

平成11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 -1999

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

Hideyuki SUGIMURA, and Hiroyuki OTANI

平成11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. 生物化学および有機化学 (前田, 杉村, 大谷)

1. 無機・分析化学および地球化学

(1) 水中の溶存酸素測定に用いられるアジ化ナトリウム代替試薬の検索

溶存酸素の測定法であるウィンクラーアジ化ナトリウム変法は、工業用水、河川水、海水、工場排水などの溶存酸素の測定に用いられ、これらの試料のBOD試験にも広く利用されている。この方法では、試料中に亜硝酸イオンが共存すると、正の誤差を与えることが知られている。このため試料溶液にアジ化ナトリウムを加えて、共存する亜硝酸イオンを分解除去する方法が行われているが、アジ化ナトリウムの急性毒性が明らかになった現在、それに替わる試薬が求められている。本研究では、アジ化ナトリウムに替わる試薬を検索し、それを使用した溶存酸素測定法について検討した。亜硝酸イオンを分解する試薬は、アジ化ナトリウムの他に、尿素、チオ尿素、スルファミン酸、スルファミン酸アンモニウム、スルファニルアミドなどがある。検討の結果、スルファニルアミドのナトリウム塩を代替試薬とし、この20%溶液2mlを試料溶液100mlに加えることとした。なお、溶存酸素測定時には、これを硫酸マンガン(II)溶液と混合して加えることとした。この溶液により、共存する亜硝酸イオン5mg/lまでその妨害を除去することが可能であった。

(増山 純子)

(2) フッ化物イオンの定量法の検討

水中のフッ素化合物の形態は複雑で、定量するには前処理を行いフッ化物イオンに変える必要がある。前処理としては蒸留が行われ、留出したヘキサフルオロケイ酸の定量法としては、ランタン-アリザリンコンプレキソン吸光光度法やイオン電極法が用いられている。しかし、両者の定量法にはそれぞれ欠点がある。蒸留操作を行った後の定量法としてイオンクロマトグラフ法を用いることとし、本研究ではその方法におけるヘキサフルオロケイ酸イオンの挙動を知るとともに、フッ化物イオンの定量条件を再検討した。溶離液として、ホウ酸系、安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸を用いて検討した結果、保持時間も比較的短く、感度も良好なサリチル酸 1.0mM を用いることとした。溶離液の流速は、フッ化物イオンが3分弱で溶出する 1.4ml/min. とした。サリチル酸 1.0mM の溶離液を用い、流速 1.4ml/min. で、フッ化ナトリウム標準溶液、ケイフッ化ナトリウム標準溶液のクロマトグラムを求めた。その結果、クロマトグラムの挙動、保持時間、ピーク面積に関して、両者の溶液ではほぼ一致した結果が得られた。また、フッ化物イオン濃度とピーク面積との間には同一の直線関係が得られた。これらのことからイオンクロマトグラフ法によって、ヘキサフルオロケイ酸イオンもフッ化物イオンと同一のクロマトグラムとして定量できることが確認できた。(別所 絹子)

(3) 環境水中の全りん定量における JIS 法と ISO 法との比較

環境水中に様々な形態で存在するりんの全量測定には、これらのりんをりん酸イオンに分解する前処理と、りん酸イオン定量のモリブデン青吸光光度法が広く用いられている。前処理やモリブデン青発色の条件は多数報告されており、公定法においても異なる条件が採用されている。本研究では公定法のうち工場排水試験法 (JIS 法) と国際標準 (ISO 法) とを取り上げ、前処理条件及びひ素 (V) の妨害除去について比較した。

前者では試料として水溶性のりん化合物を用い、ペルオキソ二硫酸カリウム分解を比較した。JIS 法では中性試料でのオートクレーブによる 120℃ 30 分間、ISO 法では酸性試料での煮沸 100℃ 30 分間が規定されている。塩化ナトリウムが 3% 共存する試料で分解率の低い化合物が 1, 2 見られたが、検討したその他 7 種の化合物ではいずれの方法でも 100% の分解率が得られた。又、分解しにくい ATP では煮沸の場合、酸性でなければ十分な分解率が得られなかった。これを塩化ナトリウム共存試料に適用すると塩素ガス発生の問題が生じる。後者については、JIS 法では硫酸酸性二亜硫酸ナトリウム-チオ硫酸ナトリウム溶液、ISO 法ではチオ硫酸ナトリウム溶液による方法が規定されている。ISO 法ではりん酸イオンが共存するひ素 (V) の除去が不十分であることがわかった。以上のことから、JIS 法のほうが優れていると考えられた。(辻 真枝)

(4) 植物体中の微量成分

シイ、クス、ウラジロモミ、カヤ、スギ、ヒノキの6種類の常緑樹葉を湿式分解し、試料に含まれる B, Al, P, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb の計11元素の含有量を、高周波誘導結合型プラズマ発光分光分析装置 (ICP) によって測定した。

測定結果のばらつきを検討するために、クスの古葉を同時に8個湿式分解して含有量を測定し、その変動係数を比較した結果、鉛だけが非常に大きなばらつきを示したため、鉛含有量については考察対象から除いた。また、葉の洗浄水の元素含有量を測定したところ、Pがわずかに検出された以外は全て乾燥質量1gあたり0.4 μ g以下であった。

これらの結果を踏まえICPによる分析を行った結果、葉の生育と元素含有量との間に規則性が見られた元素 (シイ: P, Cu, カヤ: P, Mn, Cu, Zn) では、いずれも葉の生育に伴って含有量が減少していた。一方ウラジロモミで規則性がみられた元素 (B, Al, Zn) は、いずれも葉の生育に伴って含有量が増加していた。

D. P. Malyuka (1963) が求めた陸生植物灰分の平均元素組成、河野ら (1995) がICPにより測定したスギ健全葉の元素含有量と本実験の測定結果を比較したところ、河野らが求めたスギ葉の元素含有量とは比較的近い値が得られたが、Malyukaが求めた陸生植物灰分の平均元素組成とは大きくかけ離れた値となった。 (北村 良)

(5) 樹木年輪中の金属元素の定量

樹木は土壌から水とともに様々な物質を取り込んでいるが、樹木によって必要な元素の種類や量は異なっている。また、樹木が育ってきた土壌環境によっても、取り込む元素の種類や量が異なっている。

本研究では、樹木年輪中の元素の種類や量を測定することで、樹木の健康状態、土壌環境の推測、生育年代別元素含有量の特徴などを見つけることを目的とした。

実験には生木の試料としてヒノキ、サクラ、ミズナラを用い、枯木の試料として、イヌシデを用いた。試料約1gを灰化し、硝酸にて溶解後、水を加えて100mlにして測定用試料溶液とし、B, Na, Mg, Al, K, Ca, P, Cr, Mn, Fe, Ni, Cd, Zn, Cd, Pb の15元素を原子吸光光度法、ICP発光分光分析法にて測定した。

以下のことが明らかになった。

- ①樹木木部では、過去に遡るほどリンの含有量が減少する。
- ②樹種に関係無く、Mg, P, K, Caは樹木に保持されやすく、Na, Al, Fe, Znは樹木から排出されやすい。
- ③同じ種の樹木でも、取りこむ元素の量は土壌環境により異なる。
- ④生命活動を終えた樹木では、元素は年輪の中央部に向かって移動していると考えられる。

(影山 健作)

(6) 環境問題に対する高校生の意識

以前より酸性雨、地球温暖化やオゾン層破壊など多くの環境問題に対して人類の将来に対する危険性が叫ばれてきた。日本でも昨年、所沢市のダイオキシン問題や東海村の臨界事故などがメディアに大きく取り上げられ、以前よりも環境問題をより身近に感じるようになった。このような状況を背景として環境教育は、今後ますます重要性が増してくると思われる。本研究は、環境教育をどのように展開していけばよいかを検討するための基礎資料として「環境問題に対する高校生の意識調査」を行った結果をまとめたものである。調査には、群馬県の県立男子高校（247名）、私立女子高校（188名）の協力を得た。

今回の調査では、「高校生は環境問題に対してそれなりの関心や理解はあったものの、行動に移すだけの積極性はない」という結果になった。環境問題を身近な問題としてとらえていない生徒が多い。身近な問題と感じさせるためには、一つの教科だけではなく、複数の教科で繰り返し取り上げる事が必要だと考える。また、授業の枠内にとどまってしまうのではなく、学校、さらには地域による「実践に結びつく指導」が、これからの環境教育に強く求められる。例えば「ごみの分別」や「再利用できる商品の購入」といったことを、「環境のためだから」などと意識しなくても、それが当たり前のこととして行動できるように普段の生活から「習慣づける」ことが必要だと考える。

(根岸 文博)

(7) 南極昭和基地周辺の湖沼跡の堆積物について

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、池や湖は低温・乾燥状態で濃縮が進んでいる。湖沼跡だけでなく夏だけ水が流れる谷筋や窪地にもエバポライトが存在する。本研究は村山が第13次日本南極地域観測隊に参加した1971-1973年に、昭和基地付近の露岩地帯で採取した堆積物試料の付着成分を水で溶出させ、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムの存在量を測定した。結果をまとめると以下の通りである。

1. 試料1gあたりの総溶出量は59 μ gから34.4mgであった。
2. 溶出量の多い試料ほど溶出した塩の化学組成は海水の化学組成に近かった。
3. 測定した金属元素の当量数の和と陰イオンの当量数の和は、相対的に溶出量の少ない一部の試料を除いてほぼ一致した。
4. 試料の一部から硝酸イオンが検出されたが、これは海生生物の遺骸に含まれるタンパク質など生物由来のものと考えた。
5. 相対的に溶出量の少ない試料はカルシウムの占める割合が大きかった。これは造岩鉱物や生物由来の炭酸カルシウムが、夏季の融雪水に運び去られずに置き忘れられたものであると考えた。
6. 試料の採取場所と溶出量、組成比には関連性は認められなかった。

(小西 利幸)

2. 物理化学

(1) 赤色ペリレン (P.R.149) の結晶構造と電子構造

赤色ペリレン (P.R.149) はペリレン骨格を発色団とする赤色顔料である。溶液では淡赤色であり蒸着膜では鮮やかな赤に発色する。ペリレン顔料は溶液では置換基に関係なくほぼ同様の吸収スペクトルを示すが、固体では赤、茶、黒色と様々な色を示す。この事はペリレン顔料の置換基による色調の違いが固体状態における分子間相互作用に起因する事を示している。本研究では、P.R.149の発色機構を結晶構造と電子構造を基礎に検討した。まず、気相より単結晶を育成しX線構造解析を行った。その結果、晶系は単斜晶系、空間群は $P2_1/c$ 、格子定数は $a = 17.0313$ (5), $b = 4.869$ (3), $c = 17.096$ (5), $\beta = 93.40$ (2) であることが判った。次に、固体状態での分子間相互作用について蒸着膜を作製して検討を行ったところ、蒸着膜は非晶質に近く、分子間相互作用のスペクトルへの寄与がとても小さい事が明らかになった。さらに、分子が秩序的に配列した固体状態について検討するために単結晶を用いて検討を行った結果、結晶相においても分子間相互作用が小さく、その色調は孤立分子の性質を反映している事が判った。また、市販の顔料についても検討した結果、単結晶と同じ結晶相で同様の吸収スペクトルを示した。これらの結果より、P.R.149は分子間相互作用が小さく、その色調は孤立分子の性質を反映しているものであると結論された。

(東條 薫)

(2) テトラチアベンゾキノン誘導体の電子構造

テトラチアベンゾキノン誘導体は新規なチアベンゾキノン誘導体で、赤色顔料や3次の非線形光学材料としても注目されている。これらの誘導体は溶液から固体への移行に伴い吸収極大が長波長化するが、その程度は誘導体により異なる。本研究では特にプロピレン誘導体の長波長化の機構を、結晶構造を基礎として検討した。まず、結晶構造を明らかにするために再結晶法により単結晶を育成し、X線構造解析を行った。その結果、分子の対称性は C_2 で斜方晶系の $Pccn$ ($Z = 4$) であることが判った。蒸着膜の紫外可視吸収スペクトルは溶液に比べ約47 nm (約2100 cm^{-1}) 長波長化している。この長波長化に関わる分子間相互作用の影響を、蒸着膜の吸収スペクトルの温度変化より検討した。その結果、温度低下に伴う格子収縮により吸収スペクトルが僅かに長波長化し、分子間相互作用の寄与が比較的小さい事が判った。更に詳しく電子構造を検討するため、単結晶の偏光反射スペクトルを測定したところ、分子平面に平行な偏光で反射バンドが見られ、遷移モーメントの計算結果とも一致した。そして遷移モーメント間の相互作用 (励起子結合効果) を見積もった結果、比較的小さいながらも長波長化に寄与していることが判明した。以上のことから、プロピレン誘導体の長波長化の機構は、結晶状態における励起子結合効果により説明されることが判った。

(三浦 寿志)

(3) ビフェニルDPP顔料の結晶構造と電子構造

ビフェニルDPP顔料 (BP-DPP) は水素結合系顔料として知られるDPPの誘導体で深い赤色を呈する。BP-DPPはピロロピロール発色団と-NH基ならびにカルボニル基の助色団から構成されている。BP-DPPは溶液状態から固体状態への相変化に伴い、特異な長波長化を示す。溶液状態では他のDPP顔料とほぼ同じ位置に吸収帯を示すが、固体状態では吸収極大が他のDPP顔料に比べ約10nm以上も長波長化している。本研究では結晶構造と分子間相互作用の立場からこの長波長化のメカニズムを明らかにする事を目的とした。まず、気相より単結晶を育成し、X線構造解析を行った。その結果、分子は空間群 $P-1$ で結晶化し、分子の対称性は C_1 であった。分子平面上では1つの分子の-NH基と隣接する分子のC=O基に基づくNH...O水素結合が鎖状に形成されている事が判った。また、積層方向では分子は“レンガ塀のレンガ”の配置を取っている事が明らかになった。上述したBP-DPPの特異な長波長化にはこの分子配置が関与していると考え、遷移モーメント間の相互作用(“励起子結合効果”)を検討した。その結果、長波長化には水素結合ペアと積層方向の対角ペアの効果が顕著に認められた。水素結合ペアは他のDPP顔料にも共通する効果である事から、BP-DPPの特異な長波長化の主原因は“レンガ塀のレンガ”の構造に基づく対角ペアである事が結論された。(榎本 尚文)

(4) 分子軌道法によるチオインジゴ誘導体の結晶内分子間相互作用の研究

4, 4', 7, 7' -テトラクロロチオインジゴ (TCTI) と4, 4', 5, 5', 7, 7' -ヘキサクロロチオインジゴ (HCTI) は、赤味を帯びた紫色の有機顔料であり、TCTIは光電材料としての検討も行われている。これらは分子構造は似通っているが、その物性は大きく異なり、TCTIはHCTIより有機溶媒に対する溶解度が10分の1以下と低く、光伝導は約10倍である。このような物性の違いは分子そのものでなく結晶中の分子配列の違いによるものと考えられる。そこで、本研究では、TCTIとHCTIの結晶中での分子配列の違いに基づく分子間相互作用について、半経験的分子軌道法のエネルギー分割法による評価を行った。TCTIとHCTIの積層方向と分子面方向の分子対を中心にエネルギー分割法の計算を行った結果、以下のような分子間相互作用に関する知見を得ることができた。

積層方向の分子間相互作用において、原子重なりのある大きなペアはTCTIでは引力の相互作用を持ち、HCTIでは反発の相互作用を持つ。また、分子面の分子ペアではTCTIでは2つ、HCTIでは1つの強いCH...O水素結合が認められ、この差がTCTIとHCTIの分子配列の違いに大きく寄与していると考えられる。(望月 美里)

3. 生物化学および有機化学

(1) 牛ロドプシンの塩析法を用いた精製

一部の例外を除き、動物は光を感じることができる。これは、それらの動物の視細胞が、視覚物質であるロドプシンと呼ばれる光受容たんぱく質をもつからである。ロドプシンについてはこれまでに多くの研究が行われてきているが、この不溶性の膜たんぱく質であるロドプシンの結晶化は、いまだ確固たるその手段が確立されていない。本研究室ではこのロドプシンの結晶化を最終目的として、これまでにカラムクロマトグラフィーなどを用いての実験が進められてきたが、今回本実験では、たんぱく質の分別精製法として広く用いられている塩析のうち、硫酸沈殿法を適用し、その手段と諸条件の決定を試みた。

牛の眼球より網膜部分を切り出し、スクロース溶液を用いて遠心分離によって桿体外節部を精製した。その後界面活性剤で抽出し、活性剤濃度を調整するために、透析した後、塩析を行った。

今回の実験では、塩析に適した界面活性剤の濃度と、最も純度の高いロドプシンが得られる硫酸濃度が、どのあたりであるか知ることができた。しかしその純度と濃度は、結晶化に至るほどのものには至らなかった。今後さらに、塩析法による高純度かつ高濃度のロドプシンを得る方法を検討し、結晶化に至ることを期待したい。

(廣田 晃士)

(2) 牛眼中におけるロドプシンの精製

われわれの体には、外界からの刺激を受容するための様々な感覚が備わっている。これらの感覚のうち、受容体の研究が最も進んでいるのが視覚であり、光を受容する色素タンパク質を視物質（ロドプシン）と呼んでいる。本研究では、最終目的をロドプシンの結晶化とし、そのためには純度の高いロドプシンを得る事が必要と考え、ロドプシンの抽出・精製法操作を行い、その条件の確立を目指す事とした。

ロドプシンは牛桿体内に存在しているため、まず桿体の精製操作を行った。5mMTris-HClバッファと80%スクロース溶液を用い、比重を変化させて牛桿体を沈殿物として得た。そこに抽出液として5% L1695を5ml加え、粗ロドプシン溶液として溶液を得た。その後、陰イオン交換カラムクロマトグラフィーを行い、充填材にDEAEを用いたものを使って精製を行った。その際に、検討の結果溶離液として50mMTris-HCl + 50mMNaCl + 0.2% L1695溶液を用い4ml分画によってロドプシン溶液を得た。その溶液をアフィニティクロマトグラフィーによって更に精製する事も検討したが、検討の結果陰イオン交換カラムクロマトのみの精製で十分であるという結論を持った。最後に電気泳動を用いて純度を調べ、ロドプシンを精製できた事が分かった。

(丹羽 崇)

(3) ホタルイカロドプシンの精製・結晶化

動物はロドプシンを持つことによって光を感覚できる。頭足類の視物質ロドプシンは、発色団レチナールとタンパクのオプシンとからなり、視細胞のマイクロビライ膜に分布する。不溶性の膜たんぱく質であるロドプシンの結晶化はバクテリオロドプシンにおいて報告がなされている。このことについて頭足類のタコ、また哺乳類の牛において試みられているがいまだその手段が確立されていない。そこで本研究においてはホタルイカロドプシンの抽出法を改良し、結晶化に不可欠な高純度・高濃度のロドプシン溶液の精製を行い最終的に結晶化させることを目標とした。

冷凍されたホタルイカの目を乱切りしたものを緩衝液やスクロース溶液に懸濁させて遠心分離した。その後界面活性剤でロドプシンを抽出し、それをクロマトグラフィーにかけるなどして精製を進めた。

凍結乾燥されたホタルイカの日玉からロドプシンを抽出・精製しようとする場合、懸濁時のスクロース濃度や界面活性剤の濃度をあげることにより、収率が高まることがわかった。しかし、結晶化させるまでの高濃度・高純度ロドプシン溶液の精製には至らなかったため、今後さらに検討が必要である。

(國分 昭紀)

(4) 抗真菌剤 Guanofosfocin の合成研究—グリコシル化剤の検討

Guanofosfocin は、グアノシンとマンノース、二リン酸より成る 12 員環構造を持つ新規な抗真菌剤である。当研究室ではその全合成をめざして合成研究に取り組んでおり、コア構造であるマンノースとヌクレオシド塩基部分の結合の構築法として、8-オキソアデノシン誘導体に対する、臭化マンノシルによるグリコシル化反応を既に報告している。その際の問題点として、生成したグリコシド結合が酸性条件下で加水分解されてしまうこと、および、グリコシル化に用いる臭化マンノシルが不安定で原料合成の効率が悪いことが明らかになった。そこで、ヌクレオシドの糖水酸基の保護基として、塩基性で脱保護可能なアセチル基を持つ、2', 3', 5'-トリ-O-アセチル-8-オキソアデノシン誘導体を合成し、炭酸銀の存在下、臭化マンノシルを用いてグリコシル化を行なったところ、以前と同様の収率で目的物を得ることができた。次に、臭化糖よりも安定なグリコシル供与体であるフッ化糖、チオグリコシド、糖スルホキシドを供与体として用いて、適当な活性化剤の存在下でそれぞれグリコシル化を検討したが、目的生成物は得られなかった。最後に、安定な 1-ヒドロキシ糖を供与体とする光延反応条件によるグリコシル化を試みたところ、反応は室温で速やかに進行し、臭化糖を上回る収率で、8-(マンノピラノシルオキシ)-アデノシン誘導体を得ることができた。

(清原 和)

(5) イノシンを含んだ新規な糖-ヌクレオシドハイブリッドの合成

グアノシンとマンノースより成る環状構造を基本骨格とする **Guanofosfocin** 類は、新規な抗真菌剤として注目されているが、グアノシンとマンノースの組み合わせだけでなく、種々の糖-ヌクレオシドハイブリッド化合物から誘導される **Guanofosfocin** 類縁化合物の示す生理活性にも大いに興味もたれる。本研究では、**Guanofosfocin** 類の合成研究の一環としてグアノシンのよりも構造の単純なイノシンを用い、イノシンの8位とマンノース1位とがエーテル結合したハイブリッド化合物の合成について検討した。

イノシンより4工程で調製した8-オキソイ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60℃で20時間反応させてグリコシル化を行なったところ、目的とする8-マンノシルオキシイノシン誘導体の他に7位でグリコシル化が進行した副生成物が生成した。この7N-マンノシル体の生成は反応系内において一旦生成した8-マンノシルオキシ体の転位によって引き起こされていることが分かった。そこで、グリコシル化の反応性を向上させる目的でヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウムを添加したところ、8-マンノシル体の収率が上昇した。さらに、反応温度を低くすると8-マンノシルオキシ体の生成比が向上することも明らかになった。

(夏井 夕美子)

(6) カルバ糖型 **Guanofosfocin** 安定誘導体の合成研究

Guanofosfocin は従来にない強い抗菌物質として単離されたが、その不安定さの為、生体内での活性の維持が困難とされている。したがって、*in vitro* での強い活性を維持した安定な誘導体の開発が求められている。本研究では、この不安定さの要因がグアノシン8位におけるマンノースのグリコシド結合にあると考え、マンノース部分の環内酸素原子をメチレン基で置き換えた、カルバ糖型 **Guanofosfocin** を合成することを計画し、そのために必要なマンノース型カルバ糖誘導体の合成を、マンノースを出発物質として **Ferrier** 環化反応を鍵反応に用いる方法で検討した。まず、3工程でメチル α -D-マンノピラノシドの2位をベンジル基、3位をピバロイル基、4, 6位をベンジリデン基で保護した。次に、ベンジリデン基の6位側からの選択的開裂について詳細に検討したところ、水素化ジイソブチルアルミニウムを用いる反応が有効であることが分かった。しかしながら、この反応では3位のピバロイル基も同時に除去されてしまうため、この位置の保護基をメトキシメチル基に変更することにした。ひき続き、6位に脱離基としてヨウ素を導入し、脱離反応により5-エノマンノピラノシド誘導体を調製し、**Ferrier** 反応によりシクロヘキサン誘導体を合成した。今後この生成物を用い **Wittig** 反応、ヒドロホウ素化を行ないマンノース型カルバ糖誘導体の合成が完了できるものと考えられる。

(道園 政博)

(7) トロポロンメチルエーテルと活性メチレン化合物との反応

トロポロンメチルエーテル (Tro-OMe) と2当量の活性メチレン化合物, 例えば, マロノニトリル (MLN) やマロン酸ジエチル (DEM) とを NaOEt 等の塩基存在下反応させるとアズレン誘導体が生成する (野副のアズレン合成)。本研究では, この反応を新規アズレン系ビフェニル型クロモフォールの合成に適応させるため, その反応条件を検討した。

無水 EtOH 中金属 Na と EtOH から調整した4当量の EtONa と2当量の MLN とを反応させた後, 1当量の Tro-OMe を加え室温で10時間反応させたところ, 3-シアノ-1-オキサアズラン-2-イミン (橙色結晶, 収率85%) を得た。同様の条件下, EtONa の量を1当量に減少させると, 2-アミノ-1, 3-ジシアノアズレン (橙黄色結晶, 収率70%) が生成した。

次いで, 無水 EtOH 中1当量の EtONa と2当量の DEM とを反応させた後, Tro-OMe を加え氷冷下で8時間反応させると, 3-エトキシカルボニル-1-オキサアズラン-2-オンが収率23%で生成したが, 室温で67時間反応させると, 2-ヒドロキシ-1, 3-ジカルボン酸アズレンジエチルエステル (橙黄色結晶, 収率25%) が生成した。

エタノール中 EtONa 存在下, Tro-OMe と2当量の活性メチレン化合物との反応では, 用いる NaOEt の量や反応温度, あるいは反応時間の違いによって, アズレン誘導体の生成量が異なることが明らかとなった。

(深津 貴志)

(8) オフェン環をスペーサーとする非ベンゼン系ターフェニル型化合物の合成

7員環非ベンゼン系芳香族化合物とフェニル環とを連結したビフェニル型クロモフォール (発色団) では, 対面する水素同士の立体反撥によって, 連結部で捩れた構造を取る。本研究では, 連結部の捩れ角の低減化と π 電子系の拡張とを期待して, チオフェン環をスペーサーとする非ベンゼン系ターフェニル型化合物, 2-(4-メトキシフェニル)-5-(2-メトキシトロポニ-5-イル)チオフェンを設計・合成した。

目的化合物の前駆体である2-(4-メトキシフェニル)チオフェンは, テトラヒドロフラン (THF) 中チオフェンから one-pot で調整した塩化チエニル亜鉛と, μ ヨウ化アニソールとを 10 mol% Pd(0) 触媒存在下で反応し合成した (無色板状晶, 収率65%)。次いで, 目的化合物の合成は, THF 中氷冷下前駆体を BuLi でリチオ化した後, ZnCl₂ と金属交換させて調整した亜鉛試薬と5-ブロモ-2-メトキシトロポニとを 20 mol% Pd(0) 触媒存在下, THF 中室温でクロスカップリング反応させて行った。その結果, 目的化合物を黄色板状晶 (収率39%, mp233-235°C) として得た。

エタノール中, 目的化合物とビフェニル型発色団, 5-(4-メトキシフェニル)-2-メトキシトロポロンとの電子スペクトルを測定し比較検討を行った。その結果, 目的化合物の方がビフェニル型発色団よりも効率的に π 電子の非局在化が起こっていることが示唆された。

(別井 由利絵)