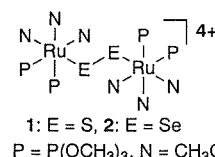


# P509

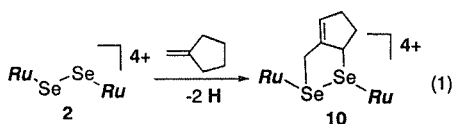
ジカルコゲニド架橋 Ru(III)<sub>2</sub> 核錯体と 1 置換アルケンやメチレンシクロアルカンの反応

(早大理工) ○杉山 浩康・八手又 詩穂・森屋 芳洋・佐々木 沙織・ホセイン モハメド  
林 永寿・松本 和子

【目的】 2 つの硫黄またはセレンからなるジカルコゲニド配位子で架橋された Ru(III)<sub>2</sub> 核錯体  $[\{Ru(P(OCH_3)_3)_2(CH_3CN)_3\}(\mu-E_2)](CF_3SO_3)_4$  (1: E = S, 2: E = Se) はケトンのケト位やアルケンのアリル位の C-H 結合を活性化し C-S 結合を生成することが見出されている。これは、これらの C-H 結合が 2 重結合性を持つ S=S 結合に付加する形で C-S と S-H 結合が新たに生成し Scheme 1 中 I のような中間体ができるものと考えられる。今回は基質をメチレンシクロアルカンまで拡張し、1 置換アルケンとの反応と比較し、立体的な影響について調べた。



【結果・考察】 1 と 1 置換アルケンを反応させると多くの場合 C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>S 員環を持つ錯体が生成する (3: R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4: R<sup>1</sup> = OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 5: R<sup>1</sup> = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 6: R<sup>1</sup> = CH=CHCH<sub>3</sub>) (Scheme 1)。これは S-H の C=C 重結合への *anti*-Markovnikov 付加でおこると考えられる。ところが、メチレンシクロブタンとの反応はこの付加が Markovnikov 付加で進行し C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>4 員環をもつ 7 が生成した。メチレンシクロペンタンでは付加体は得られず Ru(II)/Ru(III) 錯体 8 が回収されたのみであった。ただし 2 を用いると式 1 に示すような反応が進行し、10 が得られた。このとき基質からは水素が 2 つ分脱離する。さらに嵩高いメチレンシクロヘキサンでは S-H の C=C への付加の前にプロトンの脱離がおこってしまい、環化付加できず Scheme 1 に示したような過程を経て最終生成物に至ったと考えられる。このような反応の多様性が見られるものの、いずれの場合もアリル位の C-H 活性化を鍵とする反応と捉えることができ、この過程が最も本質的で重要である。



# P510

新規亜鉛蛍光プローブの開発

東大・薬 ○平野 智也・菊地 和也・長野 哲雄

【目的】 亜鉛イオン (Zn<sup>2+</sup>) は、ヒトの体内に鉄に次いで多く存在し、酵素や転写制御因子等の蛋白質の構造を構築している必須微量元素である。また最近では、蛋白質に結合せずに、細胞の内外に存在する遊離の Zn<sup>2+</sup> が細胞死や神経伝達に関与していることも報告されているが、その動態、作用機序に関しては不明な点が多い。そこで我々は、生理的条件下で Zn<sup>2+</sup> の濃度を、蛍光の変化によって測定することが可能な蛍光プローブ分子の開発を目指し、昨年度までに ACF 類を開発した<sup>1)</sup>。ACF 類は選択性及び感度は優れていたが、亜鉛錯体を瞬時に形成しないため、Zn<sup>2+</sup> の濃度変化をリアルタイムに測定することは難しかった。この原因は、Zn<sup>2+</sup> が配位するアクセプター構造として用いた環状ポリアミン骨格の性質によるためと考え、アクセプター構造を改良した新規亜鉛蛍光プローブの開発を行った。

【実験】 aminofluorescein を原料として 5 行程で、Fig. 1 に構造を示す、ZnAF 類を合成した。中性の緩衝液中で、これらのプローブに様々な金属イオンを加えたときの蛍光の変化を測定した。

【結果・考察】 Zn<sup>2+</sup> を加えることにより、ZnAF-1、ZnAF-2 ともに極大励起波長及び極大蛍光波長 (励起波長 492 nm; 蛍光波長 514 nm) はほとんど変化せず、蛍光強度が Zn<sup>2+</sup> の容量依存的に増大した。また Zn<sup>2+</sup> を加えたとき、ACF 類は蛍光強度が増大し安定するまでに数時間が必要であるのに対し、ZnAF 類は Zn<sup>2+</sup> を加えると蛍光強度が 1 秒

以内に増大し、安定した。さらに、カルシウムイオン等の生体内に豊富に存在する金属イオンを加えても、蛍光強度はほとんど変化しなかった。また、これらの金属イオンと Zn<sup>2+</sup> を共存させても Zn<sup>2+</sup> による蛍光強度の増大にはほとんど影響を与えず、Zn<sup>2+</sup> の濃度を生理的条件下で測定することが可能であることが示された。

【文献】 1) T. Hirano et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, 39, 1052-1054.

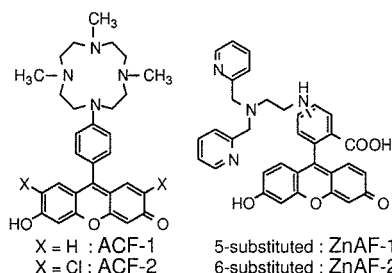


Table 1 Fluorescence intensity of ZnAFs with various metal cations<sup>a)</sup>

	ZnAF-1	ZnAF-2
no	1.00	1.00
Zn <sup>2+</sup>	16.96	50.69
Na <sup>+</sup>	1.05	1.01
K <sup>+</sup>	1.05	1.07
Ca <sup>2+</sup>	0.94	1.10
Mg <sup>2+</sup>	1.01	1.44
Zn <sup>2+</sup> + Na <sup>+</sup>	15.67	50.78
Zn <sup>2+</sup> + K <sup>+</sup>	15.74	51.38
Zn <sup>2+</sup> + Ca <sup>2+</sup>	15.13	52.45
Zn <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	15.38	52.75

a) All data were obtained at 25 °C in 100 mM HEPES Buffer (pH 7.5)

Fig. 1 Structure of the synthesized fluorescent probes