

平成10年度化学教室研究報告

水口 仁・中村 栄子・前田 安昭・村山 治太

杉村 秀幸・大谷 裕之

Annual Report of the Department of Chemistry -1998

Jin MIZUGUCHI, Eiko NAKAMURA, Yasuaki MAEDA, Haruta MURAYAMA,

Hideyuki SUGIMURA, and Hiroyuki OTANI

平成10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、文末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）
3. 有機化学および生物化学（前田，杉村，大谷）

1. 無機・分析化学および地球化学

(1) ケーニッヒ反応を利用するシアン化物イオンの吸光光度法の比較

シアン化物イオン(以下 CN^-)の定量には、ケーニッヒ反応を利用する吸光光度法が広く用いられている。これは、試料にクロラミンT溶液を加え、 CN^- を塩化シアンとした後、発色試薬を加えて青色の化合物としてその吸光度を測定する方法である。発色試薬として、日本の公定法のイソニコチン酸-ピラゾロン、アメリカの公定法のピリジン-バルビツール酸のほか、ピリジン-1,3-ジメチルバルビツール酸、イソニコチン酸-バルビツール酸ナトリウムの各混合溶液も知られているが、どの試薬が操作の簡便性、発色時間などの点で優れているかの結論は出されていない。本研究では、詳細な検討のなされていないイソニコチン酸-1,3-ジメチルバルビツール酸混合溶液(以下発色溶液)を用いる場合の条件を検討し、公定法との比較を行った。発色溶液の濃度、pH、緩衝液濃度、温度、クロラミンT溶液添加量を変化させ、発色に及ぼす影響を検討した。その結果、クロラミンT溶液は1%を0.25ml、酢酸緩衝液は0.1M、pH6を10ml、発色溶液はイソニコチン酸濃度4%、1,3-ジメチルバルビツール酸濃度0.4%のものを10ml、それぞれ試料に加えて25℃で15分間発色させることとした。本法とその他の発色試薬を用いる方法とを比較すると、悪臭のピリジンや有機溶媒を用いない点及び発色時間、感度、退色率が良好な点で本法の方が優れていると考えられた。

(須永 聖子)

(2) 4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン吸光光度法による濁りの生成

水中のシアン化合物は、主にシアン化物イオン、シアン化水素、金属シアノ錯体として存在しており、これらすべてが定量の対象となっている。このため、加熱蒸留による試料の前処理を行い、全てのシアン化合物をシアン化水素とした後、これをケーニッヒ反応を利用した吸光光度法により定量している。しかし、試料中に酸化剤が含まれると濁りが生成することが知られており、本研究では、この濁りの生成についての検討を行った。酸化剤としてペルオキシ二硫酸塩が共存する試料を用い、前処理を行った場合と行わなかった場合のそれぞれについて発色させたところ、前者では濁りが生成する、後者では吸光度が減少するという妨害がみられた。濁りの生成は、発色試薬の4-ピリジンカルボン酸-ピラゾロン溶液の添加時であったので、発色試薬中のどの物質が関与しているのかを検討した結果、ピラゾロンであることが分かった。そこで、ピラゾロンの代わりに1, 3-ジメチルバルピツール酸を用いる発色試薬での検討を試みたところ、濁りの生成はみられなかったが、吸光度が減少する妨害が生じた。また、EDTAを添加せずに前処理を行った場合、試料中のペルオキシ二硫酸塩が共存しても発色に全く影響しないことが分かった。以上のことから、濁りの原因が発色試薬中のピラゾロンであること及び前処理時のEDTA添加の再検討が必要であることが判明した。(細田 正俊)

(3) 環境水中の非イオン界面活性剤の高感度定量

非イオン界面活性剤(NS)の定量法として、テトラチオシアノコバルト(Ⅱ)酸吸光光度法が公定化されている。しかし、この方法は感度が低い、用いる発色試薬が高濃度で扱いにくいなどの欠点を有するため、簡便で高感度な定量法の確立が望まれている。昨年度本研究室の中村は、NSをトルエンに抽出後、チオシアン酸鉄(Ⅲ)錯イオンによって発色定量する方法の発色条件及び共存する陽イオン界面活性剤(CS)の妨害除去法の検討を行った。しかし、この除去法には操作に時間を要する、洗浄液によって試料が希釈されるなどの欠点があった。本研究では、NSの定量におけるCSの除去を検討した。CSが共存する試料溶液に陰イオン界面活性剤(AS)を添加してメンブランフィルター(MF)によって吸引ろ過すると、CSはASとのイオン会合体としてMF上にろ過捕捉され、NSは捕捉されずに流出した。MFの孔径、ろ過速度及びASの共存量などの影響を検討した結果、孔径0.1 μm 、ろ過速度3~7ml/分、CSの2倍量以上のASの共存で、CS-ASのイオン会合体をMF上に完全捕捉することができた。流出液中のNSは1, 2-ジクロロエタンに抽出後、テトラプロモフェノールフタレインエチルエステルにより発色させ定量した。本妨害除去法の効果を検討したところ、CSを90%前後の除去率で除去することができた。

(向井 重徳)

(4) 樹木年輪中の金属イオンの抽出定量

樹木年輪中に水とともに取り込まれ、蓄積された金属元素の分布を解析することで、樹木が生育してきた環境に関する情報を得られる可能性がある。しかし、この場合、その金属元素が年輪間を移動しないことが条件となり、その元素の特定が重要である。本研究では、土壌環境の変化を年輪中に記録する元素の特定のため、まず年輪の粉碎試料からの水や酸による金属の抽出条件及び年輪粉碎試料の灰化条件などを検討した。年輪粉碎試料(0.5mm)の水による抽出を行い、Na, Mg, K, Caを原子吸光光度法により定量した。大部分の水溶性の金属が抽出されたと判断される5回を水抽出回数とした。次に塩酸抽出を行い、同様に金属を定量した。酸抽出操作は1回とした。灰化温度は550℃、灰化時間は3時間とした。これらの抽出条件、灰化条件で得られた試料溶液中の金属を測定した結果、粉碎試料中のNa, Kは水によってその大部分が抽出され、特にKは木部中心の年輪中に多く含有されており、年輪間を移動していると思われた。Mg, Caは酸によって大部分が抽出されたことから、これらは年輪中に固定されていると考えられた。年輪間による差があまり見られないMgと比べ、Caは年輪によって含有量に特徴があり、この金属の測定が樹木の生育していた環境を知るために有効だと考えられた。(松本 靖子)

(5) 乾性降下物の挙動解析

酸性降下物は、わが国でも多数の被害が報告されている地球環境問題の一つである。大気中に放出された窒素酸化物や硫黄酸化物が雨水などに取り込まれたものは湿性降下物、降水とは関係なくエアロゾル、ガス等の形で直接地表面に降下するものは乾性降下物と呼ばれている。本実験では、本学付近で最も交通量の多いと思われる横浜新道付近を大気汚染物質発生源と考え(地点a)、そこから北西に約250m離れた通用門近くの草地を地点b、地点aから北西に約350m離れた教育人間科学部事務棟屋上を地点cとし、距離を隔てて乾性降下物を採集した。その化学成分を分析して、大気汚染物質発生源との距離による違いを明らかにすることを目的とした。採集には円筒型のプラスチック製の容器を用いた。同一地点で水を張ったもの(W)2個、水を張らないもの(D)2個を用いて採集を行い、水で抽出して、pH、電気伝導率、陽イオン濃度、および陰イオン濃度を測定した。結果は、どの地点においてもWはDの1.2~1.7倍多く採集された。総降下量は、地点aは地点b, cの3.2~4.2倍で、b・c間ではわずかにcの方が大きかった。地点aから地点cへは大気中を直接輸送されるのに対し、b地点へは林や草地を通過して輸送されるため、乾性降下物がより効率よく除かれると思われる。地点aのWとD、地点bのWでは亜硝酸イオンも検出された。地点b・cの総降下量は平成9年度悴田の値に近かった。(井坂 康弘)

(6) 東京都の温泉

東京都23区内の温泉23ヶ所を調査した。23区内には堆積層である成田層と上総層に由来する淡褐色から黒褐色に着色した温泉が分布している。これら温泉の含有成分の起源は、堆積作用によって地層中に閉じ込められた化石水であると考えられている。今回調査した温泉は泉温20℃前後、pH7.4～8.7であった。

化学成分の測定結果からトリリニアダイアグラム（Piperによる）を作成し、ナトリウム塩化物泉とナトリウム重碳酸泉に二大別した。Na-Cl型の温泉は大田区多摩川沿い・海沿いに多く分布しており、Na-HCO₃型の温泉は内陸部に分布していた。硫酸イオンはほとんど含まれていなかった。海沿いで深度が深い温泉は塩分濃度が高く、化石海水型の温泉であると考えられる。

今回調査した温泉はいずれも淡褐色に着色していたが、Na-HCO₃型の温泉の方が着色度合は強かった。色の濃さと、有機物含有量の目安であるCOD値には相関関係が見られた。

泉温と源泉の深さから地温上昇率を求めると1.5℃/100mとなり、一般的な平野部の非火山性地帯の地温上昇率2℃/100m（甘露寺による）より少し低い結果となった。（直井 桃子）

(7) 境川の中性洗剤による汚染状況

合成洗剤は界面活性剤と助剤からなり、家庭で最も多量に使用される化学物質の一つである。使用された後は下水に流され水質汚濁の原因になる。環境中の界面活性剤濃度を知ることは、環境中での汚染レベルや残留性、更には人や水生生物への影響を評価するための重要な指標となる。1994年、本研究室の小向により「帷子川の中性洗剤による汚染状況」が報告されている。そこで本研究では、境川の界面活性剤濃度を測定し、帷子川の汚染状況と比較検討することを目的とした。境川の界面活性剤濃度は、源流に近い相原町（風戸橋）では低い値を示した。これは、民家も少なく人為的影響があまり現れていないためと考えられる。上流域で最高値を示し、中流から下流にかけてはそれほど目立った濃度変化はなかった。上流域は流量が少ない上に人口急増地帯を含んでおり、人口増加に下水道などの生活排水処理施設の普及が追いつかないためと考えられる。それに対し中流から下流にかけては流量も多くなり、下水道などの普及も進んでいるため比較的低い値を示したと思われる。長後（高鎌橋）と藤沢（大道橋）では後者の方が低濃度であった。これは、比較的きれいな支流が流れ込んで希釈されたためと考えられる。境川は帷子川に比べ全長約3.5倍もあるが、大変似通った結果が得られた。このことから、その流域に住む人が境川、帷子川に与える影響も似たものであると予測できる。（仁田脇 由佳）

(8) 葉に沈着した乾性降下物の挙動

大気中に排出された汚染物質の一部は、酸性降下物となって地上に降り注ぐ。酸性降下物には、酸性雨・酸性霧などの湿性降下物と、粉塵やエアロゾル・ガス等の乾性降下物とがある。本研究は、植物に沈着する乾性降下物に着目し、五種類の植物（クマノミズキ、イチヨウ、ウバメガシ、マテバシイ、アカマツ）の葉に沈着した乾性降下物を測定した。植物の種類による沈着量の違い・沈着した降下物の化学組成の違いを比較し、雨による沈着物の移動について考察することを目的とした。沈着量は落葉樹<常緑広葉樹<針葉樹の順となり、さらに針葉樹（アカマツ）は一年目の葉の方が二年目の葉よりも大きな値が得られた。イチヨウで落ち葉と生葉とを比べた。K, Ca, Mgは落ち葉の方が高い数値を示した。又、落ち葉では窒素はNO₂⁻の形で存在していた。次に葉に沈着した乾性降下物の移動を見るために林内雨と林外雨を採取し、さらに林内の土壌を採取した。土壌は木の根元から1m間隔で6地点の土壌を採取した。林内雨は林外雨に比べ、樹冠から乾性降下物を取り込むため、かなり溶存物質が多かった。しかし林内雨のpHは林外雨に比べ高くなっていた。これは、沈着物により中和されたことを示している。土壌の各物質の沈着量を木の根元からの距離で比べると、0m地点の沈着量が大きな値を示した。又、0m地点のpHは4.9で1m～5m地点の5.5～6.1よりも小さい値を示した。 (原 和之)

2.物理化学

(1) テトラチアベンゾキノン誘導体の結晶構造と電子構造

テトラチアベンゾキノン (TTB) は新規なチアベンゾキノン誘導体で、3次の非線形光学材料としても注目されている。TTBは硫黄原子をドナー、キノングループをアクセプターとする典型的な交差共役型発色体である。驚くべきことに溶液から固体への移行に伴い、淡い緑色から鮮やかな赤色へと顕著な色変化を示す。このエネルギーシフト幅は6612 cm⁻¹にも達する。我々はこのスペクトルシフトのメカニズムを解明するために、各種スペクトルの測定、単結晶育成及びX線構造解析、ならびに励起子結合効果について検討を行った。励起子結合効果とは、分子の集合体である結晶を光励起することによって生じる遷移モーメント間の相互作用の事である。構造解析の結果得られた分子座標を使ってこの励起子結合効果に基づくスペクトルシフトの計算を行った。その結果14個の最近接分子のうち12個はレッドシフトを示し、長波長化に大きく寄与していることがわかった。更に、低温における吸収スペクトルの測定、ならびに単結晶の偏光反射スペクトルも上記の計算結果を支持している。以上のように分子構造、結晶構造ならびに分子間相互作用の立場から検討し、励起子結合効果が溶液から固体への移行に伴う吸収スペクトルの長波長化に深く寄与している事が本研究より明らかになった。 (徳永 亘)

(2) インジゴの結晶構造と電子構造に関する研究

インジゴは、古くから藍染め染料として用いられてきた。インジゴには助色団として2対のドナー(NH基)とアクセプター(C=O基)が存在し、典型的な交差共役系を作っている。また、分子間にはNH \cdots Oに基づく水素結合が形成されている。同様の水素結合系顔料にはキナクリドン(QA)やピロロピロール(DPP)が知られている。QAやDPPは溶液中では単に淡い黄色であるが、固体状態では鮮やかな赤に発色する。これに対し、インジゴは溶液ならびに固体状態で鮮やかな青を呈する。しかし、結晶化に伴う最大吸収波長(λ_{\max})の長波長化はQAやDPPよりも小さい。この機構を解明する目的で結晶構造と電子構造の解析を行なった。光励起により分子上に出現する遷移モーメントの方向を検討したところ、インジゴでは長軸方向にあり、QAとDPPでは逆に短軸方向にあることが判った。長軸方向では分子内の電子が最も広く非局在化できる事から、インジゴ溶液の長波長吸収(青色)を説明できる。これに対し、固体状態では光励起した分子の間に働く相互作用(励起子結合効果)が重要である。QAやDPPでは結合効果の大きな“head-to-tail”型の遷移モーメントの配置が可能であり、大きな長波長化が期待できる。しかし、インジゴの結晶構造ではこのような配置は不可能であった。これがインジゴの結晶化に伴う長波長化が小さい原因と考えられる。(森谷 一仁)

(3) 3, 6-ビス(*m*-シアノフェニル)ピロロ [3, 4-*c*]ピロール-1, 4-ジオンの結晶構造と電子構造

表題化合物(略称:*m*-CN DPP)は、ピロロピロール骨格を発色団、ドナー性のNH基とアクセプター性のカルボニル基を助色団とした新規な複素環式赤色顔料である。本化合物は溶液状態では淡い黄色を呈するのに対し、固体状態では鮮やかな赤色を呈する。また、赤色ながらも他のピロロピロール系顔料よりも黄色味を帯びた赤色を示している事が特徴である。本化合物の蒸着膜は有機溶剤に曝露することでスペクトルは大きく短波長シフトし、赤色から黄色味の強い橙色に顕著な色変化を示す。本研究ではこの蒸着膜の色変化を詳細に検討することを目的とした。*m*-CN DPPの構造を明らかにするために単結晶を気相より育成し、X線構造解析を行った。構造解析より得られた結晶構造を精査した結果、積層方向には原子の重なりが14個認められた。そこで積層方向の励起子結合効果について検討を行なった結果、積層方向の励起子の効果は大きく短波長シフトに寄与し、トータルでも大きな短波長シフトを示した。以上、*m*-CN DPPの電子構造を分子構造、結晶構造、分子間相互作用の立場から総合的に検討した結果、結晶構造のよく似た*m*-Cl DPPのものと非常に類似しており、積層分子間の相互作用が固体スペクトルに大きく影響している事が判った。(島村 七七子)

(4) 単結晶育成装置の作製と構造解析に関する研究

ビフェニルジケトピロロピロール (BP-DPP) は水素結合系顔料として知られる DPP 顔料のビフェニル誘導体である。BP-DPP では溶液状態から固体状態への移行に伴い、吸収波長は 530 nm から 560 nm へ長波長化する (波数: 約 1010 cm^{-1})。この長波長化の原因を解明することを本研究の目的とした。BP-DPP の溶液や蒸着膜スペクトルの温度変化, 及び $^1\text{H-NMR}$ の結果から分子間水素結合が吸収スペクトルに与える影響はごく僅かであった。そこで長波長化の大きな要因は固体状態での分子間相互作用であると考え、単結晶を育成し結晶構造を解明することを検討した。単結晶育成は本研究室で使用していた開放系の単結晶育成装置では微細な温度の制御が困難だった。そこでより精密な温度制御が可能な閉鎖系の単結晶育成装置を作製した。その装置での単結晶育成の結果、比較的大きな単結晶を得ることができた ($100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$)。結晶構造は解析中である。単結晶の偏光反射スペクトルを行なったところ、結晶の長軸に沿った偏光で3つの反射バンドが現れた。DPP 類は遷移モーメントと分子間水素結合が一致する。BP-DPP においても分子は結晶の長軸方向に分子間水素結合により配列し遷移モーメントが “head-to-tail” 構造になることが予想される。その結果、固体での吸収波長は大きく長波長化すると考えられる。

(宮崎 豊明)

3. 有機化学および生物化学

(1) スルメイカロドプシンの結晶化

ロドプシンは大変不安定な物質であり、その不安定さを利用して生物は光を感知している。ロドプシンはオプシンと 11-シス-レチナールが結合したもので光を受容するとオプシンとオールトランスレチナールに分離してしまう。ロドプシンの結晶化は、その不安定さと不溶性蛋白であるという点から、他の蛋白質結晶とは異なる工夫が必要とされる。

まず純度、通常蛋白質では低純度では結晶の析出が難しいとされているが、今回はその不安定性故に操作のたびに、結晶化段階までに時間かかるほどに変性するという問題がある。より簡便な手法による抽出及び精製が必要である。次に濃度、一般的に蛋白質は濃度が高いほど結晶化が容易であるが、今回適当な濃縮法を決定できなかった。濃縮の間にもロドプシンは変性してしまった。

不溶性であることから、いったん界面活性剤を用いて可溶化し後に不溶化させて析出させたいのだが、界面活性剤はマイルドなものでも攻撃され変性していた。生体膜の内部は極めて疎水的であり蛋白だけを膜から引き抜くことはできない。不要な蛋白質を取り除き、脂質流動性により蛋白質が凝集し規則的にならぶことで構造解析に適当な結晶が得られたという報告がある。

(新野 清哲)

(2) ホヤの光感覚について

動物は生活の中で光と多くの関わり合いを持つ。光受容が眼以外の体表あるいは体内に散在する部位を通じて行われる場合、これを皮膚光覚と呼んでいる。皮膚光覚はほとんどすべての動物門についてみられ、ホヤの皮膚光覚の存在についても産卵を誘起する光のアクションスペクトルの研究などにより古くから知られているが、皮膚光覚を司る感光物質の研究はあまり進んでいない。そこで本研究ではマボヤを試料とし、皮膚光覚物質の抽出を行った。

マボヤは市場で仕入れ、暗順応させたのち表皮（被囊）部のみを取りだし、溶媒にトリス緩衝液を用いたショ糖溶液に懸濁、遠心分離させたものを界面活性剤に抽出し、連続吸光度（300nm～600nm）を測定した。次に抽出した液体に黄色光（ $\lambda > 560\text{nm}$ ）を照射し退色させたものの連続吸光度を測定し、先ほどのものと比較した。退色前は367nmと502nmに吸収ピークがあり、これは視覚を司る色素タンパク質「ロドプシン」の吸収曲線にたいへん似たものであったが、光照射後410nm付近に大きな吸光度の降下が見られ、皮膚光覚にロドプシン以外の何らかの感光物質の関与の可能性が示唆された。今後はこの物質分離、精製が課題となった。（丸谷 雅俊）

(3) 牛ロドプシンの結晶化

ロドプシンはリン脂質で取り囲まれた状態で存在している膜タンパク質であり、変性しやすい物質であるため、結晶化は困難とされている。本研究ではロドプシンの結晶化の際に不可欠なロドプシンサンプル溶液の抽出・精製および結晶化方法の確立を目指した。

ロドプシン溶液は牛眼球の網膜部分より遠心分離法により桿体外節部分を取り出し、界面活性剤で可溶化したロドプシン抽出液をサンプル溶液とした。結晶化には高純度のロドプシン溶液がより適当であるため、サンプル溶液を陰イオン交換カラムクロマトグラフィー及びアフィニティークロマトグラフィーを用いて精製した。しかし、サンプル溶液中の変性したロドプシン及びリン脂質を取り除くことは出来たが、溶液の濃度は著しく低下する結果となってしまった。精製後のサンプル溶液で結晶化を試みたがロドプシンの結晶と思われる結晶は現れなかった。

結晶化が成功しなかった原因としてはサンプル溶液の純度・濃度が低いことによること、結晶化の際にロドプシンが変成したことや結晶化の際の条件が適切でなかったことが考えられる。今後はロドプシンを抽出する方法の改良及びロドプシンの精製法、特にカラムクロマトグラフィーは微妙な条件が影響するとされており、さらなる検討が必要である。また結晶化の条件についても検討する必要がある。

（伊東 俊之）

(4) アキアカネ複眼中視物質の抽出・精製

すべての動物はロドプシンという光センサー分子によって光を認識している。

ロドプシンはレチナールを分子内に結合したタンパク質である。レチナールは光を吸収するとシス形からオールトランス型へと異性化するアルデヒド型のビタミンAで、動物内で反応が起るとその刺激が視細胞へと伝達され光を認識する仕組みとなっている。昆虫の複眼は、ヒト、ウシなどの脊椎動物、タコ、イカなどの軟体動物の眼とはまったく違った構造をもっており、それを研究することは光受容器の分化の過程を明らかにしていくうえでも重要な意味をもつと思われる。昆虫類はレチナールに11-シス型、11-シス-3ヒドロキシ型が用いられていることが知られているが抽出できる量がごく微量のため、その構造には未知の部分が多い。そこで本研究では入手が比較的容易なトンボ科アキアカネをサンプルとし、そこからのロドプシン抽出・精製を研究目標とした。抽出法はスクロース溶媒操作での遠心分離によるトンボ頭部からの感桿部位の抽出を主とするもので、一回の操作にはサンプルを100匹分用いた。抽出液に黄色光(560nm)を照射した結果、500nm付近の吸光度が下がるというロドプシン退色による特有のスペクトル変化があらわれ、抽出が確認された。(佐藤裕子)

(5) Guanofosfocinの合成研究— 8-(マンノシルオキシ)-グアノシン誘導体の合成

Guanofosfocinは、菌類の細胞壁に含まれるキチンの合成を阻害する抗真菌剤として放線菌の培養液から単離された、グアノシンとマンノース、ピロリン酸より成る、12員環構造を持つ全く新しいタイプの化合物である。本研究では、その全合成および安定誘導体の開発を目的とし、グアノシン8位とマンノース1位をエーテル結合で結んだ化合物8-(マンノシルオキシ)-グアノシン誘導体の合成について検討した。

まず、水酸基、アミノ基等を保護した8-オキソグアノシン誘導体をグアノシンより5工程で調製した。つぎに、マンノースの1位に脱離基として臭素を導入し、その他の水酸基をベンジルエーテルとして保護した臭化マンノピラノシル誘導体を5工程で調製した。続いて、先の8-オキソグアノシン誘導体を炭酸銀で処理した後、臭化マンノピラノシル誘導体を反応させてグリコシル化をおこない、8-(マンノシルオキシ)-グアノシン誘導体を得た。この際に、臭化マンノピラノシル誘導体、および生成物の8-(マンノシルオキシ)-グアノシン誘導体のエーテル結合の化学的不安定性のため反応系内、精製段階でのこれらの分解が問題点として明らかになった。特に生成物の不安定性に関しては、保護基の電子的な影響によるものと考えられ、保護基の検討により改善されるものと思われる。(勝呂 尚人)

(6) 糖およびヌクレオシド類の水酸基のチオールへの変換

近年、糖水酸基を硫黄原子で置換したオリゴ糖の示す生理機能が注目されている。これらの合成にあたっては、その構成成分となる糖の特定の水酸基をチオールへ変換する反応が必須となる。本研究では、水酸基をピリジルチオ基へ変換する反応を利用して、このピリジル基をチオールの保護基としても活用できるチオールの合成反応を検討した。すなわち、糖水酸基をジピリジルジスルフィドとトリブチルホスフィンによりピリジルチオ基とし、このピリジル-硫黄結合をニッケル-ホスフィン錯体を触媒とするクロスカップリング反応により開裂させるというものである。

まず、糖やヌクレオシドの一級水酸基および糖のアノマー水酸基のピリジルチオ基への変換を先に述べた条件でおこなったところ、いずれも収率よく目的生成物を得ることができた。次に、この開裂反応を、エーテル中、5モル%の $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ の存在下、1.5当量のヨウ化メチルマグネシウムを作用させて検討したところ、6位にピリジルチオ基を導入した糖基質と、アセタールで保護した1-チオマンノピラノシドで目的とするチオールが生成することが明らかとなった。このように、2工程の反応により水酸基をチオールへ変換する新しい手法についての初期的な知見を得ることができた。(須田 俊太郎)

(7) クラウン化5-(8,8-ジシアノヘプタフルベン-3-イル)フェノール類の性質

(8,8-ジシアノヘプタフルベン-3-イル)フェノールを発色団とする15-, 18-, および21-員環クラウンエーテル色素と、その対照化合物、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とを合成し、その色素の性質を比較検討した。

表題化合物と対照化合物のDMSO溶液に強塩基であるKOH水溶液を1当量添加すると、いずれも脱プロトン反応が進行し溶液の色調は黄色から青色へと変化した。

次に、THF中でのクラウン化色素と各種金属イオンとの錯形時の脱プロトン反応について検討した。金属イオンとしては、 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ag^+ および Zn^{2+} について調べた。その結果、本クラウン化色素は、いずれの場合もアルカリ金属イオンとの錯形成体でのみ、弱塩基である Et_3N で脱プロトン反応が起こりその溶液の色調に著しい変化が認められた。しかし、クラウン環を持たない対照化合物では、全ての金属イオンにおいて Et_3N による脱プロトン反応は認められずその溶液は変色しなかった。以上の結果より、本クラウン化色素はTHF中でアルカリ金属イオン選択呈色を示すことが判明した。

さらに、このアルカリ金属イオン選択呈色は、クラウン環とアルカリ金属イオンとの組合せによりその溶液の色調に変化が見られた。この色調変化は、吸収波長の変化ではなくその吸光係数の違いによることが電子スペクトルの解析で明らかとなった。(櫻田 忍)

(8) 5-チエニルトロポロン類の合成と性質

新規非ベンゼン系ビフェニル型クロモフォールとして、5-(3-*N,N*-ジメチルアミノ)チエニルトロポロンメチルエーテル**1**、5-チエニルトロポロンメチルエーテル**2**および5-チエニルトロポロン**3**を設計・合成し、その物性を比較検討した。

化合物**1**の合成は、2-*N,N*-ジメチルアミノチオフェンから2段階で調整した塩化亜鉛試薬と、5-ブロモトロポロンメチルエーテルとのPd(0)触媒による交差縮合反応で達成し、化合物**1**を赤色リン片状晶(収率11%)として得た。また、同様の合成法で、化合物**2**を黄色リン片状晶(収率29%)として得た。さらに、化合物**3**は化合物**2**の三臭化ホウ素による脱メチル化反応によって、淡黄色針状晶(収率32%)として得た。

クロロホルム中化合物**1**~**3**の電子スペクトルを測定した。化合物**1**、**2**および**3**の極大吸収位置は、それぞれ448 nm, 359 nmおよび378 nmであった。化合物**2**と化合物**3**との比較により、エーテル結合の有無は電子スペクトルに大きな影響を与えないことが判った。ところが、化合物**1**と化合物**2**とでは、約89 nmもの長波長シフトが観測された。この結果は、化合物**1**では、一方の共役末端に置換したジメチルアミノ基からもう一方の共役末端にあるカルボニル基に向けて、効率よく電荷が分子内を通り移動していることを示唆している。(芳川 隆弘)