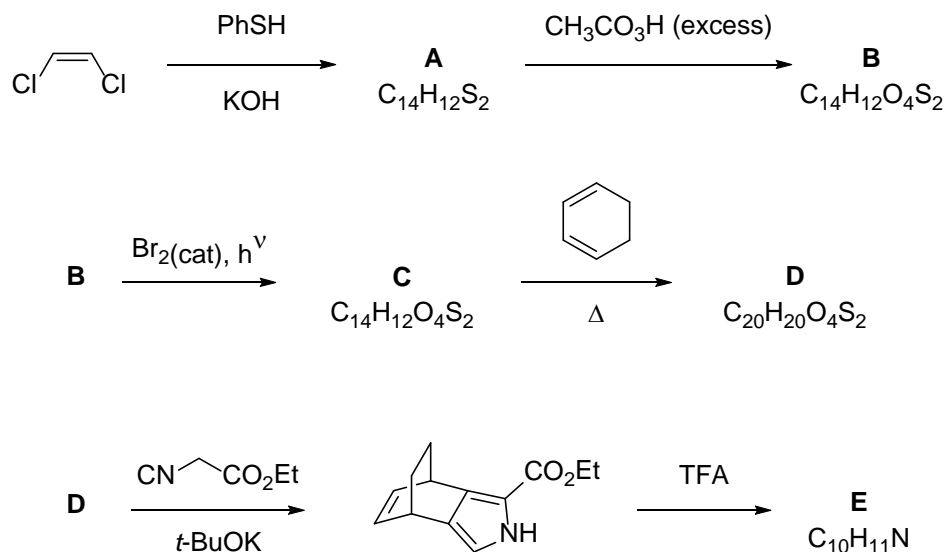


問題 11. ベンゾポルフィリン

「ポルフィリン」の名前は、紫色を意味するギリシア語の単語 *porphyr*a に由来する。ポルフィリンとは、装飾された4つのピロールのサブユニットからなる、大環状化合物の総称である。これらの化合物は合計で 26 個の π 電子をもつが、そのうち 18 個が平面的なポルフィリン環構造を形成しており、しばしば芳香族化合物と表現される。ポルフィリンに由来する金属錯体は自然界でも生成する。そして、もっとも有名なポルフィリン錯体群の一つが、赤血球の色素であるヘムである。ベンゾポルフィリンは、ピロールのサブユニットにベンゼン環が縮合したポルフィリンのことである。

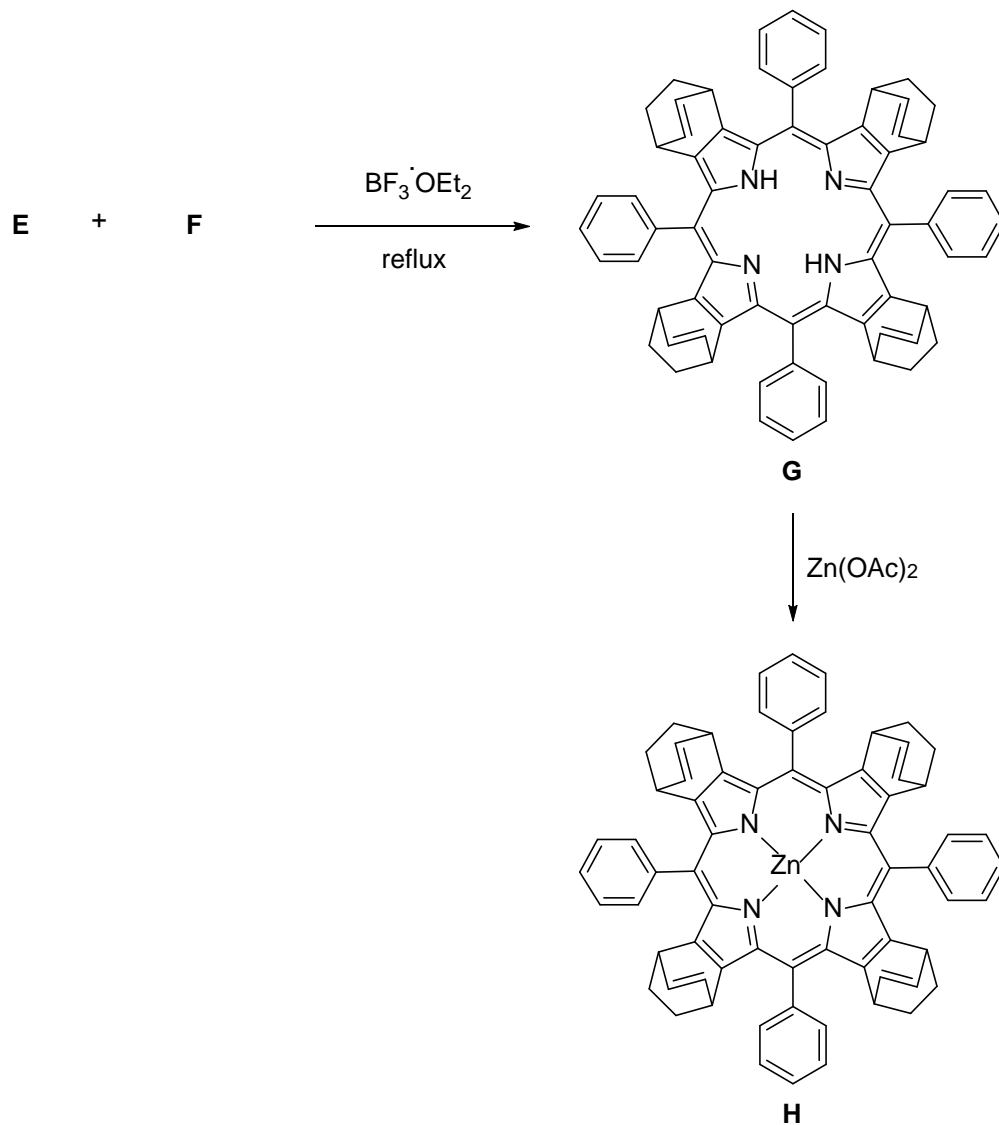
11.1. ベンゾポルフィリンは保護された置換基を持ったピロール誘導体 **E** から調製することができる。**E** の合成では、初めにシス-1,2-ジクロロエテンとチオフェノールから **A** が生成される。そして、**A** を酸化することにより、フェニルスルホニル基をもつ **B** が得られる。このシス生成物 **B** は、紫外線照射化で触媒量の Br_2 で処理することにより、トランス異性体 **C** に変換される。**C** を 1,3-シクロヘキサジエンと共に加熱することで、Diels-Alder 反応により、生成物 **D** が得られる。**D** はイソシアノ酢酸エチルで処理すると、ピロールカルボン酸エステルに変換される。そして、このエステルは、TFA (訳注: トリフルオロ酢酸) で処理することにより、ピロール誘導体 **E** を与える。

化合物 **A**~**E** の構造を描け。必要であれば立体化学を明示すること。



excess: 過剰量

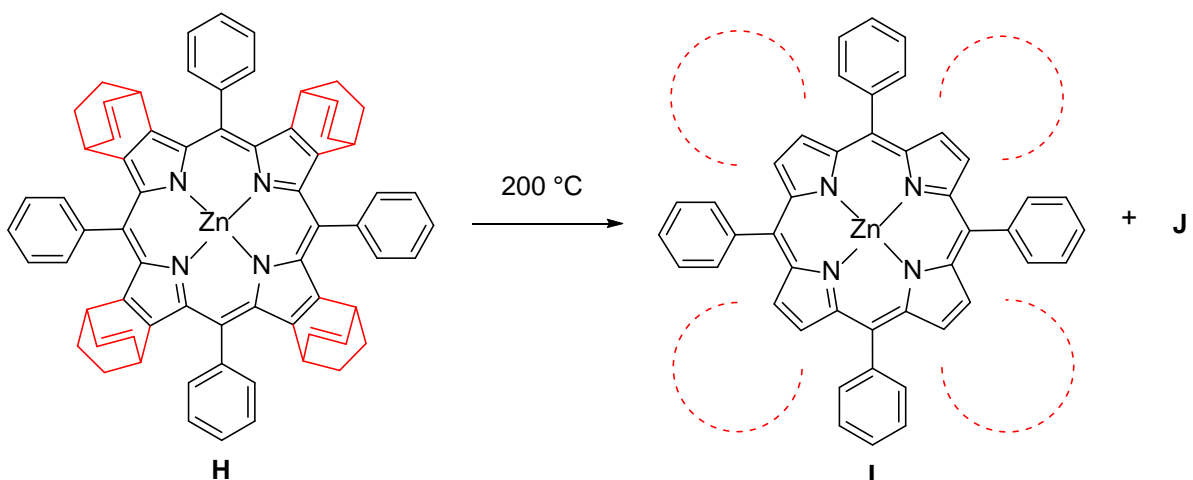
11.2. ポルフィリンはピロール誘導体とアルデヒドによる環化反応を経て容易に調製される。アルデヒド **F** の構造を描き、化合物 **H** 中の亜鉛の酸化状態を決定せよ。



reflux: 還流

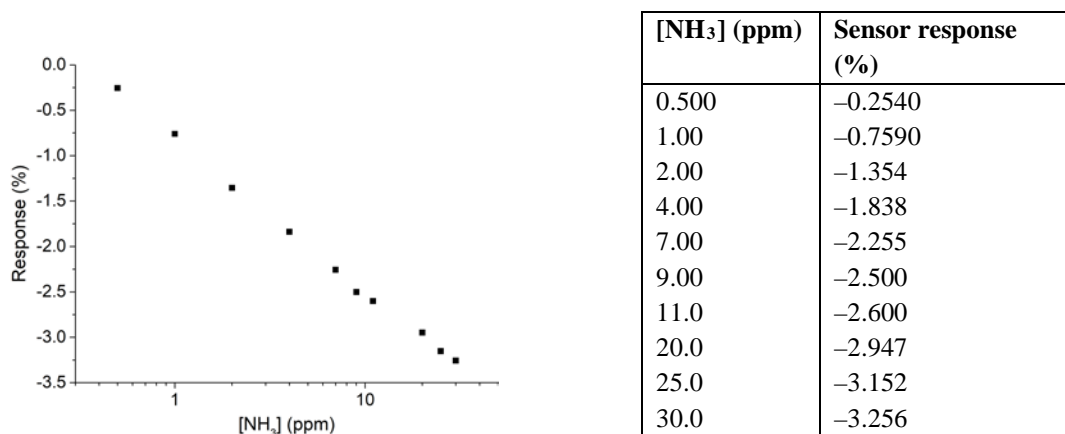
11.3. **H** を真空中で加熱すると、逆 Diels-Alder 反応により、より共役した生成物が得られる。

破線で描かれた円の部分の構造を描き、**I** の構造を完成させよ（すべての円で囲まれた部分の構造は同じである）。また、**J** の構造を描け。



アンモニアは主要な代謝化合物であり、特定の病気と相関があるため、近年になり、アンモニアを感度良く検出することの重要性が強調されている。通常の生理的条件下では、アンモニアは僅かに塩基性の血液から放出され、皮膚を通じて排出されたり、呼気とともに吐き出されたりする。腎臓や、アンモニアを尿素に変換する肝臓に機能障害があると、呼気や尿に含まれるアンモニアの濃度が上昇することがある。そのため、呼気や尿中に存在するアンモニアを検出することは、肝臓や胃の疾患に対する早期診断に用いることができる。50 ppb~2 ppm の感度と、短い応答時間でアンモニアを測定できるセンサー装置の開発が望まれている。

上記の目的で、**I**は光ファイバーのアンモニアガスセンサーを製造するのに用いられていた。このセンサーをアンモニアに曝すと、光ファイバーの透過率が変化する。センサーに異なる濃度のアンモニアガスを通し、適切な分光計を用いて透過率の変化を測定した。これらの測定の結果は以下の表にまとめられている。



Response: 応答, Sensor response: センサーの応答

11.4. センサー応答のデータにおいて、 $[\text{NH}_3]$ と **Response** が一次関数的な関係にある部分を用いて較正曲線を作り、 $y = a + bx$ の形で較正方程式を求めよ。

11.5. このセンサーは人間の呼気に含まれるアンモニアの検出に用いられる。腎臓疾患をもった患者の呼気をこのセンサーに送り込むと、応答に -3.812% の変化が観察された。この患者の呼気に含まれるアンモニアの濃度を計算せよ。