

## 分析支援センターの分析機器に支えられた研究

Research Supported by Analytical Instruments of Comprehensive Center for Science

理工学研究科物質科学部門 長谷川 登志夫

Department of Chemistry

Toshio HASEGAWA

### Abstract

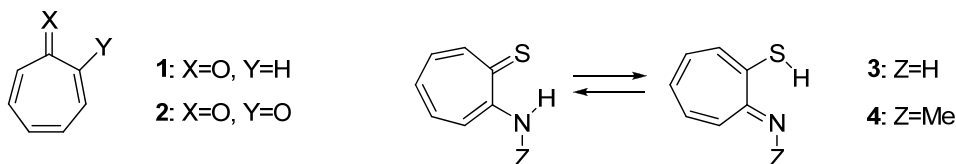
I have carried out lots of research using various analytical instruments from Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University. Particularly the NMR spectrometers are a very useful tool to solve the following problems. (1) Structural analysis of novel aromatic compounds both in solution and solid state. (2) Detection of unstable reaction intermediates and monitoring the reaction process using a variable-temperature controlled system. (3) Elucidation of natural compounds using a high sensitivity device and many kinds of 2D NMR spectroscopic techniques (COSY, NOESY, HMBC, HSQC *etc.*) All of these studies would not have been possible to accomplish without the center.

### 1. はじめに

分析センターができてからもう 30 年になると伺い、これまでの私の研究にこのセンターの存在がどれだけ大きなものであったかを、改めて感じました。私の研究は、センターの保有する機器、特に NMR の能力の向上によって支えられ変化していったように思います。これまでの研究のうち特にセンターの NMR 機器によって得られた成果が研究の鍵となっていた研究を振りかえってみたいと思います。

### 2. 新規芳香族化合物の構造

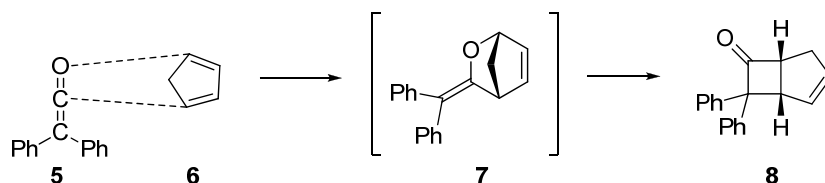
トロポン **1** に代表される七員環交差共役化合物は  $6\pi$  芳香族構造の寄与の期待から、新規の芳香族化合物として多くの研究がされてきました。また、この 2 位に水酸基が導入されたトロポロン **2** は互変異性体混合物として存在するといった特異な構造を有していることでも知られています。町口らのグループでは化合物 **2** の酸素原子の一つを硫黄原子にもう一つを窒素原子に置き換えた化合物 **3** および **4** の構造について検討しました。100°C から室温までの温度可変による測定が可能な  $^{13}\text{C}$  NMR 分光法によって、これらの系が早い平衡混合物として存在していることを突き止めました<sup>1)</sup>。



### 3. 不安定反応中間体の捕獲による反応機構の解明

ケテンは、オレフィンやジエンと容易に [2 + 2] 環化付加反応して四員環化合物を生成します。町口らは、ジフェニルケテン **5** とシクロペンタジエン **6** との反応機構について NMR による検討を行いました。NMR 試料管中 -100°C の低温から NMR の測定によって反応の追跡を行いました。さらに、検出した反応

中間体 **7** の構造を単離することなく種々の NMR 測定によって決定しました。その結果、この [2 + 2] 環化付加反応は、[4 + 2] 環化付加反応とそれに続く転位反応の 2 段階で進行していることを明らかにしました<sup>2)</sup>。



#### 4. 新規香気成分の単離とその構造決定

最後に、最近の研究について述べたいと思います。天然の香材に含まれる香気成分の構造決定には、1 mg 以下でも <sup>13</sup>C NMR の測定が可能な程の高感度と種々の 2D NMR 測定方法が必要です。幸いにもここ数年センターの NMR 分光器の感度は飛躍的にアップしています。このため、我々が取り扱っているテルペン類の構造がわずか 1 mg で完全に行うことが可能になっています。さらに、数種類の混合物であれば、単離することなく構造の決定、少なくとも推定ができます。今まで、GC-MS の独断場であったところに NMR という手法を導入できるようになりました。その結果、数十種類の含有成分が知られている白檀において、新規のセスキテルペン **9** と **10** を白檀の新規香気成分として見出すことができました<sup>3)</sup>。



#### 5. おわりに

研究におけるセンターの重要性は今後さらに増していくものと思います。このようなセンターの存在は、センター教職員の方々のおかげによるものと感謝しております。

#### 参考文献

- (1) Machiguchi, T.; Hasegawa, T.; Kano, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3699-3706.
- (2) Machiguchi, T.; Hasegawa, T.; Ishiwata, A.; Terashima, S.; Yamabe, S.; Minato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4771-4786.
- (3) Hasegawa, T.; Toriyama, T.; Ohshima, N.; Tajima, Y.; Mimura, I.; Hirota, K.; Nagasaki, Y.; Yamada, H. *Flavour and Fragrance J.* **2010**, in press.