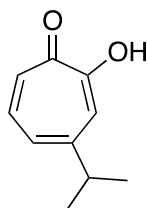


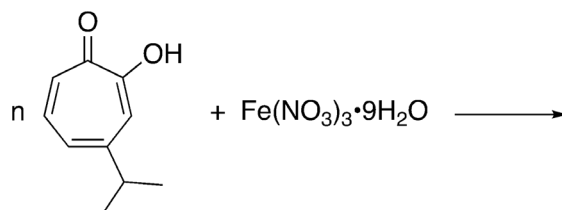
#### 実験問題 4. ヒノキチン:濃い赤色をした天然化合物の合成

7員環の非ベンゼン系芳香族化合物は、基礎および応用化学の観点から長年研究されてきた。“ヒノキチオール (hinokitiol)”として知られる 4-イソプロピルトロポロンはその一つであり、もともと、*Chamaecyparis obtuse* var. *formosana* (台湾ヒノキ) の精油から単離されたものである。ヒノキチオールは化粧品、日焼け止め、オーラルケア製品などに使われている。最近では、ヒノキチオールに細胞内外での鉄輸送機能を修復する作用があることが報告され、遺伝子疾患の治療にも期待されている。



Hinokitiol

ヒノキチオールの鉄錯体は“ヒノキチン”として知られ、台湾ヒノキやアスナロ (*Taiwan Hinoki*, *Thuja dolabrata*, *Thujopsis dolabrata*) などの心材に含まれる。この課題では、ヒノキチオールと硝酸鉄(III)九水和物からヒノキチンを合成する。



#### 試薬

化合物	名前	状態	GHS コード
C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	ヒノキチオール	固体	H302, H361
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	硝酸鉄(III)九水和物	固体	H272, H315, H319, H402, H412
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	エタノール	液体	H225, H320
CH <sub>3</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	酢酸エチル	液体	H225, H320, H332, H335, H336
SiO <sub>2</sub>	シリカゲル	固体	H351, H402
	海砂	固体	

#### ガラス器具と実験装置

- 20 mL バイアル 2 個
- スパチュラ 1 個
- 天秤 1 台 (0.001 g の精度)

- 薬包紙 2枚
- マグネチックスターラー 1台
- 磁気かく拌子 (小) 1個
- パスツールピペット 4本
- ろ過用ロート (小) 1個
- ろ紙 1枚
- 吸引ろ過びん 1個
- アスピレーター 1個
- スタンド 1台
- ムッフ、クランプ 各1個
- コック付きカラム管 (内径 12 mm) 1個
- 100 mL ビーカー 1個
- 100 mL 三角フラスコ 2個
- ロート 2個
- 脱脂綿
- ガラス棒 1本
- ナスフラスコ 1個
- ロータリーエバポレーター 1台

## 手順

### ヒノキチンの合成

1. 20 mL バイアル (バイアル A) にかく拌子を入れ、ヒノキチオール (50 mg)、硝酸鉄 (III)九水和物 (25 mg)、エタノール (0.8 mL) を加える。
2. 室温で 50 分間よくかく拌する。
3. 小さめのろ過用ロートを用いた吸引ろ過を行い生成物を回収する。バイアル A の中身をすべてロートに移すこと。
4. パスツールピペットを使い、生成物を少量のエタノールで洗う。
5. 10 分以上吸引を続け、生成物をロート上で乾燥させる。
6. 生成物を 20 mL バイアル (バイアル B) に移す。

### シリカゲルカラムクロマトグラフィーによるヒノキチンの精製

#### シリカゲルカラムの充填

1. ガラス棒を用いてカラム管の底に一ちぎりの脱脂綿をゆるく詰める。
2. カラム管をクランプでスタンドに固定する。カラム管の先の丸まっている部分がいつ

ばいになるように海砂を入れる。

3. 100 mL ビーカーにシリカゲル (5 g) と展開液として酢酸エチル (30 mL) を加える。
4. ロートをを用いてシリカゲルの懸濁液をカラム管にゆっくりと流し込む。
5. カラム管の壁面についたシリカゲルを少量の展開液で洗い流す。
6. シリカゲルが均一に詰まるようにカラム管をゴム管などで横からやさしく叩く。

#### サンプルをカラムに移し入れる

7. バイアル B に入った生成物に少量の酢酸エチルを加えて溶かす。
8. カラム管のコックを開け、展開液の液面がシリカゲル上面に来るまで流す。シリカゲルが常に展開液に浸った状態になるように注意すること。
9. コックを閉め、パスツールピペットを用いてバイアル B の溶液をシリカゲルの上面に移し入れる。
10. コックを開け、展開液の液面がシリカゲル上面に達するまで流す。
11. コックを閉めてバイアル B を少量の展開液で洗い、パスツールピペットを用いてその洗液をシリカゲル上に移し入れる。
12. コックを開け、展開液の液面がシリカゲル上面に達するまで流す。
13. 手順 11 と 12 をもう 1~2 回繰り返す。
14. コックを閉め、パスツールピペットを用いて少量の展開液をカラムに乗せる。コックを開け、カラムに展開液をさらに追加する。

(訳注：展開液を加える際はシリカゲル上面を乱さないようにゆっくりと加えること)

#### 溶出とサンプルの回収

15. 色のついた画分を 100 mL 三角フラスコに集める。必要に応じてカラムに展開液を追加する。
16. 空の 100 mL ナスフラスコの重さを量り、値を記録する。
17. ロートをを用いて三角フラスコの溶液をナスフラスコに移す。
18. ロータリーエバポレーターを用いてフラスコの溶媒を留去する。
19. フラスコを提出し、評価を受ける。

(訳注：19の前に重さを量り収率を計算する。エバポレーターによる溶媒の留去だけでは酢酸エチルを完全に除くことは難しいため、最後にフラスコを真空ポンプに直接つないで減圧することが望ましい)

上の手順に従えばヒノキチンが濃赤色の固体として 80%以上の収率で得られるはずである。

## 問題

1. ヒノキチンの理論収量を計算しなさい。
2. ヒノキチン以外の副生物を書きなさい。
3. ヒノキチンの構造をすべて描きなさい。ヒノキチンにはエナンチオマーを含めいくつの異性体が存在するか説明しなさい。