ISSN 1349-4856 CODEN:TCIMCV

TCIメール

2014.7 162

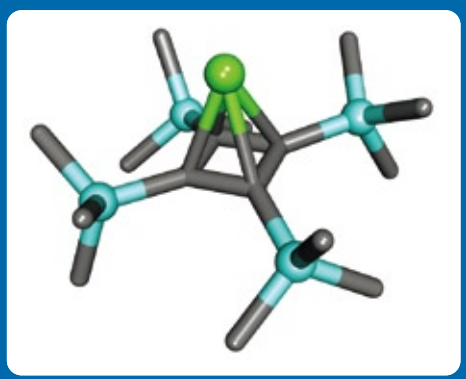
目次

2 化学よもやま話　身近な元素の話
- 分子の正多角形

佐藤　健太郎

8 化学よもやま話　研究室訪問記
- 科学クラブを訪ねて
  ～化学クラブ研究発表会&サイエンスインカレ～

13 製品紹介
- 有用なシンコナアルカロイド触媒
- 1,2-ジケトン骨格を反応活性部位とするテトラセン誘導体の有機エレクトロニクス材料合成用ビルディングブロック
- バランスの良い高正孔・電子移動度を有する両極性有機半導体
- 溶解度を改良した有機半導体(チオフェン/フェニレン)コオリゴマー TPCO
- 酸化反応に有用な高活性3価ヨウ素化合物 ABBX
- γ-セクレターゼ阻害剤
- Sonic Hedgehog 阻害剤
- 細胞分化研究用試薬
- 骨再吸収阻害剤



東京化成工業株式会社
Moving Your Chemistry Forward

化学よもやま話 ～身近な元素の話～

分子の正多角形

佐藤　健太郎

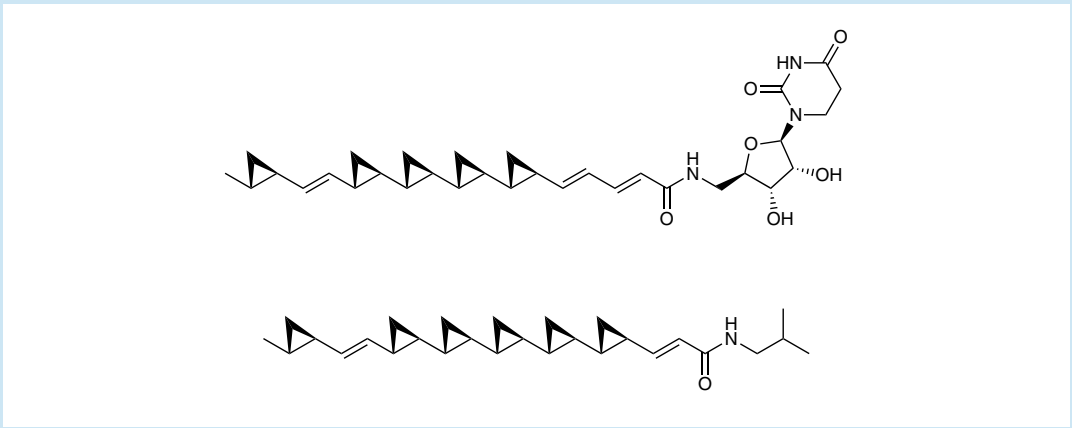
炭素原子と水素原子6つずつが互いに結合し，正六角形を成したベンゼン分子は，最も美しい有機分子の一つだろう。一般にもこの形は「亀の甲」の名でよく知られ，有機化学の象徴ともなっている。原子同士の引力と斥力のバランスから生まれたこのかたちは，自然の摂理のみごとな表れといえる。

原子と原子がシンプルな規則に従って結合してできる有機分子には，ベンゼン以外にも時にみごとな正多角形が現れる。今回は，炭素が作る正多角形の分子を取り上げてみたい。

正三角形

炭素原子が3つ環になった化合物・シクロプロパンは，当然正三角形構造となる。単独の化合物としては，無色で沸点−33℃の気体として存在する。麻酔作用があるため，吸入麻酔薬として用いられたこともあったが，引火性・爆発性があるので近年では使用されない。

シクロプロパンは，時にテルペン類など天然物の部分構造としても存在する。中でも目を引くのは，FR900848及びU-106305の二つだろう。これらはいずれも製薬企業が，医薬候補化合物を探索する中で発見した化合物だ。ご覧の通り，シクロプロパン環がずらずらと並んだ特異な構造を持つ。この特殊な炭素鎖を持つ化合物が，全く別の生物から発見され，全く別の生理作用を持つというのは面白いところだ。



FR900848（上）とU-106305（下）

製薬企業が見つけた化合物の例に漏れず，アルファベットと数字から成る味気ない名前であるのは惜しいが，前者には最近，「ジョウザマイシン」（jawsamycin）の名前がつけられた。もちろん，並んだ三角形を鮫の歯に見立てたネーミングだ。

正方形

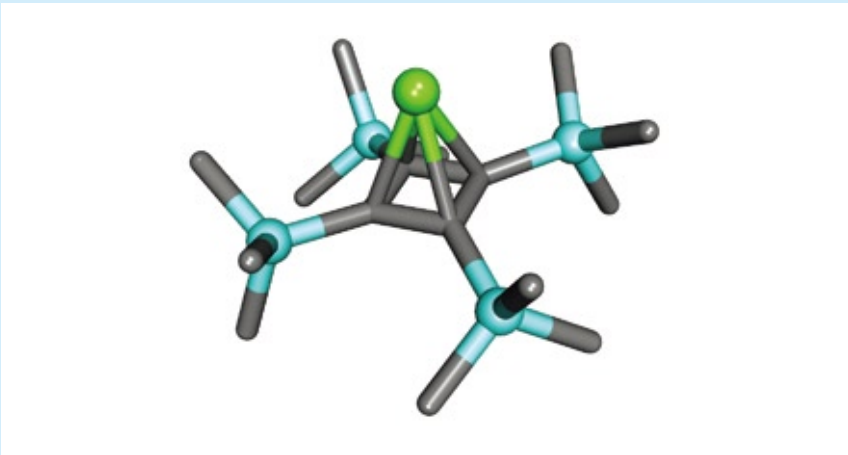
有機化学の初歩の教科書で習う通り，4 員環以上のシクロアルカンでは，炭素の結合角の関係から平面構造はとれない。単結合と二重結合が交互に連結して環状構造となったアヌレン類は平面となりうるが，これもベンゼンを除いては単純に正多角形となってはくれない。

[4] アヌレン，すなわちシクロブタジエンはひずみが大きい上，4π 系となるために反芳香族性を示す。このため極めて不安定であり，純粋に単離することは不可能だ。分光学的な手法により，シクロブタジエンの 4 本の炭素－炭素結合は，ベンゼンのように全て等価にはなっておらず，長方形の構造を取ることが判明している。

しかしこのシクロブタジエンは，鉄などの金属に配位した錯体ともなる。この場合，シクロブタジエン環は鉄から 2 電子を受け取って 6π 電子系となり，芳香族性となって安定化される。この錯体においては，シクロブタジエン環の炭素－炭素結合は全て等価となり，正方形となることが知られている。

シクロブタジエン錯体の例

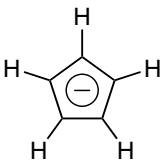
2013 年には V. Y. Lee と関口章らによって，「ピラミダン」と呼ばれる化合物が合成され，X 線結晶解析によって構造が決定された。文字通り四角錐の形をした分子で，頂点にゲルマニウムまたはスズ原子，底面は正方形に配置された炭素原子 4 つから成る。炭素にはそれぞれトリメチルシリル基が結合し，この化合物を分解から守っている。何とも驚くべき構造だ。



ピラミダン

正五角形

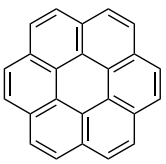
正五角形の有機分子としては，シクロペンタジエニルアニオンがよく知られている。シクロペンタジエンに強塩基を作用させて得られるアニオンは，6π 電子系となって芳香族性を持つ。5 つの炭素原子は等価であり，正五角形構造をとる。これが遷移金属に配位したものが，いわゆるメタロセン類だ。今や馴染み深い化合物だが，これが初めて発見された際の衝撃は極めて大きなものであり，有機金属化学というジャンルが生まれるきっかけともなった。



シクロペンタジエニルアニオン

正六角形

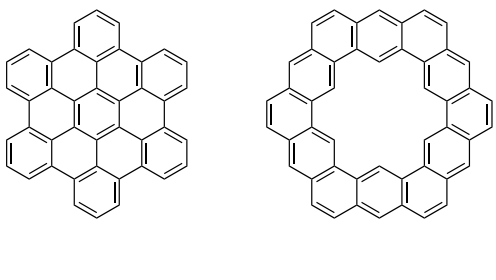
冒頭で書いた通り，ベンゼンは正六角形構造をとる代表的な化合物だ。これが多数縮環し，全体として正六角形構造をとる分子も，多数存在する。ベンゼン環が 7 つ集まった化合物は，その形が太陽のコロナを連想させるため，「コロネン」の名が付けられている。



コロネン

コロネンはコールタールの成分として見つかる他，石油のクラッキングの際などにも生成する。またウクライナなどに産する「カルパチア石」(Karpatite) は，主成分がコロネンという珍しい鉱石だ。

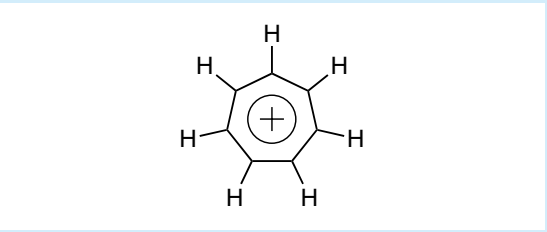
さらにベンゼン環が 6 個縮環したヘキサベンゾコロネンは，近年ナノ材料の素材として注目を受けている。ベンゼンでできたベンゼンともいうべき「ケクレン」は，1978 年に初めて合成された。言うまでもなく，ベンゼンの 6 員環構造の提唱者である，アウグスト･ケクレの名を記念したものだ。



ヘキサベンゾコロネン（左）とケクレン（右）

正七角形

ここまで，6π 電子系を持つ 4，5，6 員環の例を見てきたが，7 員環化合物にも同様な化学種が存在する。トロピリウムカチオン（$C_7H_7^+$）という化学種がそれで，シクロヘプタトリエンにルイス酸を作用させるなどして合成される。

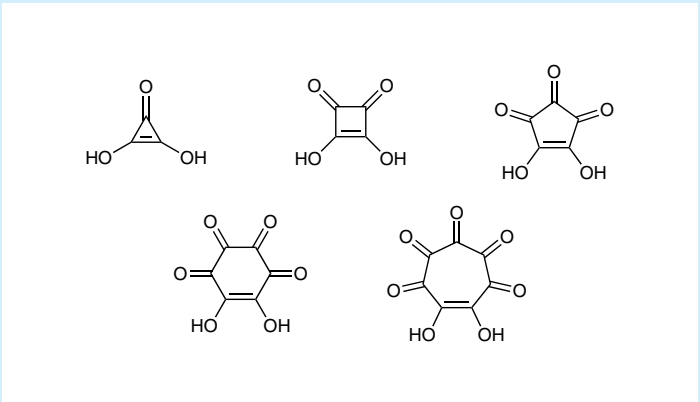


トロピリウムカチオン

炭素の 7 員環構造が近年注目されるのは，ナノカーボン分野においてだ。6 員環だけがどこまでも連結すると，無限に広い平面構造となり，これがグラフェンだ。ここに 5 員環が加わると，炭素のシートは丸まってフラーレンのような有限の構造となる。

では 7 員環が加わるとどうかなるかといえば，そこで炭素のシートは反り返る形となる。ナノチューブに 7 員環が入ると，屈曲や枝分かれなどの構造が可能になるのだ。炭素材料の有機電子デバイスやナノ材料への応用を考えた時，7 員環の自在な形成がカギを握ることになるかもしれない。

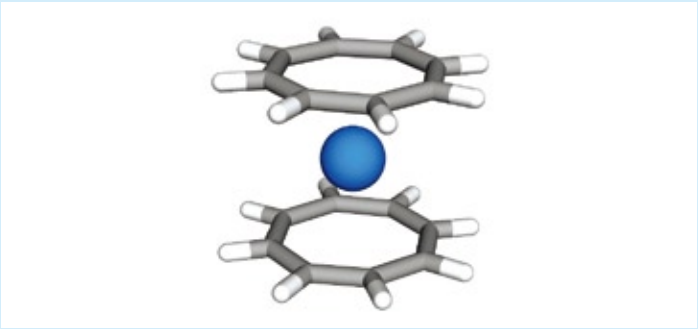
これらと別系列の化合物も紹介しておこう。下に示すようにオキソカーボン酸類には，3 員環から 7 員環までの類縁体が知られている。これらは 2 つのプロトンを放出すると，電荷が環全体に分散されて，正多角形の構造をとる。ジアニオンは芳香族性を示すため安定化されており，このため C，H，O から成る化合物としては異例なほど強い酸性を示す。



オキソカーボン酸類

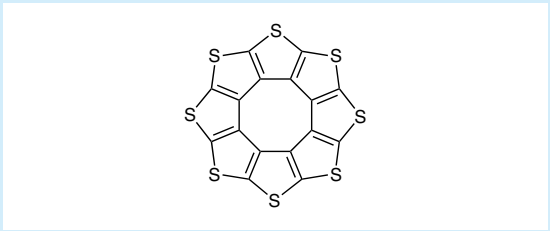
正八角形

[8] アヌレンに当たるシクロオクタテトラエンは，ベンゼンなどと異なり平面構造とはならない。全体が平面になると 8π 電子系の反芳香族性を示すため，これを緩和しようと舟型に変形した構造となるためだ。しかしここに還元剤を作用させてジアニオンとすると，10π 電子系となって芳香族性を示し，平面の正八角形構造をとる。またシクロオクタテトラエンが金属原子に配位した錯体でも，平面正八角形配置をとるものが知られている。



ウラノセン（$U(C_8H_8)_2$）

2006 年には，中性の正八角形分子も合成された。チオフェンを 8 つ環状につなげた，ひまわりの花のような分子で，「サルフラワー」の名が付けられた。もちろん「sulfur」と「flower」をくっつけて作られた言葉だ。

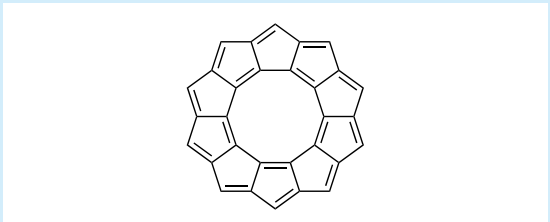


サルフラワー分子

正十角形以上

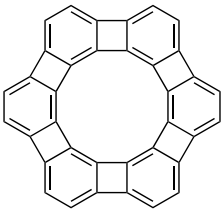
正八角形より大きな環状分子も考えられるが，環が大きくなると sp^2 炭素の理想的な角度である 120° から離れていくため，安定な平面にはなりにくくなる。しかし，サルフラワーのように環の周りを小員環で固めてしまえば，分子を安定な平面に保てる可能性が出てくる。

たとえば 10 員環の辺に 5 員環を配した，下図のような分子が考えられる。これは [10.5] コロネンの名があり，古くから理論的興味が持たれてきたものの，いまだ合成は達成されていない。



[10.5] コロネン

また 12 員環の周りに 6 員環と 4 員環を交互に配した，下図のような分子も考えられる。こうしたベンゼン環とシクロブタジエン環から成る化合物（[N] フェニレン類）は，これまでいくつも知られているが，下図の化合物はいまだ合成例がない。これは，内部の環が 12π 電子系，外側の環が 24π 電子系といずれも反芳香族性であることが影響していると考えられる。このため，下図化合物には「アンチケクレン」の名がある。



アンチケクレン

こうして眺めてくると，対称性というのは分子の世界における重要なキーワードであることを改めて思わされる。幾何学の面から炭素化合物を見直してみると，また違った世界が見えてくる。たまにはこうした視点から考えてみるのも，思わぬ研究のヒントにつながるのではないだろうか。

執筆者紹介

佐藤　健太郎（Kentaro　Sato）

[ご経歴]　1970 年生まれ，茨城県出身。東京工業大学大学院にて有機合成を専攻。製薬会社にて創薬研究に従事する傍ら，ホームページ「有機化学美術館」（http://www.org-chem.org/yuuki/yuuki.html，ブログ版は http://blog.livedoor.jp/route408/）を開設，化学に関する情報を発信してきた。東京大学大学院理学系研究科特任助教（広報担当）を経て，現在はサイエンスライターとして活動中。著書に「有機化学美術館へようこそ」（技術評論社），「医薬品クライシス」（新潮社），「『ゼロリスク社会』の罠」（光文社），「炭素文明論」（新潮社）など。

[ご専門]　有機化学

化学よもやま話 ～研究室訪問記～

科学クラブを訪ねて
～化学クラブ研究発表会＆サイエンスインカレ～

はじめに

TCI メールでは，これまで 4 回にわたり国内外で活躍する中高等学校の科学クラブに注目し，活動内容を紹介してきました。紹介した内容はすべて実際に足を運び取材したもので，その中には，各クラブの研究成果でもある研究発表受賞歴も紹介してきました。そこで第 5 回目では実際に研究発表会が行われている現場へと足を運ぶことにしました。取材班が向かった先は，2014 年 3 月に行われた中学校・高等学校クラブの生徒が対象の化学クラブ研究発表会（日本化学会関東支部主催）です。さらに，大学学部生や高専生（4・5 年）が対象のサイエンスインカレ（文部科学省主催）へも向かいました。その気になる内容とは？今号ではこれらの 2 つの発表会にスポットを当てたいと思います。

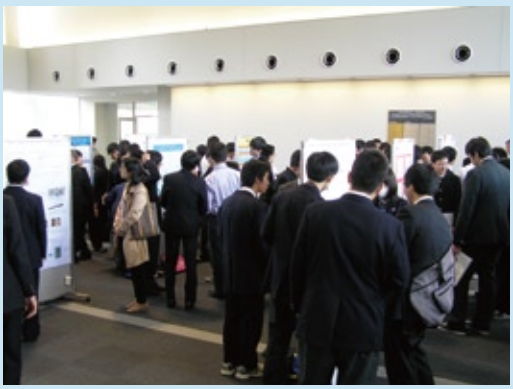
第 31 回化学クラブ研究発表会（2014 年 3 月 25 日，東京都 芝浦工業大学 豊洲キャンパス）

化学クラブ研究発表会の紹介
http://kanto.csj.jp/?page_id=333

日本化学会関東支部が化学振興事業の一環として，中学校・高等学校の化学・理科クラブの化学に関係のある研究成果の発表の場として，毎年 3 月頃に開催しているのが「化学クラブ研究発表会」です。既に 31 回を数える歴史を持っています。化学会春季年会が関東地区で開かれる時は年会会場で，年会開催が他地区の時は独自会場で開催しています。発表資格は日本化学会関東支部内の中学校・高等学校クラブの生徒が対象となっています。今回の参加学校数は 51 校，口頭発表 38 件，ポスター発表 39 件で行われました。名古屋大学での年会開催直前にも関わらず，開会式では玉尾日本化学会会長（理研）があいさつに立たれ，最後の全体総括と表彰は秋山関東支部長（学習院大学）がされるなど日本化学会として開催に力を入れていることが感じられました。

発表形式は口頭発表（15 分），またはポスター発表となっています。各校の発表件数限度は口頭 1 件まで，口頭とポスター併せても 2 件までの「狭き門」です。TCI メール 160 号で駒場東邦中高等学校を取材した際に先生から伺った「部内選考の悩み」の理由が良くわかりました。

表彰には，化学クラブ金賞，ベストポスター賞，先端化学賞，研究奨励賞，アイデア賞，進歩賞の各賞があります。また新化学技術推進協会から「GSC ジュニア賞」が贈られます。GSC とは「グリーン・サステイナブルケミストリー」の略称で，「人と環境にやさしく，持続可能な社会の発展を支える化学および化学技術」の意味を持ちます。第 29 回より GSC に関する優れた発表を GSC ジュニア賞として表彰しているそうです。


ポスター発表の討論中！

受賞校と発表テーマ

主要各賞は以下の学校が選ばれました。TCI メール 160 号で掲載した駒場東邦高等学校化学部もベストポスター賞に輝きました。受賞された各校の皆様おめでとうございます。

◇化学クラブ金賞

城西大学付属川越高等学校 「振動反応のメカニズムの探究」
東京都立日比谷高等学校 「ニンヒドリン反応によるアミノ酸の発色率の違いと分析方法が持つ課題」
山梨県北杜市立甲陵高等学校 「酢酸エチルの加水分解速度の研究」

◇ベストポスター賞

茨城県立水戸第一高等学校，駒場東邦高等学校，埼玉県立朝霞高等学校

◇ GSC ジュニア賞

千葉市立千葉高等学校，茨城県立竜ヶ崎第一高等学校，東京都立多摩科学技術高等学校，市川学園市川高等学校，東京都立科学技術高等学校

第 3 回サイエンスインカレ（2014 年 3 月 1・2 日，千葉県 幕張メッセ国際会議場）

サイエンスインカレの紹介

http://www.science-i.jp/

科学オリンピックを始め，中高等学校生の科学クラブ発表会は各地で行われるようになりました。一方，現在のところ，大学学部生や高専生（4・5 年）を対象にした自主研究発表機会というと，不足しているのが実情です。そこで，文部科学省主催，企業・団体の連合体「サイエンス・インカレ・コンソーシアム」応援の形で，2012 年 2 月に始まった大学学部生と高専生（4・5 年）を対象にした自主研究の成果発表会が「サイエンスインカレ」です。このサイエンス・インカレ・コンソーシアムには東京化成工業も応援企業の一員として参加しています。

発表分野は自然科学系の全分野で，それぞれ「口頭発表」と「ポスター発表」の 2 部門があり，さらに卒業研究に「関連する」か「関連しない」かで，計 4 部門に分けて審査・表彰しています。

表彰には主催者授与，サイエンス・インカレ・コンソーシアム授与のほか，協賛各社からも賞が用意されています。東京化成工業も，協賛企業として TCI 賞を授与しました。ここでは，化学関連研究の中から 2 つの表彰研究を紹介したいと思います（各所属と学年は表彰時のものです）。

写真左　TCI 賞の表彰式（左：齋藤茂史さん，右：TCI 執行役員の近藤），写真右　サイエンス・インカレ・コンソーシアム奨励賞の表彰式（齋藤奨太さん）

◇TCI 賞

国際基督教大学アーツ・サイエンス研究科 3 年 齋藤茂史（さいとうしげふみ）さん「微量塩化物イオン検出のための沈殿吸着法改良」（ポスター発表部門，卒業研究に関連しない）

自然界や人間活動由来などの塩化物イオン発生源は多いことから，塩化物イオンの定量は幅広い分野で行われています。この定量法として広く用いられている Mohr 法は，指示薬として用いる二クロム酸カリウムに有害性があるため，廃液処理上の問題を抱えています。これに対して，毒性の低いフルオレセインを吸着指示薬として用いる Fajans 法は，微量塩化物イオン（約 50 ppm 以下）の定量では滴定終点が不明瞭になる欠点を持っています。

齋藤さんは，この Fajans 法の欠点を改良した方法について発表しました。終点不明瞭になるのは塩化銀コロイドが微量分析では形成されないからと考え，試料に塩化物イオンの標準溶液を適量加えました。さらに，発色改善と塩化銀凝析防止を目的として炭酸水素ナトリウム水溶液とデンプン溶液を加えて，これらの最適量を実験で求めました。本改良法を用いて，13.2 ppm の塩化物イオンを含む水道水の滴定を複数実験者が実施して，平均 13.4 ppm という誤差の少ない再現性の良い測定結果が得られています。発表会場で動画を使った滴定実験の説明があり，とても解かり易かったです。

本研究は卒業研究に関連しない自主研究ですが，堀内晶子先生（ICU 理学研究科物質科学専修）のご助言を受けながら研究を進めてきたそうです。本研究が学術誌に掲載となりましたら，TCI メール Web サイト等で論文紹介をしたいと思います。

齋藤さんの受賞は国際基督教大学サイトに掲載されました。

国際基督教大学サイト：http://www.icu.ac.jp/news/20140403.html

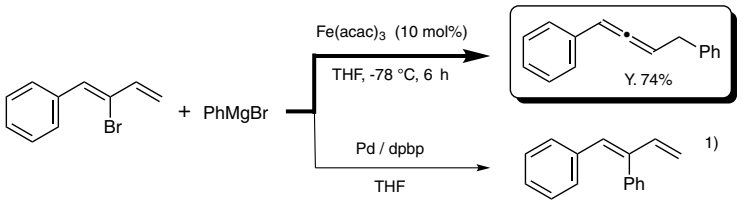
◇サイエンス・インカレ・コンソーシアム奨励賞（DERUKUI 賞）

高知大学理学部 3 年 齋藤奨太（さいとうしょうた）さん「鉄触媒による Grignard クロスカップリング反応を用いるアレン合成法の開発」（ポスター発表部門，卒業研究に関連する）

アレン型化合物は，構造に由来する高い反応性故に，有機合成において有用な合成中間体として用いられています。2000 年に林らは，パラジウム触媒存在下で，窒素やリンを有するソフトな求核剤を用いたアレン合成を報告しています [1]。

1) M. Ogasawara, H. Ikeda, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1042.

この林先生らの方法では，ハードな有機金属試薬を求核剤として用いるとアレンではなく 1,3-ジエン化合物が生成してしまう問題点があります。そこで齋藤さんは，鉄触媒 $Fe(acac)_3$ を用いると，ハードな求核剤である Grignard 試薬を用いても選択的にアレン型化合物が生成することを見出しました。



本研究は卒業研究の一環として，永野高志先生（高知大学理学部理学科応用化学コース）のご指導の下で行われたそうです。本研究も学術誌に掲載となりましたら，TCI メール Web サイト等で論文紹介をしたいと思います。発表者の齋藤さんは高知大学を 3 年間で卒業されて，4 月から京都大学の修士課程に進学されています。今後のご活躍を期待したいと思います。

齋藤さんの受賞は高知大学サイトに掲載されました。

高知大学サイト：http://www.kochi-u.ac.jp/information/2014030600015/

おわりに

今回は趣向を変えて研究発表会の取材記事を紹介しました。化学クラブ研究発表会では，過去の記事でお世話になった各校の先生方との話に花が咲きました。また，取材でお世話になった日本化学会企画部の皆様には，この場を借りてお礼を申し上げます。サイエンスインカレでは，TCI 賞の齋藤茂史さんの発表は実用性と完成度が TCI 参加者間で評判になり，賞を授与させて頂きました。また，色々な研究分野の発表があった中で奨励賞に化学研究の齋藤奨太さんが選ばれたことは，化学関係者として喜ばしいことだと思いました。最後に，各賞を受賞された皆様の今後のご活躍を期待しております。新しい出会いと発見を求めて，次回は学校科学クラブのご紹介に戻る予定です。

関連製品

I0079	Tris(2,4-pentanedionato)iron(III) (= $Fe(acac)_3$)	25g	3,500 円	100g	9,600 円	500g	29,000 円
B2630	2,2'-Bis(diphenylphosphino)biphenyl (= dpbp)			100mg	5,100 円	1g	30,100 円

用語解説

Mohr（モール）法

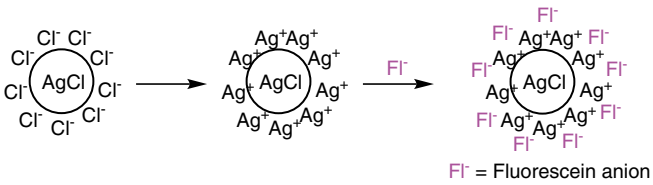
p.10 化学よもやま話「科学クラブを訪ねて 化学クラブ研究発表会＆サイエンスインカレ」

二クロム酸カリウムを終点指示薬として用いる，塩化物または臭化物イオンの硝酸銀滴定方法を Mohr 法といいます。1856 年に K. F. Mohr により初めて報告されたためにこの名称が付きました。本法は，塩化銀または臭化銀はクロム酸銀より難溶性であることを利用しています。測定試料を硝酸銀（$AgNO_3$）溶液で滴定すると塩化物または臭化物イオンは銀イオンと反応して難溶性の塩化銀（AgCl）または臭化銀（AgBr）の白色沈殿を生じます。ここで終点指示薬として二クロム酸カリウム（K_2CrO_4）を加えると，塩化物または臭化物イオンが消失して銀イオンが過剰になる滴定終点で初めて赤褐色のクロム酸銀（Ag_2CrO_4）が現れます。本法では滴定液の pH は 6.5 から 10.5 の間でなくてはなりません。酸性側では $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ の反応が起こるため Ag_2CrO_4 が溶解して滴定終点が不明瞭になります。アルカリ性側では水酸化銀の沈殿が生じます。

Fajans（ファヤンス）法

p.10 化学よもやま話「科学クラブを訪ねて 化学クラブ研究発表会＆サイエンスインカレ」

吸着指示薬を終点指示薬として用いる，ハロゲン化物イオンの硝酸銀滴定方法を Fajans 法といいます。1923 年に K. Fajans により初めて報告されたためにこの名称が付きました。本法では，吸着指示薬としてフルオレセイン（TCI 製品コード：F0095）などの蛍光性試薬が使われます。コロイド粒子には，その表面にその構成成分のイオン化体を引き付ける性質があります。ハロゲン化物イオンが多く存在する滴定終点前では，コロイド粒子であるハロゲン化銀はハロゲン化物イオンが吸着するので負電荷を帯びています。ハロゲン化物イオンが消失して銀イオンが過剰となる反応終点になると，コロイド粒子表面は銀イオンが吸着して正電荷を帯びるようになります。するとフルオレセイン陰イオンがコロイド粒子に吸着して，塩化銀の白色沈殿が紅色に発色します（図参照）。なお，本法は微量の塩化物イオンの定量では滴定終点が不明瞭になりがちです。また，強酸中ではフルオレセインが非陰イオン化状態となりコロイド粒子に吸着されにくくなるため，滴定終点が不明瞭になります。



Fl^- = Fluorescein anion

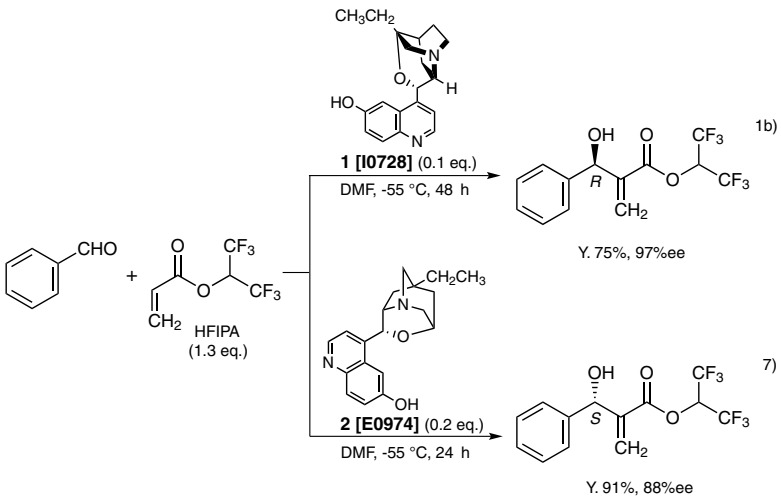
関連製品

F0095　Fluorescein　　25g 2,900 円　500g 17,000 円

有用なシンコナアルカロイド触媒 / Useful Cinchona Alkaloid Derived Catalysts

I0728 β-Isocupreidine (1) 1g 24,600円
E0974 α-Isocupreine (2) 100mg 25,300円

シンコナアルカロイド誘導体であるβ-イソクプレイジン(β-ICD, **1**)は, 森田–Baylis–Hillman(MBH)反応[1], アザMBH反応[2], Michael反応[3], 求電子的アミノ化反応[4], [2+2]付加環化反応[5,6]などにおいて, 高エナンチオ選択的に反応を進行させる触媒として知られています。最近, 畑山, 石原らは**1**の擬似鏡像異性体であるα-イソクプレイン(α-ICPN, **2**)を開発し, それを用いたMBH反応について報告しています[7]。畑山らの方法によると, 種々のアルデヒドとアクリル酸1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル(HFIPA)との反応において, 触媒として**1**を用いると生成物としてR体が, **2**を用いるとS体がそれぞれ高収率で得られています。この2つの触媒を使い分けることにより, 種々の不斉合成反応において両エナンチオマーを得ることが可能で, 天然物合成などへの応用が期待されます。



実験例：
1または**2** (0.1 or 0.2 mmol)をTHF (2 mL)に溶解し, 室温下, ロータリーエバポレーターで溶媒を留去する。これを3回繰り返した後, 室温下, 真空で10分乾燥する。ベンズアルデヒド(1.0 mmol)と乾燥した**1**または**2**のDMF溶液を−55 °Cに冷却し, HFIPA (1.3 mmol)を加え, 撹拌する。反応終了後, 0.1 M塩酸(3 mL)を加えて反応を停止させる。反応混合物を酢酸エチルで抽出し, 有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液, 飽和食塩水で順次洗浄する。硫酸マグネシウムで乾燥し, 減圧濃縮後, シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン−酢酸エチル)で精製することにより, 目的物が得られる。

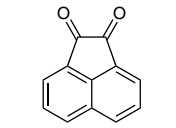
文献
1) a) Y. Iwabuchi, M. Nakatani, N. Yokoyama, S. Hatakeyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10219. b) A. Nakano, S. Kawahara, S. Akamatsu, K. Morokuma, M. Nakatani, Y. Iwabuchi, K. Takahashi, J. Ishihara, S. Hatakeyama, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 381.
2) a) S. Kawahara, A. Nakano, T. Esumi, Y. Iwabuchi, S. Hatakeyama, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3103. b) M. Shi, Y.-M. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4507.
3) H. Li, Y. Wang, L. Tang, F. Wu, X. Liu, C. Guo, B. M. Foxman, L. Deng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 105.
4) S. Saaby, M. Bella, K. A. Jørgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8120.
5) G. S. Cortez , R. L. Tennyson, D. Romo, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7945.
6) S. Takizawa, F. A. Arteaga, Y. Yoshida, M. Suzuki, H. Sasai, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4142.
7) a) Y. Nakamoto, F. Urabe, K. Takahashi, J. Ishihara, S. Hatakeyama, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12653. b) 畑山範 , 石原淳 , 高橋圭介 , 中本義人 , 国立大学法人長崎大学 , 特開 2013-227272.

1,2- ジケトン骨格を反応活性部位とするテトラセン誘導体の有機エレクトロニクス材料合成用ビルディングブロック

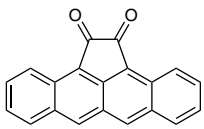
C2669 Cyclopenta[*fg*]tetracene-1,2-dione (1)　　200mg 14,000 円　1g 49,000 円

複数のベンゼン環が直線状に縮合した構造を持つアセン類は，有機エレクトロニクスの研究に重要な材料として知られます。したがって，アセン構造を有するビルディングブロックは，新しい有機エレクトロニクス材料の開発に欠かせない原料化合物となります。松尾らによって 2011 年に報告されたシクロペンタ [*fg*] テトラセン-1,2-ジオン（**1**）は，1,2-ジケトン骨格を有するテトラセン誘導体のビルディングブロックであり，類品であるアセナフチレン-1,2-ジオンおよびアセアントリレン-1,2-ジオンよりも長いアセン構造を持つのが特徴です [1]。**1** はテトラセンの化学的に不安定な部位に対し付加基を組み込んだ構造を持つため，通常のテトラセンに比べ，酸化に対して格段に安定な化合物です。

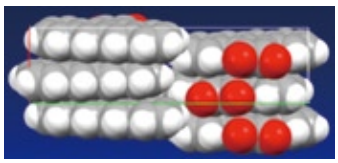
1 は，テトラセンと塩化オキサリルとのダブルフリーデル - クラフツ反応により合成されています [1]。単結晶 X 線構造解析によると，結晶中での **1** の平面性は非常に高く，分子同士がπスタックした結晶構造も確認されました。松尾らの報告によると，**1** は 1,2-フェニレンジアミン類と反応することで，π共役系の延長したピラジン誘導体を生成します [2]。さらにジスルフィドのようなドナー部位を導入することで，およそ 800 nm までの長波長光吸収が可能な，低分子ローバンドギャップ材料の合成に成功しています。ピラジン誘導体の有機電界効果トランジスタ（OFET）特性なども報告されており [2]，**1** をビルディングブロックとした新規テトラセン誘導体の合成開発が今後も期待されます。



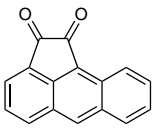
Acenaphthylene-1,2-dione



Cyclopenta[*fg*]tetracene-1,2-dione
(**1**)

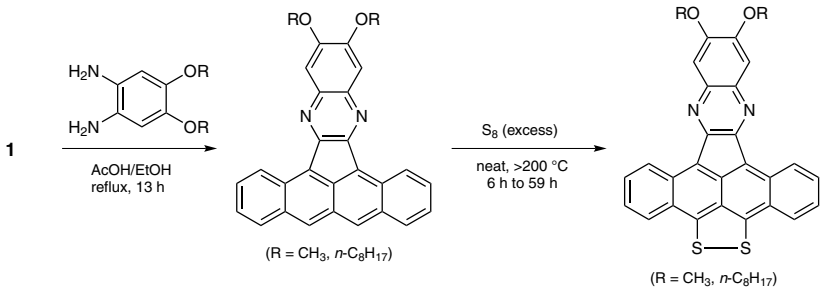


Packing structure of **1** viewed along the *c* axis



Aceanthrylene-1,2-dione

Synthesis of π-extended tetracene derivative from **1**



文献
1) Synthesis, physical properties, and crystal structure of acetetracenylene-1,2-dione
T. Okamoto, T. Suzuki, S. Kojima, Y. Matsuo, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 739.
2) Benzopyrazine-fused tetracene derivatives: Thin-film formation at the crystalline mesophase for solution-processed hole transporting devices
S. Kojima, T. Okamoto, K. Miwa, H. Sato, J. Takeya, Y. Matsuo, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 437.

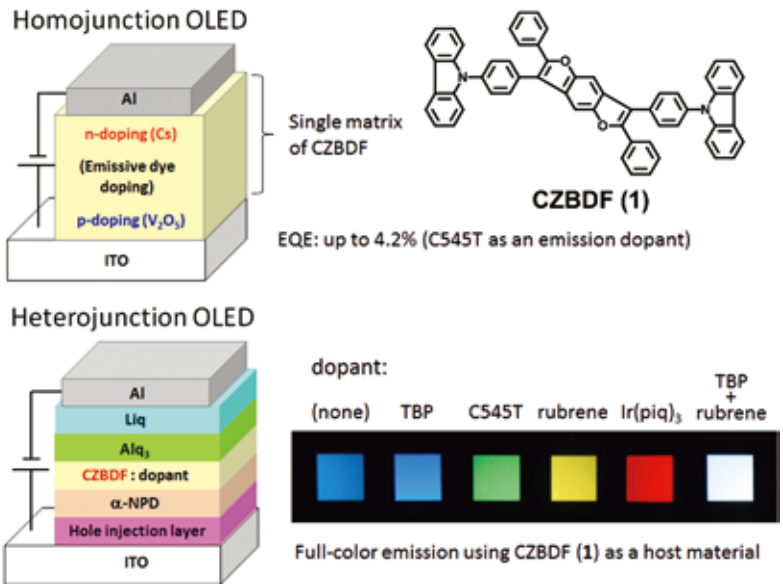
バランスの良い高正孔・電子移動度を有する両極性有機半導体

C2780 CZBDF (1) **200mg 48,900円**

有機EL素子は，次世代のディスプレイや照明用光源として注目されています。有機EL素子には通常，発光層とホール輸送層，電子輸送層などを含めた5層以上の造りになっており[1]，生産コストを下げる手段として素子の単純化が挙げられます。中村，辻らのグループは，ベンゾジフランを主骨格とする有機半導体CZBDF（**1**）の合成開発に成功しました[2]。**1**の特徴としては，(1) バランスの良い，高正孔・電子移動度をもつ両極性半導体（正孔：3.7 × 10^{-3} cm^2/Vs，電子：4.4 × 10^{-3} cm^2/Vs），(2) HOMO-LUMO差（3.3 eV）が十分大きいワイドギャップ材料，(3) 高いガラス転位温度（T_g = 162 ℃），(4) 発光ドーパント色素への効果的な電荷の閉じこめが可能なことが挙げられます。

両極性材料である**1**を用い，単純な素子構造を有するホモ接合型有機EL素子を真空蒸着法により作成することができます。すなわち，**1**を単一のホスト材料とし，陽極（ITO）近傍あるいは陰極（Al）近傍においては，それぞれV_2O_5（酸化剤）あるいはCs（還元剤）との共蒸着によるp型あるいはn型電荷注入を行います。電荷注入の行われていない中間層には，青色（TBP）や緑色蛍光色素（C545T），または赤色リン光色素（$Ir(piq)_3$）をそれぞれドープすることで，3原色発光が可能です。緑色蛍光色素（C545T）を用いた場合，4.2%の高い外部量子効率が得られることが分かりました[2]。

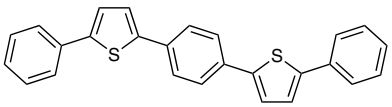
また，中村，辻らは**1**をホスト材料とするヘテロ接合型有機EL素子の例も報告しています。TBP，C545T，ルブレン，$Ir(piq)_3$をドーパントとするマルチカラーのEL素子の作成に成功し，さらにTBPとルブレンの2つのドーパントを用いることで，外部量子効率1.8%の白色EL素子を開発しています[3]。



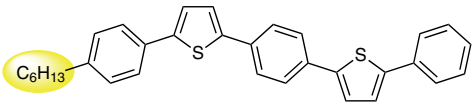
文献
1) Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices
Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
2) Bis(carbazolyl)benzodifuran: A high-mobility ambipolar material for homojunction organic light-emitting diode devices
H. Tsuji, C. Mitsui, Y. Sato, E. Nakamura, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3776.
3) Carbazolyl benzo[1,2-*b*:4,5-*b*']difuran: An ambipolar host material for full-color organic light-emitting diodes
C. Mitsui, H. Tsuji, Y. Sato, E. Nakamura, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1443.

溶解度を改良した有機半導体（チオフェン／フェニレン）コオリゴマー（TPCO）

H1448 4''-Hexyl-1,4-bis(4-phenyl-2-thienyl)benzene (purified by sublimation) (= AC5-Hx) (1) 50mg 19,000円



AC5



AC5-Hx (**1**)

有機エレクトロニクスは有機半導体を用いたエレクトロニクスであり，無機物に代わると期待される次世代の有機デバイスが次々に開発されています。有機材料を用いることで，その軽量性，加工柔軟性を活かすことができ，電子ペーパーやフレキシブル・ディスプレイなどの用途が期待されています。

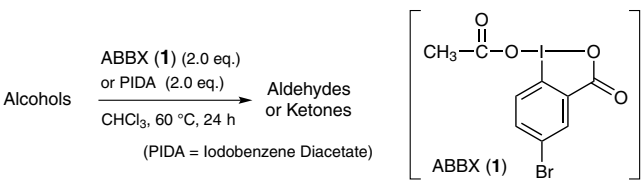
堀田らは，チオフェンとフェニレンを結合させた有機半導体（チオフェン／フェニレン）コオリゴマー（TPCO）を合成開発しています[1]。TPCOの中には，単結晶状態でアモルファスシリコンと同等かそれ以上のキャリア移動度を示すものもあり，熱的安定性や耐熱性に優れ，有機エレクトロニクス分野には重要な半導体化合物であると言えます。

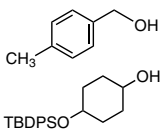
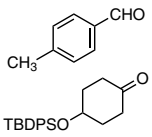
AC5-Hx（**1**）は，AC5と呼ばれるTPCO化合物の片側にヘキシル基が結合したモノアルキル置換構造を持ちます。堀田らは，**1**のTHFに対する溶解度（0.41 g/L）は，アルキル基を持たないAC5の10倍以上であることを報告しています。また，真空蒸着により作成した電界効果トランジスタ（FET）デバイス特性を検討したところ，**1**のキャリア移動度はμ = 5.9 × 10^{-3} cm^2/Vs（ボトムコンタクト型）およびμ = 2.4 × 10^{-2} cm^2/Vs（トップコンタクト型）であり，AC5よりもモノアルキル置換した**1**の方が，キャリア移動度は大きくなることが報告されています[2]。

文献
1) The thiophene/phenylene co-oligomers: Exotic molecular semiconductors integrating high-performance electronic and optical functionalities
S. Hotta, T. Yamao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1295.
2) Alkyl-monosubstituted thiophene/phenylene co-oligomers: Synthesis, thin film preparation, and transistor device characteristics
R. Hirase, M. Ishihara, T. Katagiri, Y. Tanaka, H. Yanagi, S. Hotta, *Org. Electron.* **2014**, *15*, 1481.

酸化反応に有用な高活性３価ヨウ素化合物 ABBX

A2678 1-Acetoxy-5-bromo-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-one (1) 1g 11,800円



Alcohols	Aldehydes or Ketones	Yield [Purity]
		ABBX : 90% [90%] PIDA : 32%
		ABBX : 74% [73%]

(TBDPSO = *t*-Butyldiphenylsilyloxy)

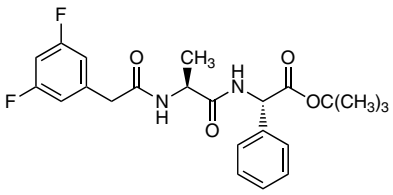
1-アセトキシ-5-ブロモ-1,2-ヨードキソール-3-(1*H*)-オン（ABBX, **1**）は，東郷らにより開発された活性の高い３価ヨウ素化合物です[1)]。**1** を用いる一級および二級アルコールの酸化反応では，対応するアルデヒドやケトンが高収率で得られます。さらに，副生する 5-ブロモ-2-ヨード安息香酸は，抽出後水層を酸性にすることにより容易に回収できます。なお，**1** は TCI メール 157 号 13 ページで紹介されている“スーパー DIB”（ANBX）に近い活性を持ち，かつ有機溶媒への溶解性を改善した化合物です[1,2)]。

実験例：4-メチルベンジルアルコールの酸化反応
4-メチルベンジルアルコール (1.0 mmol, 122.1 mg) のクロロホルム (4 mL) 溶液に ABBX (2.0 mmol, 767.7 mg) を加える。反応混合物を60 ℃で24時間撹拌する。反応終了後，重炭酸ナトリウム水溶液 (10 mL) に反応混合物を加えて，水層をクロロホルム (3 × 10 mL) で抽出する。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥して濾過し，濾液を減圧濃縮すると4-メチルベンズアルデヒド (108.0 mg, 収率90%) が90%の純度で得られる。水層に1M 塩酸 (15 mL) を加えて酸性 (pH約2) にして得られる不溶物を濾過すると2-ヨード-5-ブロモ安息香酸 (593 mg, 91%) が得られる。

文献
1) M. Iinuma, K. Moriyama, H. Togo, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 772.
2) 東郷秀雄 , TCI メール **2013**, number *157*, 13.（寄稿論文第 5 章 , p.13）

γ-セクレターゼ阻害剤 / γ-Secretase Inhibitor

D4257 DAPT (1) 25mg 30,000円



1

DAPT（**1**）はγ-セクレターゼの阻害剤で，脳のアミロイドβ-ペプチド（Amyloid β-peptide, Aβ）レベルを濃度依存的に減少させます[1]。また，**1** がNotchシグナルを間接的に攪乱することも報告されています[2]。

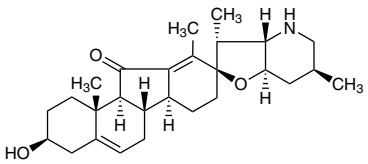
Notch経路は多様な発生過程や生理学的過程で機能し，動物界に高度に保存されています[3]。Notch応答の **1** による阻害が胚性幹細胞から誘導された胚様体の神経分化を促進し，この促進はSonic Hedgehogシグナリングに非依存的であることが報告されています[4]。

文献

1) H. F. Dovey *et al., J. Neurochem.* **2001**, *76*, 173.
2) J. Kanungo, Y.-L. Zheng, N. D. Amin, H. C. Pant, *J. Neurochem.* **2008**, *106*, 2236.
3) S. J. Bray, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2006**, *7*, 678.
4) T. Q. Crawford, H. Roelink, *Dev. Dyn.* **2007**, *236*, 886.

Sonic Hedgehog 阻害剤 / Sonic Hedgehog Inhibitor

J0009 Jervine (1) 10mg 35,000円



1

Hedgehog（Hh）タンパク質は細胞の増殖や生存，運命を制御し，脊椎動物のボディープランに重要な役割を果たします[1]。*Hh* 遺伝子の変異はNüsslein-VolhardとWieschausによって同定されました[2]。“Hedgehog”という名前はショウジョウバエの *Hh* 変異体の表皮が短く尖った表現型に由来しています[1]。*Hh* 遺伝子は3つのサブグループ，*Desert Hedgehog* (*Dhh*), *Indian Hedgehog* (*Ihh*), *Sonic Hedgehog* (*Shh*) が同定されています[3]。

Hhシグナルの制御はES細胞の膵ホルモン放出細胞への転換に必要です[4]。Shhシグナルの活性化はOct4との組み合わせにおいてマウス胚性繊維芽細胞や成体の線維芽細胞をiPS細胞へ再プログラミングします[5]。

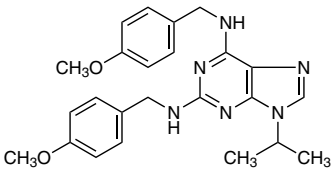
Jervine（**1**）はShhシグナル経路を阻害し，ニワトリ胚を **1** に曝露すると単眼症を引き起こすことが報告されています[6]。

文献

1) M. Varjosalo, J. Taipale, *Genes Dev.* **2008**, *22*, 2454.
2) C. Nüsslein-Volhard, E. Wieschaus, *Nature* **1980**, *287*, 795.
3) Y. Echelard, D. J. Epstein, B. St-Jacques, L. Shen, J. Mohler, J. A. McMahon, A. P. McMahon, *Cell* **1993**, *75*, 1417.
4) K. A. D'Amour, A. G. Bang, S. Eliazer, O. G. Kelly, A. D. Agulnick, N. G. Smart, M. A. Moorman, E. Kroon, M. K. Carpenter, E. E. Baetge, *Nat. Biotechnol.* **2006**, *24*, 1392.
5) J.-H. Moon, J. S. Heo, J. S. Kim, E. K. Jun, J. H. Lee, A. Kim, J. Kim, K. Y. Whang, Y.-K. Kang, S. Yeo, H.-J. Lim, D. W. Han, D.-W. Kim, S. Oh, B. S. Yoon, H. R. Schöler, S. You, *Cell Res.* **2011**, *21*, 1305.
6) M. K. Cooper, J. A. Porter, K. E. Young, P. A. Beachy, *Science* **1998**, *280*, 1603.

細胞分化研究用試薬

M2373 Myoseverin (1)　10mg 11,000円



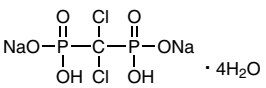
1

プリンの2,6,9-三置換誘導体の一つであるミオセベリン（**1**）は，微小管結合分子でチューブリンの重合を阻害します[1)]。**1**は多核筋管細胞の単核細胞への分裂を誘導します[1,2)]。誘導された細胞は親細胞である筋管細胞の特徴[2)]や処理後，多核筋管細胞へ戻る能力[3)]を保持していることが報告されています。

文献
1) G. R. Rosania, Y.-T. Chang, O. Perez, D. Sutherlin, H. Dong, D. J. Lockhart, P. G. Schultz, *Nat. Biotechnol.* **2000**, *18*, 304.
2) A. Duckmanton, A. Kumar, Y.-T. Chang, J. P. Brockes, *Chem. Biol.* **2005**, *12*, 1117.
3) O. D. Perez, Y.-T. Chang, G. Rosania, D. Sutherlin, P. G. Schultz, *Chem. Biol.* **2002**, *9*, 475.

骨再吸収阻害剤 / Bone Resorption Inhibitor

D4160 Disodium Clodronate Tetrahydrate (1)　1g 6,500円 5g 22,400円



1

ビスホスホネート（BPs）は*in vivo*および*in vitro*で骨の再吸収の非常に効果的な阻害剤です。クロドロン酸二ナトリウム四水和物（**1**）はBPsの一種で第一世代のBPsに分類されます[1,2)]。

BPsは骨再吸収阻害剤としてのみならず，抗腫瘍剤としても知られています[3)]。腫瘍関連マクロファージ（Tumour-associated macrophages, TAMs）は腫瘍細胞の生育，遊走，浸潤，転移，血管新生など，腫瘍の進行に関して多くの役割を担っています[3)]。BPsのTAMsに関する効果，すなわち，BPによって誘導されるマクロファージの枯渇ついての詳細な報告がなされてきました[3)]。このような研究において，マクロファージのターゲティングにはリポソームに包埋されたクロドロン酸が用いられるようになっています[4-7)]。

文献
1) R. Graham, G. Russell, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2006**, *1068*, 367.
2) K. Ohno, K. Mori, M. Orita, M. Takeuchi, *Curr. Medic. Chem.* **2011**, *18*, 220.
3) T. L. Rogers, I. Holen, *J. Trans. Med.* **2011**, *9*, 177.
4) S. M. Zeisberger, B. Odermatt, C. Marty, A. H. M. Zehnder-Fjällman, K. Ballmer-Hofer, R. A. Schwendener, *Br. J. Cancer* **2006**, *95*, 272.
5) S. Gazzaniga, A. I. Bravo, A. Guglielmotti, N. van Rooijen, F. Maschi, A. Vecchi, A. Mantovani, J. Mordoh, R. Wainstok, *J. Invest. Dermatol.* **2007**, *127*, 2031.
6) K. Hiraoka, M. Zenmyo, K, Watari, H. Iguchi, A. Fotovati, Y. N. Kimura, F. Hosoi, T. Shoda, K. Nagata, H. Osada, M. Ono, M. Kuwano, *Cancer Sci.* **2008**, *99*, 1595.
7) W. Zhang, X.-D. Zhu, H.-C. Sun, Y.-Q. Xiong, P.-Y. Zhuang, H.-X. Xu, L.-Q. Kong, L. Wang, W.-Z. Wu, Z.-Y. Tang, *Clin. Cancer Res.* **2010**, *16*, 3420.

試薬カタログ

最新版発行しました

TCI Fine Chemicals 2014-2015

試験研究用試薬 約23,000品目収録

- 構造式，CAS番号，MDL番号，物性値，SDBS番号，文献値，容器情報など製品情報を豊富に掲載
- GHSに基づく絵表示を掲載

ホームページでのご請求は▶▶▶ **TCIchemicals.com/ja/jp/catalog-tm/**

出展のご案内

ぜひお立ち寄りください

第33回日本糖質学会年会
2014年8月10日(日)～12日(火)　名古屋大学 豊田講堂

JASIS2014/併催:新技術説明会
2014年9月3日(水)～5日(金)　幕張メッセ国際展示場 小間番号:4B-003

第31回有機合成化学セミナー:九州山口支部主催
2014年9月17日(水)～19日(金)　福岡県福岡市休暇村志賀島

日本分析化学会第63年会
2014年9月17日(水)～19日(金)　広島大学 東広島キャンパス(広島県東広島市)

オンラインカタログ
構造式, 品名(和･英), 分子式, CAS番号, キーワード,
弊社製品コードからの検索が可能です。
www.TCIchemicals.com/ja/jp/

ご注文･カタログのご請求は
最寄りの弊社製品取扱店へ

お問い合わせは
○ご注文･カタログのご請求に関して
東京化成販売(株) Tel:03-3668-0489　Fax:03-3668-0520
大阪営業所　Tel:06-6228-1155　Fax:06-6228-1158
○製品に関して
学術部　Tel:03-5640-8857　Fax:03-5640-8868
E-mail: information@TCIchemicals.com

東京化成工業株式会社
〒103-0023　東京都中央区日本橋本町4-10-2　www.TCIchemicals.com/ja/jp/

本文に掲載した化学品は試薬であり、試験･研究用のみに使用するものです。化学知識のある専門家以外の方の使用はお避けください。
弊社は掲載した製品に関して発生した特許法上の諸問題をユーザーの方々に保証するものではありません。
掲載した製品およびその価格等は発行時のものです。諸事情によりやむを得ず変更を行う場合があります。
本誌の内容の一部または全部を無断で転載あるいは複製することはご遠慮ください。

Printed in Japan