4- および 5-ニトロサリチルアルデヒドの Schiff 塩基とその金属キレート

加留部善晴, 松島美一

九州大学薬学部¹⁾

Schiff Bases derived from 4- and 5-Nitrosalicylaldehydes and Their Metal Chelates

YOSHIHARU KARUBE and YOSHIKAZU MATSUSHIMA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyushu University¹⁾

(Received May 26, 1977)

Schiff bases of 4- and 5-nitrosalicylaldehydes (**4** and **5**), with amino acids and their esters were prepared, and their absorption spectra in acidic, neutral, and alkaline methanol were measured. The Schiff bases are present as anionic, I, enolimine, II, and ketoenamine, III, species according to the environment. Addition of Al(III), Cu(II), Zn(II), or Ni(II) ion to the Schiff base solution resulted in the formation of metal chelates, M, spectral properties of which are described. A transient absorption at 494 nm was observed on addition of Al(III) ion to the Schiff base of **4** and alanine methyl ester in neutral methanol and was ascribed to the formation of the Al(III) chelate of the quinoid, B, in which α -carbon of the amino acid moiety in the Schiff base is deprotonated. The loss of α -H was confirmed by nuclear magnetic resonance study. A similar species was not formed with Schiff bases derived from salicylaldehyde or **5**, or those of **4** with amino acids or ester of 2-methylalanine, or with the bivalent transition metal ions.

Keywords—4-nitrosalicylaldehyde; 5-nitrosalicylaldehyde; Schiff base; enolimine-ketoenamine tautomerism; metal chelates of *o*-hydroxyaromatic aldehydes; pyridoxal catalysis; quinoid intermediate

前報²⁾において 3-hydroxy-4-formylpyridine (**1**) より生成する Schiff 塩基 (aldimine) の酸・塩基平衡に関与する分子種の吸収スペクトルにつき論じた。この Schiff 塩基の発色団はピリドキサル酵素の補酵素部分のそれと同一であり、これらの研究は酵素の活性部位の構造解明のため重要な役割をはたしている。

また著者ら³⁾ はピリドキサル (PL), アミノ酸エステル, Al(III) イオンのメタノール中の反応で 500 nm 付近に強い吸収を示す中間体を認め、その吸収が酵素反応において報告された中間体と同等であり、PL とアミノ酸エステルの Schiff 塩基からアミノ酸の α -H が脱離した quinoid 構造に帰属できることを論証した。上記の反応で PL を **1** に代えた場合も類似の中間体が生成した。しかし 3-methoxy-4-formylpyridine (**2**), salicylaldehyde (**3**) では同一条件で 500 nm 吸収中間体を生成しなかった。このことはこの長波長吸収種の生成にピリジン窒素とオルト水酸基が必要であることを示唆している。

一方 Snell ら⁴⁾ は著名な酵素モデル反応の研究で水溶液中 PL, アミノ酸, 金属イオンを加熱することにより、ピリドキサル酵素の触媒反応と同じ生成物が得られることを明らかにした。Ikawa, Snell⁵⁾ は 4-nitrosalicylaldehyde (**4**) を PL の代わりに用いるとあるモデル反応は PL と同様に進行するが、5-nitrosalicylaldehyde (**5**) では酵素類似反応を行わないと報告した。

この 2 つの nitrosalicylaldehyde とアミノ酸, アミンとの Schiff 塩基について, **1**, **2**, **3** や他の *o*-ヒドロキシ芳香族アルデヒドの Schiff 塩基と同様の検討^{2,3)} を行うことは PL におけるピリジン窒素の意義に対するより深い理解を得るために必要である。

1) Location: Maidashi, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan.

2) Y. Karube, Y. Matsushima, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **25**, 2568 (1977).

3) S. Matsumoto, Y. Matsushima, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7211 (1972); **96**, 5228 (1974); 加留部善晴, 修士論文 (九州大学薬学部 1974 年 3 月).

4) D.E. Metzler, M. Ikawa, E.E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 648 (1954).

5) M. Ikawa, E.E. Snell, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 653 (1954).

本論文は nitrosalicylaldehyde のスペクトルとその溶存分子種への帰属, 核磁気共鳴 (NMR) スペクトルの解析, 金属イオンとの反応およびそれに伴う 500 nm 吸収中間体生成につき論ずる.

最近 PL, ピリドキサミンより生成する Schiff 塩基の金属キレート⁶⁾の蛍光, あるいは 500 nm 中間体の吸収⁷⁾を利用してアミンや金属イオンの分析法が探索されている. ビタミン B₆ を直接用いることは生体試料では不都合な場合もあるであろう. そのような場合に nitrosalicylaldehyde が代替し得るかとの問題に対する基礎的検討にも本論文は寄与すると考えられる.

結 果 と 考 察

Schiff 塩基の吸収スペクトル

Salicylaldehyde (3), 4-nitrosalicylaldehyde (4), 5-nitrosalicylaldehyde (5) の Schiff 塩基を合成した. アミンは valine (Val), alanine (Ala), methyl alaninate (AlaOMe), 2-methylalanine (Mala), methyl 2-methylalaninate (MalaOMe), aniline (An) を用いた. 本論文では Schiff 塩基 (aldimine) をその構成アルデヒドとアミンを表わす数字および記号により 3-Val のように表わした.

Schiff 塩基の安定性はアミンの種類に大きく影響される. 一般に An をはじめとする芳香族アミンの Schiff 塩基は最も安定で合成も容易であった. 3-An は非常に多くの研究の対象となり,⁸⁾ 4-An, 5-An も既知である.⁹⁾ アミノ酸 (K 塩) の Schiff 塩基は吸湿性で空気中不安定であったが, その程度はアミノ酸の種類により異なった. 4-Ala は空気に触れると直ちに黒変したが 4-Val はやや安定であった. アミノ酸エステルの Schiff 塩基はアミノ酸のそれに比し結晶性, 安定性共良好であった. ValOMe は AlaOMe より Schiff 塩基は安定であった.²⁾ α -H を

TABLE I. Absorption Spectra of Schiff Bases in Methanol^{a)}

Schiff base	Medium	Spectra $\lambda_{\max}$ (absorbance) ^{a)}			
3-AlaOMe	Neutral	405 ^s (0.02)	320(0.20)	257(0.64)	
	50 mM KOH	360(0.36)	258(0.63)		
	10 mM HCl	356(0.28)	278(1.07)		
4-An	Neutral	372(0.58)	344(0.57)	328(0.57)	282(0.61)
	1 mM KOH	438(0.47)	301(0.76)		
	1 mM HCl	372(0.54)	344(0.52)	328(0.51)	280(0.55)
4-Val	Neutral	444(0.15)	358(0.15)	292(0.71)	246(0.53)
	100 mM KOH	423(0.23)	288(0.63)		
	1 mM HCl	358(0.20)	284(0.65)		
4-AlaOMe	Neutral	430 ^s (0.03)	358(0.22)	283(0.67)	
	1 mM KOH	422(0.26)	287(0.75)	244(0.79)	
	1 mM HCl	361(0.21)	282(0.72)		
4-Mala	Neutral	446(0.25)	292(0.80)	246(0.66)	
	100 mM KOH	424(0.25)	287(0.67)		
	1 mM HCl	368(0.24)	285(0.88)		
4-MalaOMe	Neutral	430 ^s (0.04)	358(0.22)	285(0.71)	
	1 mM KOH	422(0.25)	287(0.76)	244(0.78)	
	1 mM HCl	364(0.23)	284(0.81)		
5-AlaOMe	Neutral	390 ^s (0.28)	324(0.55)	258(0.90)	
	1 mM KOH	391(0.82)	352(0.74)	247 ^s (0.67)	
	1 mM HCl	398(0.15)	315(0.49)	262(0.92)	

a) Spectra were taken for 5×10^{-5} M solutions and 1-cm light path.

- 6) M. Maeda, T. Kinoshita, A. Tsuji, *Anal. Biochem.*, **38**, 121 (1970); M. Maeda, A. Tsuji, *ibid.*, **52**, 555 (1973).
- 7) S. Tagami, M. Asakawa, D. Shiho., *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **25**, 2117 (1977).
- 8) 例えば J.W. Ledbetter Jr., *J. Phys. Chem.*, **70**, 2245 (1966).
- 9) V.I. Minkin, Yu. A. Zhdanov, I.D. Sadekov, A.D. Garnovskii, *Prom. Khim. Reaktivov Osobo Chist. Veshchestv*, **1967**, No. 8, 46 [*C.A.* **69**, 76474c (1968)].

Chart 1

欠く Mala, MalaOMe のシッフ塩基は通常のアミノ酸やエステルの場合より安定であった。

Table I に合成したシッフ塩基の一部につき中性、酸性および塩基性メタノール溶液中の吸収スペクトルを記載した。

4 のシッフ塩基 (aldimine) では Chart 1 に示した 4 つの溶存種 I, II, III, V が存在し得る。¹⁰⁾

前報²⁾ に記した 1, 3 等のシッフ塩基と同様の検討により、中性メタノール中の最長波長吸収帯は ketoenamine III, 358—368 nm の吸収は enolimine II の π_1 吸収帯に帰属される。測定に用いた弱酸性メタノール (HCl mm オーダー) では II のみ存在し、完全にプロトン化した V の吸収は観測されなかった。V に対応する溶存種は 3-AlaOMe, 3-ValOMe では 10 mm HCl 程度の酸性メタノール中で存在するが、1 のシッフ塩基では強酸性溶液中で短時間存在し得るのみであった。²⁾ 4 のシッフ塩基も V に関して 1 のそれと同じであると考えられる。塩基性メタノール中の吸収帯はいずれのシッフ塩基も anionic species I に帰属できる。

1, 2, 3 と比較して 4 のシッフ塩基の吸収スペクトルには次の特質が認められる。

- 吸収帯が一般に幅広くかつ吸光度も大きい。
- 各溶存種共 π_1 吸収帯が対応する 1, 2, 3 のシッフ塩基より長波長にある。
- I, II, III の π_1 吸収波長は III > I > II であることは一般の o-hydroxyaldimine と同じであるが I が相対的にやや長波長側にある。
- アミンの種類が吸収波長に比較的大きく影響している。

これらの特質は 5 のシッフ塩基でも、4 ほど著しくはないが認められた。

4-An では中性、弱酸性溶液で ketoenamine III の吸収は非常に弱く、II, III の平衡は II に片寄っていることを示した。このことは他のアルデヒドと An のシッフ塩基でも認められている。⁸⁾ I, II の π_1 吸収帯はそれぞれ 438 nm, 372 nm と他の 4-aldimine より長波長であった。中、酸性溶液における 344 nm 付近の吸収は一部解離したアルデヒドによると考えられる。

シッフ塩基の金属キレート

シッフ塩基 (3-AlaOMe, 4-An, 4-Val, 4-AlaOMe, 4-Mala, 4-MalaOMe, 5-AlaOMe) の中性メタノール溶液に Al(III), Cu(II), Zn(II), Ni(II) イオンのメタノール溶液を添加した。次項に記す 4-AlaOMe と Al(III) の組合せを除き、3, 4 のシッフ塩基ではスペクトルは直ちに 380—420 nm と 280 nm 付近の 2 つの吸収帯を持つ単純なものに変化した。従来の研究の結果¹¹⁾ から、これらの吸収帯は Chart 1 M に示した金属キレートに帰属できる。M のスペクトルを Table II に示した。シッフ塩基より M の生成は一般に速い反応であるが、4 とアミノ酸エステルのシッフ塩基と Zn(II), Ni(II) の反応完結には室温で数分を要した。

o-Hydroxypyridinealdehydes のシッフ塩基では π_1 吸収帯の波長は I < M < III の関係があったが、4 では I が比較的長波長のため M は I より短波長側となった。5-AlaOMe では M の π_1 吸収帯は 3, 4 のシッフ塩基の場合よりさらに短波長側にあった。金属キレートの π_1 吸収帯の比較では Ni(II) キレートが長波長であり、

10) シッフ塩基 (aldimine) の溶存種はローマ数字により区別した。番号は前報 2) と一致させてある。これらの溶存種は可視、紫外領域に 2 つの π - π^* 吸収帯を持つが長波長側より π_1 , π_2 吸収帯と呼んでいる。

11) Y. Matsushima, A.E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1322 (1967); Y. Matsushima, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **16**, 2143 (1968).

TABLE II. Spectra of Metal Chelates of Schiff Bases^{a)}

Schiff base	Metal ion							
	Al(III)		Cu(II)		Zn(II)		Ni(II)	
3-AlaOMe	360(0.28)	277(0.97)	380(0.27)	271(0.96)	370(0.19)	272 ^s (0.38)	381(0.23)	276(0.30)
4-An	374(0.50)	280(0.71)	424(0.31)	282(0.92)	374(0.51)	288(0.66)	374(0.50)	288(0.63)
4-Val	394(0.23)	285(0.74)	418(0.25)		414(0.24)	288(0.76)	426(0.22)	289(0.64)
4-AlaOMe	394(0.21) ^{b)}	285(0.78)	418(0.24)	282(0.88)	415(0.15)	284(0.65)	430(0.16)	284(0.54)
4-Mala	390(0.22)	284(0.74)	416(0.22)	280 ^s (0.75)	413(0.22)	286(0.77)	428(0.22)	288(0.67)
4-MalaOMe	392(0.23)	285(0.80)	418(0.25)	281(0.89)	414(0.17)	285(0.67)	429(0.16)	286(0.55)
5-AlaOMe	324(0.66)		352(0.94)		355(0.73)		368(0.78)	

a) Wavelengths are given in nm; numbers in parentheses give the absorbance for solutions containing 5×10^{-5} M Schiff base and 5×10^{-4} M metal ion and for a 1.0-cm light path. s, shoulder.

b) Comments are given in the text.

Cu(II), Zn(II) キレートがそれに次ぎ, Al(III) キレートはやや離れて短波長にある. この事実は現在まで調べた *o*-hydroxyaromatic aldimine に共通している.

キノイド型 Schiff 塩基

4-AlaOMe に Al(III) イオンを加えた溶液のスペクトル変化を Fig. 1 に示した. 494 nm に極大をもつ吸収帯が現われ, その強度は Al(III) 添加 1 分後に最大となり約 20 分で消滅した. 消滅後のスペクトルは Schiff 塩基-Al(III) キレートに帰属し得るものであった.

同様な現象は PL-AlaOMe と Al(III) の反応でも観測され, 長波長吸収帯はアミノ酸部の α -H が脱離したキノイド構造の Al(III) キレートに帰属された.³⁾ この場合 AlaOMe を Ala 等のアミノ酸, または Al(III) を 2 価遷移金属イオンに代えると長波長吸収帯

は生成しなかった. したがって Fig. 1 の 494 nm 吸収帯は Chart 1 B の一種のキノイドの Al(III) キレートに帰属できる. PL の場合と同様 AlaOMe を Val に代え, あるいは Al(III) を 2 価遷移金属イオンに代えるところの現象は観測されなくなる. 4-MalaOMe では脱離すべき α -H がいないためキノイド構造はとり得ない. 3-AlaOMe, 5-AlaOMe でもこの現象はない. これは Ikawa ら⁵⁾ が PL のモデル反応の一部が 4 で代用できるが 3, 5 ではできないとしたのに対応している.

PL の触媒反応はアミノ酸と aldimine を生成した後, ピリジン N, 芳香核, アゾメチンの共役系に電子が吸引されて, アミノ酸 α -C の結合の一つが切断されることにある.⁴⁾

4 では強い電子吸引性のニトロ基がアゾメチンの *o*-位にあり, PL の場合と類似の電子構造をとり得る. 一方, 5 ではニトロ基がアゾメチンの *m*-位にあるため以上の関係がなり立たない. 3 では電子吸引性基がない. このことが 3, 5 で Ikawa らのモデル反応が進行せずまた上に記したキノイドが生成しない理由と考えられる. 4-AlaOMe と Al(III) の反応による 494 nm 吸収帯は, PL や 1 の場合と異り, 幅広く, 強度が小さく, 短波長側に特徴的な肩が認められなかった. 反応の最終スペクトルが aldimine キレートであることは, キノイド中間体 B を経て進行した反応が酸化的脱アミノ化, ラセミ化, エステル交換等であることを予想させる. 一部アミノ基転移反応も生起しているであろう. これらに対する検索は行わなかった.

NMR スペクトル

Schiff 塩基の NMR スペクトルを CD_3OD または CDCl_3 溶液で測定した. 結果とシグナルの帰属を Table III にまとめた.

Fig. 1. Spectral Change of a Methanol Solution Containing 5×10^{-5} M N-4-Nitrosalicylidenealanine Methyl Ester (4-AlaOMe) and 5×10^{-4} M Al(III) Nitrate

Times after the initiation of the reaction are 1, 1 min; 2, 3 min; 3, 5 min; 4, 10 min; 5, 20 min.

TABLE III. NMR Spectra of Schiff Bases

Schiff base	Solvent	Chemical shift ^{a)}							
		Azomethine	Benzene				Amino acid or amine part		
		CH	2-OH	3-H	4-H	5-H	6-H	α -H	β -CH ₃
3-AlaOMe	CD ₃ OD	8.45s		7.35d	7.31	6.86	6.89d	4.22q	1.50d 3.73s ^{b)}
4-AlaOMe	CD ₃ OD	8.64s		7.67s		7.67s	7.67s	4.36q	1.56d 3.80s ^{b)}
	CDCl ₃	8.50s	13.4br	7.78s		7.76d	7.42d	4.25q	1.58d 3.79s ^{b)}
4-Val	CD ₃ OD	8.50s		7.53s		7.70d	7.40d	3.86d	2.44m ^{c)} 1.00d ^{d, e)}
4-Mala	CD ₃ OD	8.60s		7.46s		7.55d	7.25d		1.64s ^{e)}
4-MalaOMe	CD ₃ OD	8.68s		7.64s		7.64s	7.64s		1.62s ^{e)} 3.77s ^{b)}
	CDCl ₃	8.50s	13.9br	7.77s		7.74d	7.46d		1.63s ^{e)} 3.80s ^{b)}
4-An	CDCl ₃	8.72s	13.5br	7.84s		7.79d	7.32d		7.40 ^{f)}
5-AlaOMe	CD ₃ OD	8.64s		6.94d	8.22d		8.40s	4.48q	1.62d 3.82s ^{b)}
	CDCl ₃	8.48s	14.1br	7.02d	8.18d		8.28s	4.28q	1.60d 3.80s ^{b)}

a) Chemical shifts are expressed by δ values (ppm) from tetramethylsilane as an internal standard. Abbreviations: s, singlet; d, doublet; q, quartet; m, multiplet; br, broad signal.

b) Ester OCH₃. c) β -CH. d) γ -CH₃. e) Six protons. f) Aniline protons.

4-AlaOMe の CD₃OD 溶液に Al(III) イオンを添加し NMR スペクトルの変化を調べた。アラニン部の α -CH にもとづく 4.18 ppm の quartet は次第に強度を減じた。 β -CH₃ による 1.58 ppm の doublet も Al(III) 添加により幅広いシグナルとなり、1 時間後には doublet の間に新しい singlet peak (1.52 ppm) が出現した。これらは α -CH の脱離、D 化による変化と解釈される。アゾメチン-H の 8.64 ppm シグナルは分裂し強度が次第に弱くなり D 化が進行していることを示した。エステル部 OCH₃ のシグナルも時間とともに減少、それに伴い 3.36 ppm の singlet ピークの強度が増加した。後者のシグナルは CH₃OD にもとづくと考えられ溶媒とのエステル交換が起っていることを示している。

5-AlaOMe でも β -CH₃ によるピークは Al(III) 添加により幅広い不明瞭なものとなったが新しい singlet の出現はなかった。エステル交換によると考えられる変化は 4 と同様に起った。

結語

4 は PL, 1 と同様にメタノール中アミノ酸エステル、Al(III) との反応で長波長吸収中間体、キノイド型 Schiff 塩基を生成することが明らかとなった。これに対し 3, 5 はこれを生成しない。

キノイド型 Schiff 塩基は PL の行うすべての酵素的および非酵素的触媒反応の重要な中間体であり、この生成がすべての反応の第一段階である。

本研究の重要な貢献の一つは、ピリジン環を持たない物質ではじめてキノイド中間体の生成を確認したことである。PL におけるピリジン環の役割の一つは、その電子吸引性によりキノイド中間体の生成を容易にすることであると考えられてきた。^{4, 12)} ピリジン以外の電子吸引基でもその役割をはたすことは上の見解の一つの追加証明になる。

NMR よりの知見はキノイド中間体を生成する条件では、アミノ酸 α -H の交換が起ることを示し、中間体の存在と構造の確証を追加している。

Schiff 塩基のスペクトル性質や ketoenamine-enolimine 平衡においては PL, 1, 4 と 2, 3, 5 の間には本質的な差は認められなかった。

ビタミン B₆ を用いる分析法^{6, 7)} において 4 はその代替となる可能性がある結論できる。

実験の部¹³⁾

試薬 4-Nitrosalicylaldehyde (4) は Goldberg ら¹⁴⁾ の方法により合成した試料 mp 134° を用いた。5-

12) W.P. Jencks, "Catalysis in Chemistry and Enzymology," McGraw-Hill, New York, N.Y., 1969; 松島美一、松本茂信、化学増刊 61, 49 (1974); 松島美一、村上幸人、近藤寛樹、化学の領域増刊 110, 85 (1976)。

13) 融点はすべて未補正。

14) A.A. Goldberg, H.A. Walker, *J. Chem. Soc.*, 1954, 2450.

Nitrosalicylaldehyde (5), aniline (An), アミノ酸は市販品を精製して用いた。アミノ酸エステルは常法によりアミノ酸をエステル化して得た。金属イオン溶液は市販特級試薬（硝酸アルミニウム、過塩素酸銅、過塩素酸亜鉛、過塩素酸ニッケル）を CH_3OH に溶解して調製した。吸収スペクトル測定用溶媒は市販特級メタノールを用いた。

シッフ塩基 アニリンおよび脂肪族アミンは CH_3OH 中で当量のアルデヒドと混合、放置後黄色結晶を得た。アミノ酸は当量の KOH を含む CH_3OH に溶解、当量のアルデヒドの CH_3OH 溶液を添加、放置後溶媒を留去。残渣を $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CCl}_4$ より再結晶、赤色結晶を得た。4-Mala dp 230° 付近。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1615 (C=N). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{KN}_2\text{O}_5$: C, 45.50; H, 3.80; N, 9.64. Found: C, 45.70; H, 3.94; N, 9.56. アミノ酸エステルは CCl_4 中でアルデヒドと反応放置し黄橙色結晶を得た。3-AlaOMe mp 36° . IR $\nu_{\text{max}}^{\text{LiCl}}$ cm^{-1} : 1638 (C=N), 1750 (C=O). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3$: C, 63.75; H, 6.32; N, 6.76. Found: C, 63.72; H, 6.37; N, 6.75. 4-AlaOMe mp 80° . IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1640 (C=N), 1740 (C=O). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 52.38; H, 4.80; N, 11.11. Found: C, 52.25; H, 4.89; N, 11.03. 5-AlaOMe mp 110° . IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1650 (C=N), 1738 (C=O). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 52.38; H, 4.80; N, 11.11. Found: C, 52.27; H, 4.77; N, 11.05. 4-MalaOMe mp 88° . IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 1635 (C=N), 1745 (C=O). *Anal.* Calcd. $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 54.13; H, 5.30; N, 10.52. Found: C, 54.10; H, 5.30; N, 10.48.

測定 吸収スペクトルはユニオン技研 SM 202 型分光光度計、赤外吸収スペクトルは JASCO DS 701G 赤外光度計、NMR スペクトルは JEOL PS-100 により室温で測定した。

謝辞 本研究は文部省科学研究費補助金 (847090, 938001, 138014, 037008) により購入した機器および消耗品で行われた。感謝する。加留部善晴は奨学金を与えられた日本証券奨学財団に感謝する。