン融合タンパク質の発現ベクター pTCU-m を構築した。この発現ベクターを用いて大腸菌 AD494 (DE3) 株を形質転換し、融合タンパク質の発現を試みた。菌体破碎液上清に、抗クルクリン血清と交差反応を示す分子量約3万2千の可溶性タンパク質の発現を確認した。つぎに、発現誘導時の培養温度を検討した。可溶性の融合タンパク質発現量は37℃において最多であった。つづいて、菌体破碎時の硫酸分画の濃度を検討した。融合タンパク質は30%飽和度で塩析された。その後、金属キレートクロマトグラフィーによって融合タンパク質を精製した。この溶出液を脱塩した後、タンパク質分解酵素ファクター-Xaを用いて融合タンパク質の切断を行った。その結果、分子量約1万3千のタンパク質を分離した。(横田 兼一)

## (3) 牛ロドプシンの再生に対する脂質の影響

視物質ロドプシンは主にリン脂質からなる生体膜の中に存在する。この膜中ではpHによらず再生反応を行い、いくつかの界面活性剤中ではpH5.9で再生反応を行うことがわかっている。本研究では、ロドプシンの再生にリン脂質がどのように影響を及ぼすかを考察するため、ロドプシンの周りの脂質を除くことを目的とした。

牛眼球からロドプシンを遠心分離により分けとり、コンカナバリンA-セファロース4Bを充填させたカラムにロドプシンを添着させ、界面活性剤を流し、濃度、流量、種類を変え、様々な条件で脂質を除いた。除いたリン脂質はリンの定量法であるモリブデン青吸光光度法により定量し、脂質除去率を計算した。

その結果、陽イオン界面活性剤であるテトラデシルトリメチルアンモニウムブロミドを100mMの濃度で500ml流したところ、93.9%のリン脂質を除くことができた。

これは、イオン性界面活性剤はミセルが小さい方が安定であることと、この界面活性剤が棒状の分子構造を持つことから、脂質膜の内部に入り込み脂質1分子について小さなミセルを形成したためであると考えられる。しかし、リン脂質を除いたロドプシンに若干の変性があるため、変性を抑えさらに脂質を除くには、界面活性剤の混合、カラムに添着するロドプシン量を検討する必要がある。(柳岡 裕幸)

## (4) スルメイカ表皮中の11-cisレチノールの存在について

動物の光受容は、眼球における反応と皮膚光覚に大別できる。眼球の光受容の仕組みの研究はおびただしい成果を挙げているが、皮膚光覚の存在は、動物の走光性や体色変化など二次的な要素によってのみ証明されている。本研究では眼球におけるロドプシン・サイクル中の発色団11-cisレチノールの前駆物質である、11-cisレチノールをスルメイカの表皮から抽出、確認することにより、表皮での眼球同様の光受容反応の存在を調べることを研究の目的とした。

まず、レチノールを表皮からアセトン抽出し、高速液体クロマトグラフィーで物質を同定した。更に、ビタミンAの貯蔵庫である肝臓でも同様の実験を行った。その結果、表皮で11-cisレチノールを確認することができた。また、All-transレチノールに対する11-cisレチノールの相対量が、肝臓に比べ表皮の方が大きいことが解った。よって、表皮での11-cisレチノールの増加分は、表皮でAll-trans体から11-cis体に異性化されたものか、身体中の他の部位で異性化され、表皮に運搬されたものか、または肝臓から選択的に運搬されている11-cis体であると考えられる。(中山 愛)

## (5) 8, 8-ジシアノ-3-[3, 5-ビス(メトキシメチル)-4-ヒドロキシ]フェニルヘプタフルベンの合成

8, 8-ジシアノ-3-(4-ヒドロキシ)フェニルヘプタフルベンを発色団とするクラウン化色素は、有機塩基共存下アルカリ金属イオンと錯形成した場合にのみ、著しく変色する化合物である。本研究では、このクラウン化色素の呈色機構を解明するモデル化合物のひとつとして、表題化合物を設計しその合成について検討した。

まず、4-ブロモ-2, 6-ジメチルフェノールをアニソール化し、両メチル基をブロモメチル基とした。このブロモメチル基をメトキシメチル基へと変換して、4-ブロモ-2, 6-ビス(メトキシメチル)アニソールを合成した。次いで、このアニソール体をリチオ化し、金属交換反応してアリアル亜鉛試薬を調製した。このものと3-ブロモ-8, 8-ジシアノヘプタフルベンとを0価のパラジウム触媒存在下交差カップリング反応して、表題化合物の前駆体8, 8-ジシアノ-3-[3, 5-ビス(メトキシメチル)-4-メトキシ]フェニルヘプタフルベンを融点122~123℃の赤色針状晶として得た。

また、前駆体のフェノール性メトキシ基の選択的脱メチル化を、加熱還流したピリジン中ヨウ化リチウムによる反応で検討したが、目的化合物の生成を確認するのみでその単離には至らず、表題化合物の詳しい物性を調べることはできなかった。(福井 将人)