

2006.1 number **129**

TCIメール



目次

寄稿論文 2

有機合成から現代の錬金術へ

千葉大学 工学部 共生応用化学科
教授 小倉 克之

製品紹介 15

結晶性フォトクロミック材料

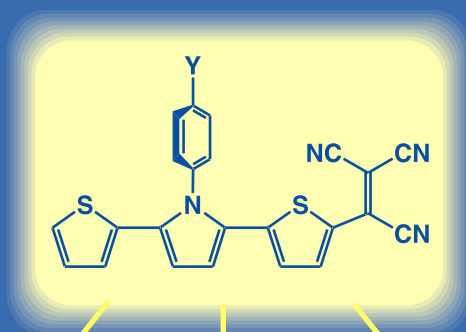
有用なベンザイン前駆体

ビリジン N-オキシド

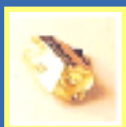
有用なハーフメタロセン触媒

ジオールの保護

植物内生のジャスモン酸とジャスモン酸メチルの定量



(a)



(b)



(c)

(a) Y=n-Pr (b) Y=F (c) Y=C₁₄H₂₉ / acetone

新年あけましておめでとうございます
本年も相変わらずご愛顧のほどお願い申し上げます



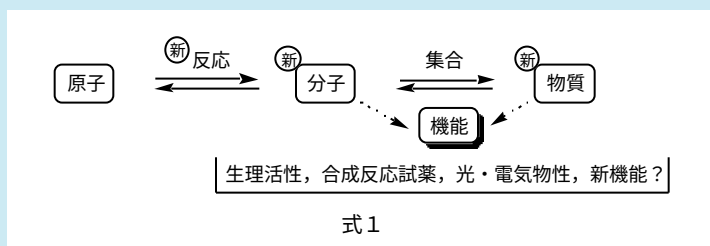
東京化成工業株式会社
TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

有機合成から現代の錬金術へ

千葉大学 工学部 共生応用化学科

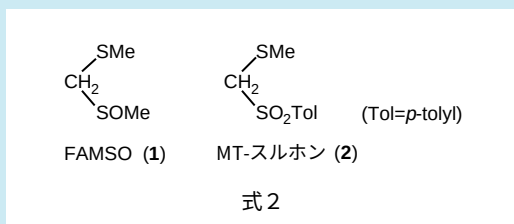
小倉 克之

有機合成は、「ある化合物の（効率的）合成経路を確立する」研究と「新しい合成反応を開拓する」研究に分けることができる。我々は後者の研究を中心に行ってきたが、これは役立つ合成法の開発ということもさることながら、新しい生理活性を有する新分子を生み出すことができ、またこれまでにない機能を創出できる可能性を秘めていることからでもある。常に“新しい”ということに着眼点を置きながら研究を行ってきた。



1. 有機合成試薬の開発

新しい合成反応試薬として、FAMSO (1) と MT-スルホン (2) などを世に送り出してきた。これらを利用する有機合成反応は多種多様で、そのいくつかは実用的に有用なものである。



1. 1. FAMSOの発見

「FAMSO」はメチル メチルチオメチル スルホキシド (1) で、別名のホルムアルデヒドジメチルジチオアセタール S-オキシド (Formaldehyde Dimethyl Dithioacetal S-Oxide) を略して呼んでいる。このFAMSOは入手容易な DMSO から新しい誘導体に導くという研究から生まれてきた。スルホキシドのα位塩素化に幾つかの試薬が報告されていたが、DMSO では多置換生成物が多く生成するので不向きであった。種々検討の結果、N-クロロコハク酸イミド (NCS) がDMSO のモノ塩素化に非常に優れた反応剤であることを見出した (式3)¹⁾。



しかし、この方法では比較的不安定な 3 を経由しなければならず、大量合成には不向きである。そこで、ホルムアルデヒドジメチルジチオアセタール (5) の酸化を考えた。意外にも、酢酸中等モル量の過酸化水素酸化で FAMSO は 78% の収率で得られた³⁾。FAMSO のスルフィド硫黄がスルフィニル基によって著しく酸化されにくくなったことで説明できる。この酸化法の開発によって、FAMSO が容易にかつ大量に合成でき、工業生産が可能になった。



MT-スルホン、FAMSOにつぐ新しいタイプの有機合成反応剤である。正式名はメチルチオメチル *p*-トリル スルホンである。1932年に、(*p*-トリルスルホニル)アセトンをメチルチオ化したのち脱アセチル化すると MT-スルホンが生成するという報告があったが⁴⁾、この反応では有機合成反応剤としての利用を考えた場合には問題が多い。そこで、われわれは入手容易なDMSOと *p*-トルエンスルフィン酸ナトリウムに着目し、これらを原料とし、かつ簡単な反応条件で進行する製造法を開発した。



3

1. 3. FAMSOとMT-スルホンを利用する有機合成

さて、FAMSO (1) やMT-スルホン (2) を利用する有機合成反応を図1⁶⁾および図2⁷⁾にまとめたが、それら種々の合成反応のうち、FAMSOではアルデヒド合成⁸⁾とフェニル酢酸合成⁹⁾を実用的という観点から特に挙げることができる。極めて簡単な反応条件で収率よく進行する。特に、フェニル酢酸合成を利用した反応のいくつかは工業的にも実施された。

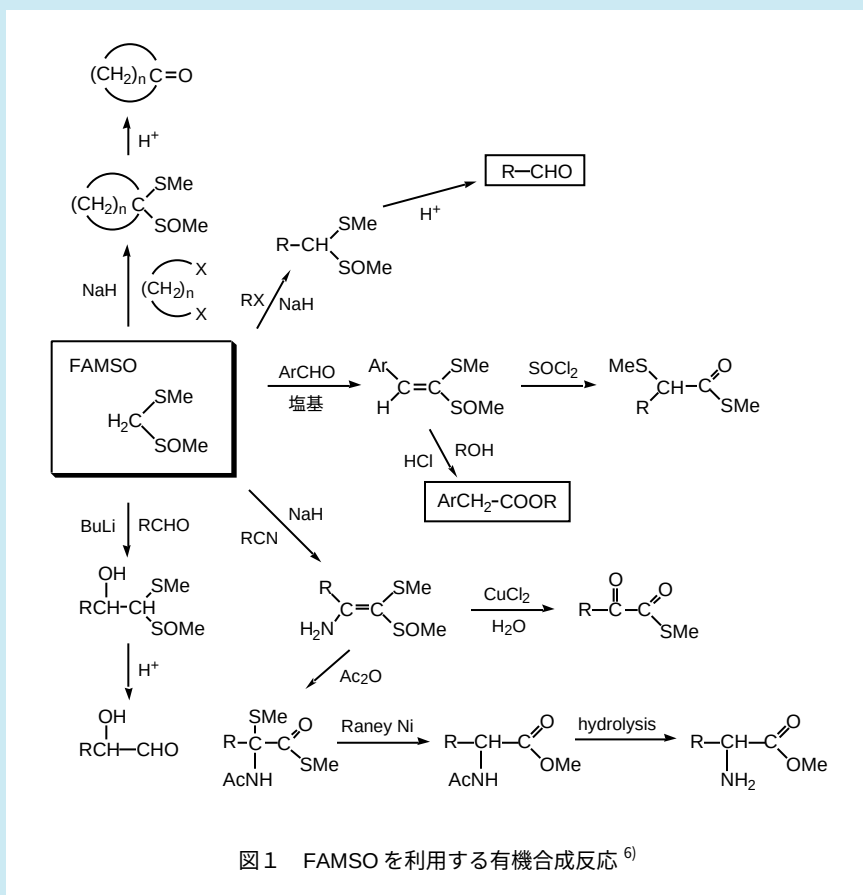


図1 FAMSOを利用する有機合成反応⁶⁾

また、MT-スルホンはケトン合成に大変有効な合成試薬である。MT-スルホンのモノアルキル化は、相関移動触媒 (例えば TOMAC) 下でハロゲン化アルキルと50%水酸化ナトリウム／トルエン系で攪拌することで効率よく達成できる。得られたモノアルキル化体は、ハロゲン化アルキルと水素化ナトリウムとの反応でジアルキル化体に導ける。MT-スルホンやモノアルキル化体は大変安定な化合物であるが、ジアルキル化体になると極めて不安定になり、容易に酸加水分解を受けてケトンを高収率で与える (式6)^{10,11)}。

ここで特筆したい点は、FAMSOやMT-スルホンから誘導される誘導体はそのほとんどが新規なものであることで、これらを利用して新しい化学分野が創出できることである。

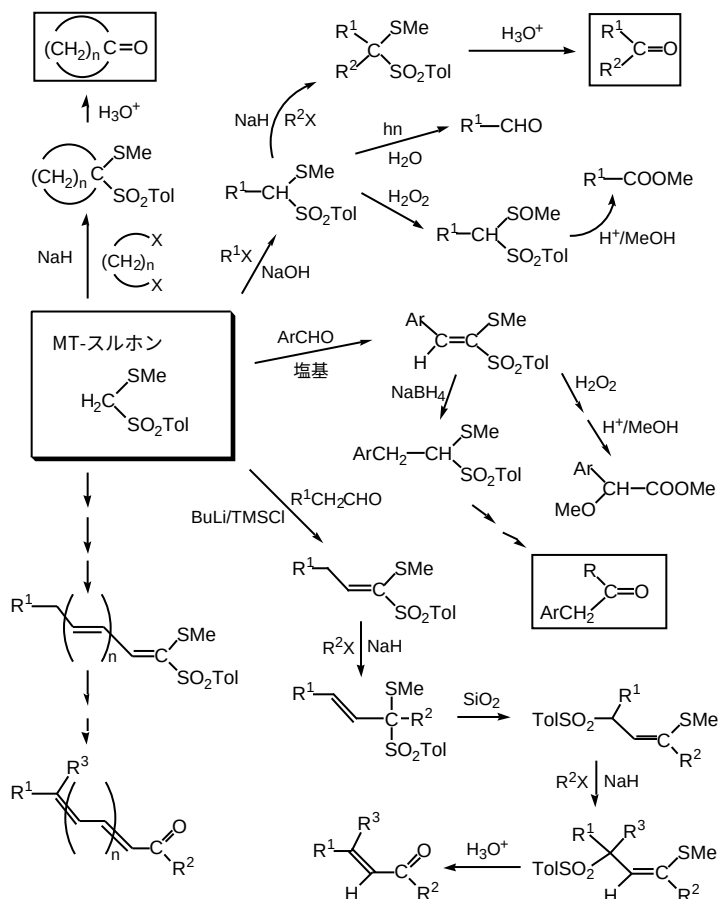
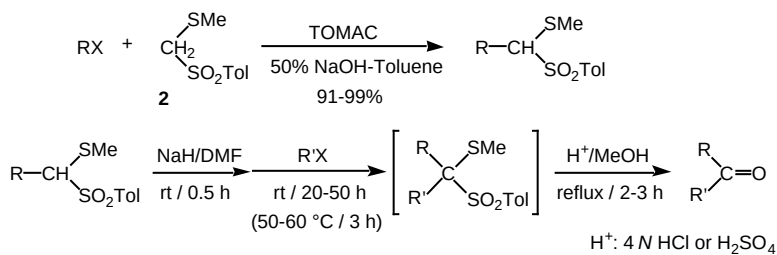


図2 MT-スルホンを利用する有機合成反応⁷⁾

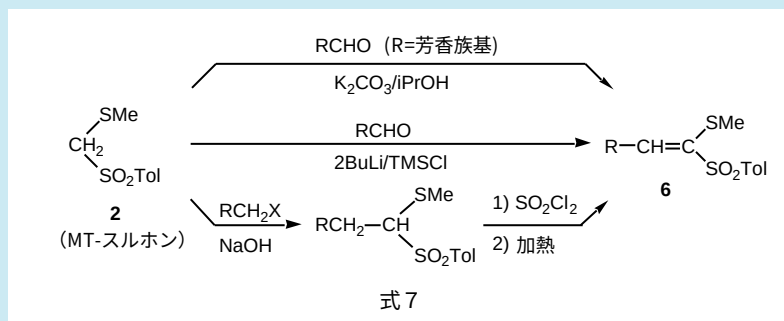


R	R'X	通し収率
PhCH ₂	Mel	96 %
	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Br	92 %
Me	PhCH ₂ Br	85 %
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅	Mel	90 %

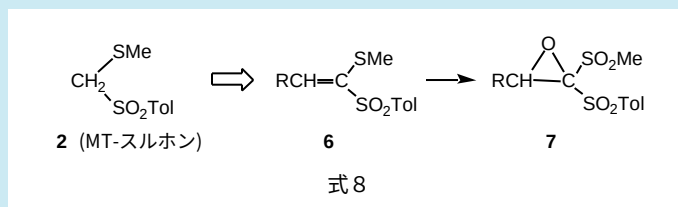
式6

2. ケテンジチオアセタール S,S-ジオキシドの化学と機能物質の創製

MT-スルホンから生み出された新しい官能基ケテン ジチオアセタール S,S-ジオキシドについて、ほとんど研究されていなかった。恐らく良い合成法がなかったためと思われる。種々のケテン ジチオアセタール S,S-ジオキシド類 (6) は、次式にまとめたように、MT-スルホンから容易に合成できる。

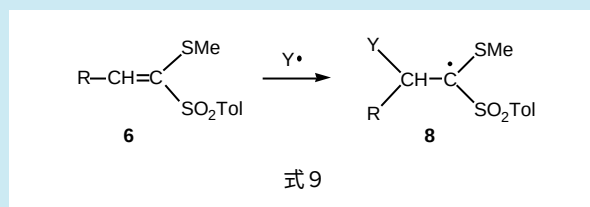


ここで、MT-スルホンから誘導されるケテン ジチオアセタール S,S-ジオキシド (6) を利用するいくつかの新しい合成反応を紹介する。この官能基に対するラジカル種の付加反応、この反応の応用としてのラジカル不斉誘起反応、さらには 6 から容易に誘導できるエポキシド (7) を利用する α -アミノ酸誘導体合成について述べる。

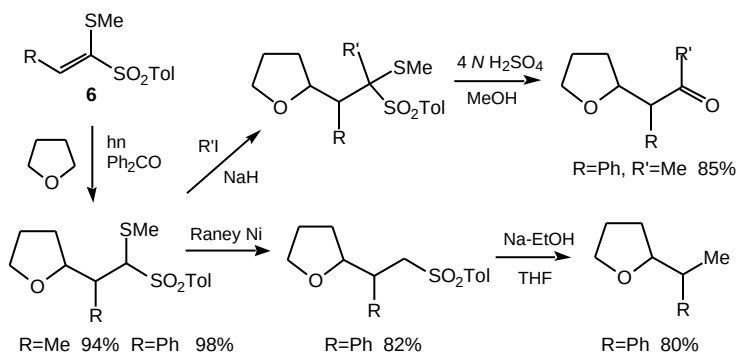


2. 1. ラジカル受容能と有機合成への利用

ここに誕生したケテンジチオアセタール S,S-ジオキシド官能基 (6) は誠に興味深い反応性を示す。その一つは、ラジカルに対する高い受容能である。これは、付加によって生成するラジカル (8) が電子供与性のメチルチオ基と電子求引性の p -トルエンスルホニル (TolSO_2) 基の相乗効果 (captodative 効果) で安定化されるためである¹²⁾。

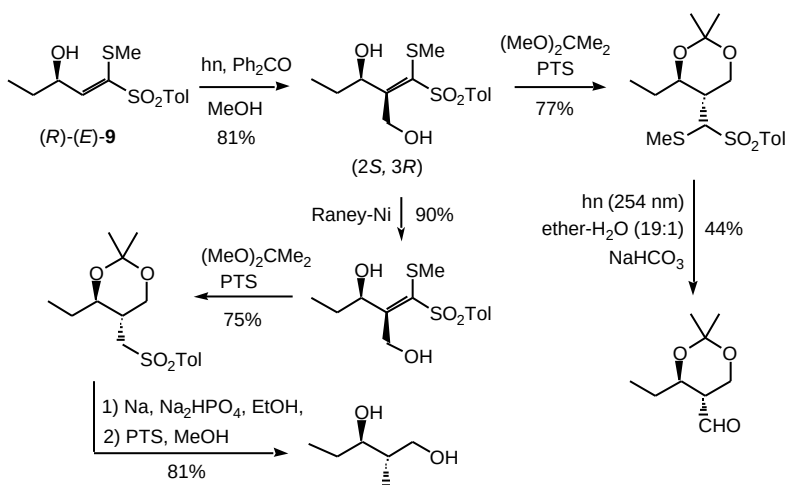


例えば、6をエーテルやアルコールに溶かし、ベンゾフェノン存在下で光照射すると付加体が得られる¹³⁾。THFを用いた例を式10に示すが、6とのラジカル付加反応は高収率で進行する。これは、励起三重項ベンゾフェノンがTHFの α 位水素を引き抜き、生じたラジカルが6に付加したものである。付加体は官能基変換でケトンなどに導くことができ、THFの α 位の官能基化が可能となった。



式10

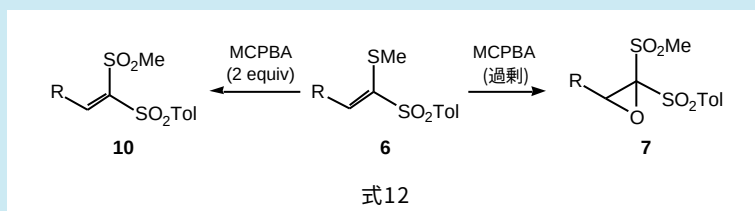
この反応を水酸基が置換したケテンジチオアセタール *S,S*-ジオキンド類 (9) に適用すると、ラジカル反応としては高い不斉誘導を伴って付加反応が起こる¹⁴⁾。これら水酸基が置換したケテンジチオアセタールは、リパーゼPSにより光学的にほぼ純粋なエナンチオマーを得ることができ、この不斉誘導反応を利用して光学活性化合物を合成できる^{15, 16)}。



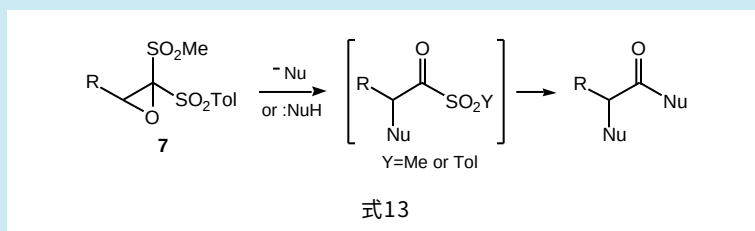
式11

2.2. ケテンジチオアセタール S,S,S',S' -テトラオキシドと機能性物質の開発

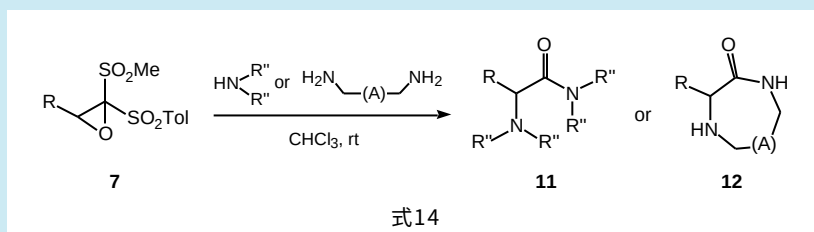
ケテンジチオアセタール S,S -ジオキシド (6) を2当量のメタクロロ過安息香酸 (MCPBA) で酸化すると、テトラオキシド体 (10) が生成する。過剰量の MCPBA を用いると、反応はさらに進行してエポキシド (7) となる。これは、テトラオキシド体 (10) の求電子性が強く、MCPBA の求核的酸化を受けるためである。



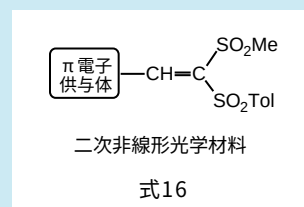
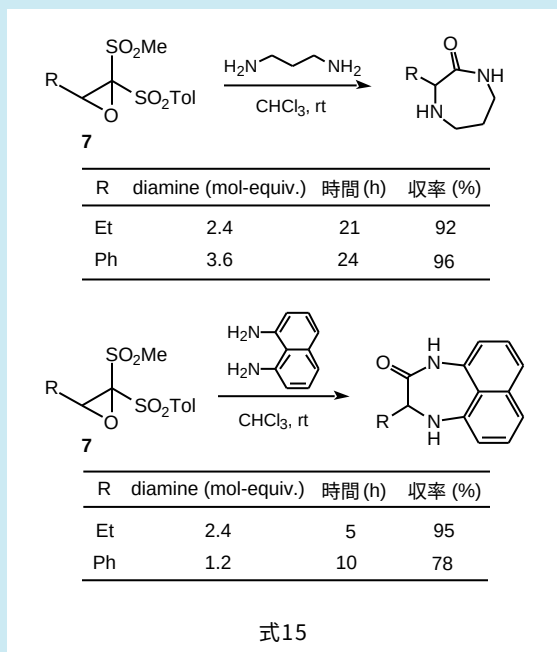
このエポキシドの反応は、各種求核反応剤と次のような反応を起こすと予想した。



実際に各種求核剤との反応を試みた結果、アミンと円滑に反応が進行し、 α -アミノ酸のアミド誘導体 (11) が得られることを見出した。1, ω -ジアミノアルカンを用いて室温で反応を行ったところ、環状生成物 (12) が高い収率で生成した¹⁷⁾。



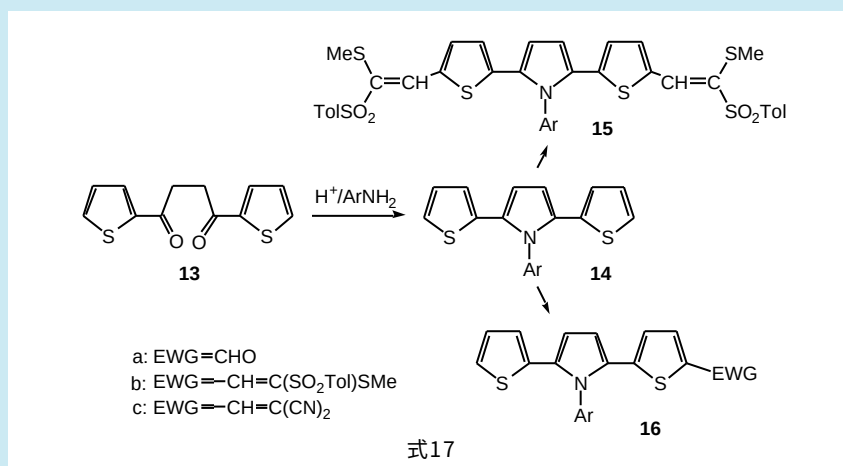
六員環はもちろんのこと、七員環や八員環生成物が収率良く生成することは興味深い。この一連の反応を用いると、各種の α -アミノ酸のアミド誘導体が穏和な条件で容易に得られることから、アミノ酸誘導体の新しい合成法として今後の発展が期待される。七員環の α -アミノアミド誘導体の合成例を式15に示す。



さて、前述のテトラオキシド体（10）は、強力な電子求引性基であるトリルスルホニル基が同一炭素に結合した二重結合であり、大きな電子受容能を示すことが期待される。そこで、π電子供与系との組合せによる機能材料の開発へ展開することを研究し、二次非線形光学材料の電子受容体としての有効性を立証した¹⁸⁾。

3. 新しいπ供与系の創製と機能材料開発

前項で述べたπ電子供与体として、テルチオフェンなどのオリゴチオフェンがよく用いられるが、このテルチオフェンをπ電子供与系として用いた機能材料は有機溶媒に溶けにくく、合成あるいは物性測定に支障を来すことが多い。そこで、テルチオフェンに代る新しいπ電子系（14）を分子設計した。1-アリール-2,5-ジ(チエニル)ピロールである¹⁹⁾。



中央のピロールのN上にアリール基を配置したのは、ピロールは一般に酸や酸化に弱いことが知られており、このアリール基導入によってこれらの性質が改善されることが期待される。さらに、このアリール基に種々の置換基の導入が可能であり、溶解性の向上はもとより、多彩な性質を付与できることが期待される。この π 電子系の両サイドにケテン ジチオアセタール S,S-ジオキシド部位を導入したところ、有機溶媒に易溶となったほか、優れた三次非線形成を示すことが明らかとなった²⁰⁾。

このような研究の途上、1-アリール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロールの末端置換基 (EWG) にホルミル基を導入した化合物 (16a) が強い蛍光発光を示すことを見出した。このものを有機EL素子の発光層ドーパ剤に用いることで、高効率、高輝度のEL発光を実現できた。とくに、EWG基がケテン ジチオアセタール S,S-ジオキシドの場合 (16b) には、黄色～橙黄色の発光 (～550 nm) で、高い最高輝度と電流効率を示した²¹⁾。さらに、2,2-ジシアノエチニル基をEWG基として利用すると、発光色を長波長化でき、かつ耐久性を向上できることがわかった。この素子を定電流 (10 mA) で駆動すると、輝度が初めは上昇し、その後はそれほど低下しないという特異な現象が見られた。これは、前述のEWG基がホルミル基やケテン ジチオアセタール S,S-ジオキシドでは輝度が急激に低下するのとは好対照で、EL素子の長寿命化に新たな指針となる。

4. 金属原子類似有機分子の創製

一般式 (17) で示される化合物群は、対応する1-アリール-2,5-ジ(2-チエニル)ピロールとテトラシアノエチレンとをDMF中で反応させることによって容易に得られる²²⁾。

この17は通常の有機溶媒に溶けるが、少し濃縮すると金属光沢結晶が容易に析出する。置換基Yの種類によって、金属光沢は金色であったり、ブロンズ色に近くなったりする。たとえば、メチル基やプロピル基、フッ素、塩素あるいは臭素原子では金色結晶が形成される。また、ブチル基以上の長鎖アルキル基ではブロンズ色結晶となる。置換基Yがそれ程大きくない場合に金色結晶が得られる。ここに得られた金色結晶は極めて安定で、空气中室温で5年以上放置しても変化は全く認められない。紫外光を照射してもビクともしない。代表的な結晶の写真を図3に示した。

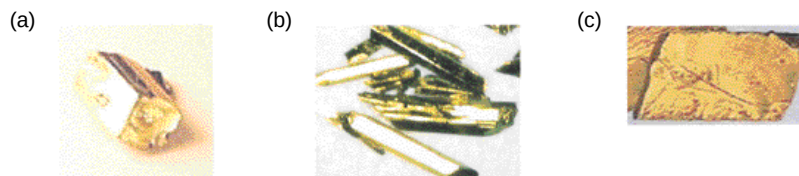
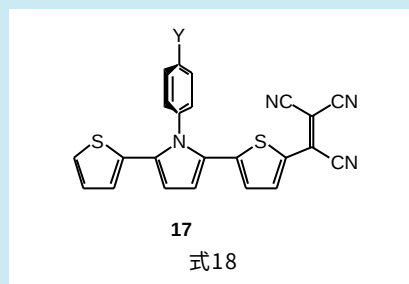


図3 代表的な結晶の写真 (a) 17 (Y=n-Pr), (b) 17 (Y=F), (c) 17 (Y=C₁₄H₂₉) / アセトン

これら金色結晶を与える化合物は、金と同様に真空蒸着が可能で、微結晶が配列した薄膜(図4)を与える。化合物(17)の固体反射-吸収スペクトル(図5)は、溶液での紫外可視光吸収スペクトル(THF中で λ_{max} 600-620 nm)とは異なり、近赤外領域に及ぶ吸収(反射)を示し、バンドギャップは1.4 eV以下となっている。興味深いことに可視光領域を見ると、500 nmより短波長側でさらに強い吸収(反射がない)領域が存在し、金属反射をともなって金色となる。これらからも結晶中で分子同士の π 電子系が強く相互作用できることが示唆される。

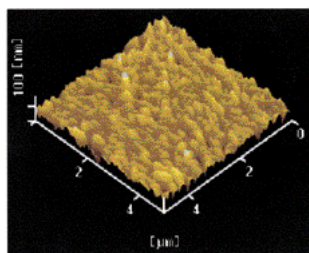


図4 17 (Y=F) の真空蒸着膜

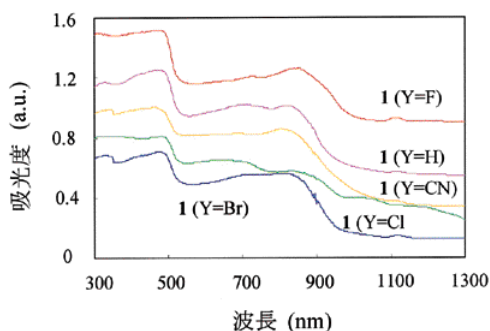


図5 代表的な金色結晶の固体拡散反射吸収スペクトル

結晶中での相互作用がどのようなもので、また何故金色になるのか。それらは、結晶中における分子の配列から理解できる。金色結晶の代表的な構造を図6に示したが、金色結晶ではいずれも層構造をしており、各層はほぼ完全な平面である。その平面内で数多くの点で相互作用が可能な構造となっており、p軌道が分子間で接近する。

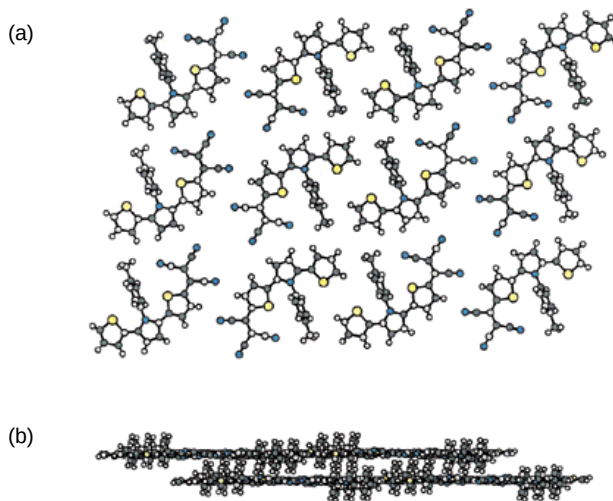
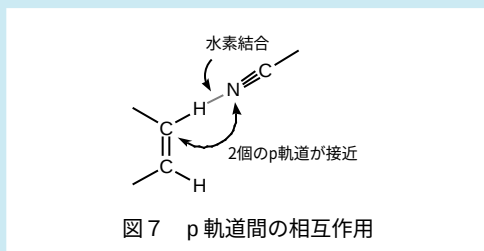
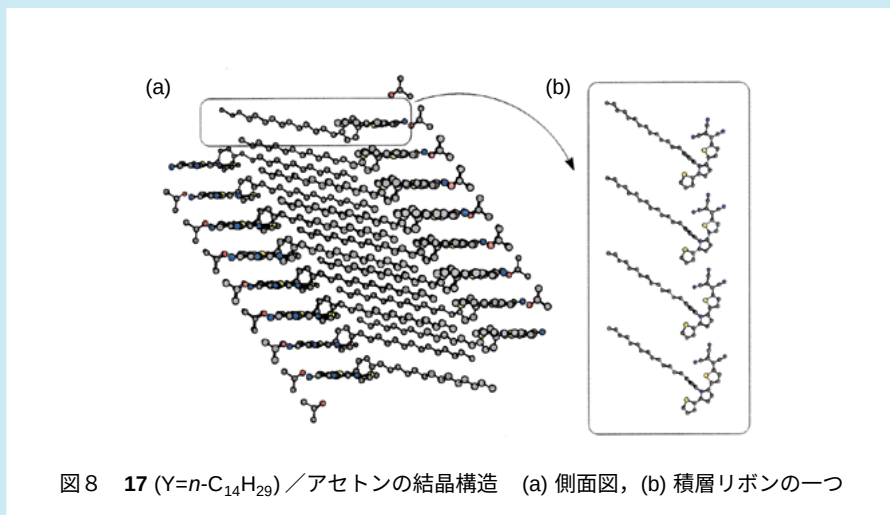


図6 17 (Y=Me) の金色結晶構造 (a) 平面図, (b) 側面図

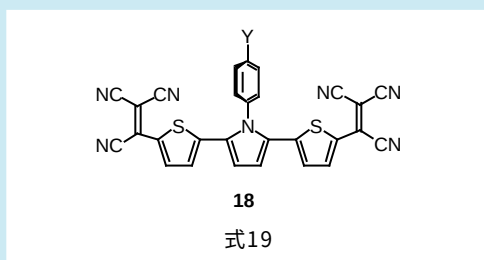
2 個の p 軌道が分子間相互作用の可能な位置に近づく駆動力は、シアノ基窒素とチオフェン環やピロール環の水素がいわゆる水素結合によるものと考えられる（図 7）。



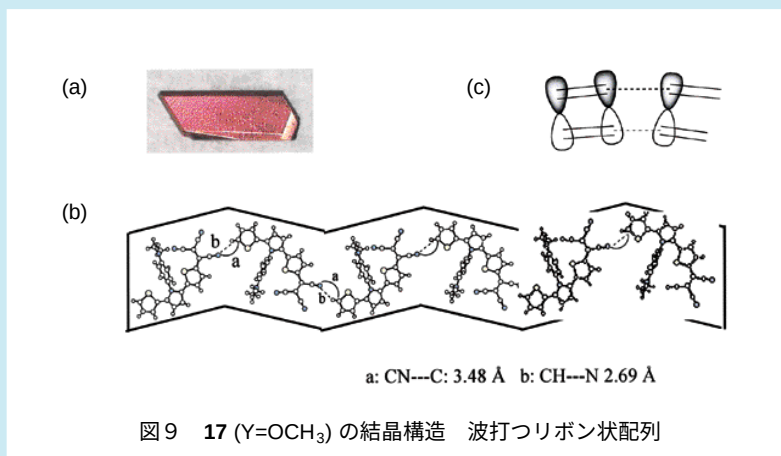
一方、ブロンズ色を呈する結晶構造の特徴は、図 7 に示す相互作用で分子が横方向に配列するが、その配列がリボンを形成していることである。金色結晶の平面層構造とは違い、多点の相互作用は存在しない。その一例を図 8 に示した。p-テトラデシル体のアセトン包接結晶の構造を示しているが、トリシアノエチニル基とチオフェン環とが分子間で相互作用してリボンを形成、そのリボンが積層して結晶となっている。したがって、金色結晶に比べると、ブロンズ結晶では分子間相互作用が弱いと言える²³⁾。



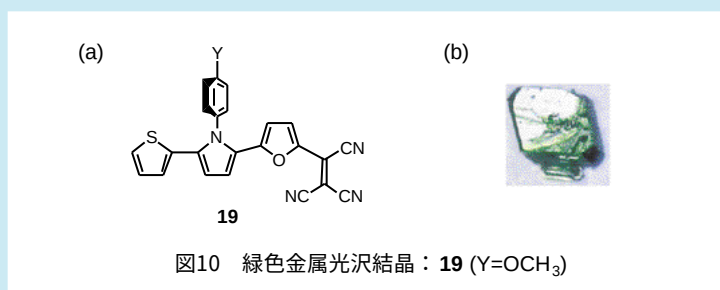
分子間相互作用がより多くなるように分子設計した化合物（18）は、予想通りに高融点で難溶性の金色光沢結晶を与える。Y が p-シアノ基では、低分子化合物としては極めて高い融点 394 °C を示したことは、特筆に価する。結晶構造からも分子間力の強さが確認できた²⁴⁾。



一般式 (17) の化合物で、Y がメトキシ基やメチルチオ基では橙色から赤紫色の金属光沢結晶が得られる (図9a)。赤紫色金属光沢を呈する結晶では、ブロンズ色結晶と同様に分子はリボン状に配列する (図9b) が、そのリボンは少し波打っており、p 軌道の分子間相互作用がさらに弱くなっている (図9c)²⁵⁾。



以上の事実により、 π 分子のp軌道の分子間相互作用が大きかつその相互作用が多点になると金色を、 π 分子がリボン状に配列して相互作用点が少なくなるとブロンズ色を、またその相互作用が小さくなると橙色や赤紫色を、その結晶が発現することが分かった。さらに、チオフェン環の一つをフラン環に替えた化合物 (19) では緑色金属光沢結晶が得られる (図10) ことも見出している。



このように、金属の金属光沢は金、銀、銅の三つの色であるが、有機化合物による金属色では金属反射を発現しながら、色をいろいろと変化させることができることが分かってきた。硫黄官能基を用いる有機合成の研究が発展を遂げ、この新しい金属色の有機化学が始まった。今後を期待しつつ、更に研究を展開している。

参考文献

- 1) G. Tsuchihashi, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, 44, 1726.
- 2) K. Ogura, G. Tsuchihashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1689.
- 3) K. Ogura, G. Tsuchihashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 2203.
- 4) D. T. Gibson, *J. Chem. Soc.* **1932**, 1819.
- 5) K. Ogura, N. Yahata, J. Watanabe, K. Takahashi, H. Iida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 3543.

- 6) "Encyclopedia of Reagent for Organic Synthesis", vol. 4, pp. 2584-2586 (Wiley, 1995).
- 7) "Encyclopedia of Reagent for Organic Synthesis", vol. 5, pp. 3589-3591 (Wiley, 1995).
- 8) K. Ogura, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 3151-3154.
- 9) K. Ogura and G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 13, 1383-1386; K. Ogura, Y. Ito and G. Tsuchihashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 2013.
- 10) K. Ogura, K. Ohtsuki, M. Nakamura, N. Yahata, K. Takahashi, H. Iida, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 2455.
- 11) K. Ogura, K. Ohtsuki, K. Takahashi, H. Iida, *Chem. Lett.* **1986**, 1597.
- 12) K. Ogura, N. Sumitani, A. Kayano, H. Iguchi, M. Fujita, *Chem. Lett.* **1992**, 1487.
- 13) K. Ogura, A. Yanagisawa, T. Fujino, K. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5387.
- 14) K. Ogura, A. Kayano, N. Sumitani, M. Akazome and M. Fujita, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 1106-1107.
- 15) A. Kayano, M. Akazome, M. Fujita, K. Ogura, *Tetrahedron* **1997**, 53, 12101.
- 16) K. Ogura, T. Arai, A. Kayano, M. Akazome, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1999**, 153-154, 391.
- 17) S. Matsumoto, M. Ishii, K. Kimura, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, 77, 1897.
- 18) Y. Sugiyama, Y. Suzuki, S. Mitamura, Y. Kawamoto, M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 3346.
- 19) K. Ogura, H. Yanai, M. Miokawa, M. Akazome, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 8887.
- 20) K. Ogura, M. Miokawa, M. Fujita, H. Ashidaka, A. Mito, *Nonlinear Optics* **1995**, 13, 253.
- 21) H. Yanai, D. Yoshizawa, S. Tanaka, T. Fukuda, M. Akazome, K. Ogura, *Chemistry Lett.* **2000**, 238.
- 22) K. Ogura, R. Zhao, H. Yanai, K. Maeda, R. Tozawa, S. Matsumoto, M. Akazome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 2359.
- 23) R. Zhao, S. Matsumoto, M. Akazome, K. Ogura, *Tetrahedron* **2002**, 58, 10233.
- 24) K. Ogura, R. Zhao, M. Jiang, M. Akazome, S. Matsumoto, K. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3595.
- 25) R. Zhao, M. Akazome, S. Matsumoto, K. Ogura, *Tetrahedron* **2002**, 58, 10225.

(Received Oct. 2005)

執筆者紹介

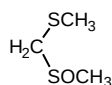
小倉 克之 (Katsuyuki Ogura) 千葉大学 工学部 共生応用化学学科 教授

〔ご経歴〕 1965年 京都大学工学部合成化学科卒業, 1970年 同大学院博士課程修了。工学博士。1970年4月(財)相模中央化学研究所研究員～主任研究員。1978年6月千葉大学工学部助教授, 1987年4月より現職。

1975年日本化学会進歩賞「硫黄の特性を活用した有機合成反応の開発」, 2003年日本化学会BCSJ 賞受賞。

〔ご専門〕 有機合成化学, 有機硫黄化学, 有機光化学, 分子認識化学, 機能材料科学

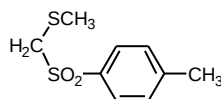
TCI 関連製品



FAMSO

Methyl Methylthiomethyl Sulfoxide

25 g 20,800円 5 g 7,050円 [M0805]



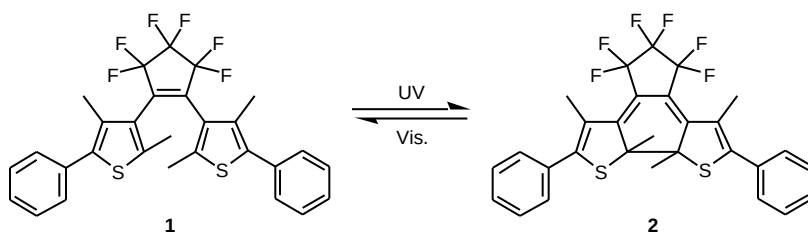
MT-sulfone

Methylthiomethyl *p*-Tolyl Sulfone

25 g 16,400円 [M0875]

結晶性フォトクロミック材料 / Crystalline Photochromic Material

B2629 1,2-Bis(2,4-dimethyl-5-phenyl-3-thienyl)-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene (**1**) 100mg 8,600円

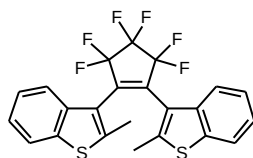


ジアリールエテン**1**は入江らにより見い出されたフォトクロミック化合物で、**1**の結晶にUVを照射することにより青色の閉環体**2**を形成します。この**2**に可視光を照射すると元の無色の開環体**1**に戻ります^{1a)}。その変化は迅速で、10ピコ秒以内で完結します。しかも、光閉環反応量子収率は限りなく1に近く、極めて効率的なフォトクロミック反応を示します^{1b)}。さらに、ジアリールエテン特有の熱安定性や繰り返し耐性を有しているため、光メモリー、光スイッチなどへの応用が期待されます^{1c)}。

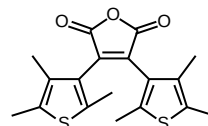
文献

- 1) Photochromism of single crystalline diarylethene
 - a) K. Shibata, K. Muto, S. Kobatake, M. Irie, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 209 (2002).
 - b) S. Kobatake, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 195 (2004).
 - c) M. Irie, K. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 985 (1998).

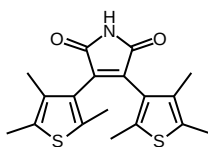
関連製品



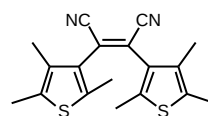
1,2-Bis[2-methylbenzo[*b*]thiophen-3-yl]-3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1-cyclopentene
100mg 8,600円 [B2287]



2,3-Bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)maleic Anhydride
100mg 20,800円 [B1534]



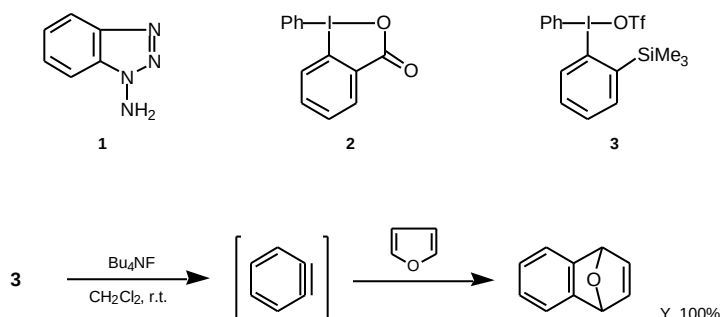
2,3-Bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)maleimide
100mg 24,100円 [B1535]



***cis*-1,2-Dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene**
5g 63,300円 1g 18,500円 [B1536]

有用なベンザイン前駆体 / Useful Benzyne Precursors

A1464	1-Aminobenzotriazole (1)	5g 61,200円	1g 17,900円
D2503	Diphenyliodonium-2-carboxylate Monohydrate (2)	5g 18,200円	
P1620	Phenyl[2-(trimethylsilyl)phenyl]iodonium Trifluoromethanesulfonate (3)	1g 19,500円	



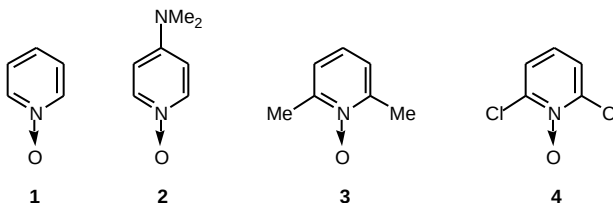
ベンザインは反応性に富み、極めて不安定な化学種ですが、その有用性から有機合成上、多方面で利用されており、種々の温和な発生法が報告されています。1-アミノベンゾトリアゾール **1** は四酢酸鉛の存在下、0 °C でもベンザインを発生し¹⁾、ジフェニルヨードニウム-2-カルボキシラート **2** はジエチルベンゼン還流下でベンザインを発生します²⁾。近年、北村らはフェニル[2-(トリメチルシリル)フェニル]ヨードニウム トリフレート **3** を用いる温和なベンザイン発生法を報告しています³⁾。それによれば、**3** をテトラブチルアンモニウムフルオリドで処理することにより、効率的にベンザインを発生させることができます。**3** はベンザインを生成させるために高温条件や強塩基処理を必要としない優れたベンザイン前駆体です。

文 献

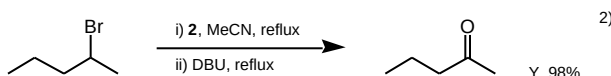
- 1) Generation of benzyne by using 1-aminobenzotriazole
 - a) S. E. Whitney, M. Winters, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, **55**, 929 (1990).
 - b) S. E. Whitney, B. Rickborn, *J. Org. Chem.*, **53**, 5595 (1988).
 - c) C. D. Campbell, C. W. Rees, *Proc. Chem. Soc.*, **1964**, 296.
 - d) C. D. Campbell, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. (C)*, **1969**, 742.
 - e) H. Kato, S. Nakazawa, T. Kiyosawa, K. Hirakawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 672.
 - f) S. Nakazawa, T. Kiyosawa, K. Hirakawa, H. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 621.
- 2) Generation of benzyne by using diphenyliodonium-2-carboxylate
 - a) L. F. Fieser, M. J. Haddadin, *Org. Synth.*, **46**, 107 (1966).
 - b) H. Kato, S. Nakazawa, T. Kiyosawa, K. Hirakawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 672.
 - c) D. Del Mazza, M. G. Reinecke, *J. Org. Chem.*, **53**, 5799 (1988).
 - d) R. A. Scherrer, H. R. Beatty, *J. Org. Chem.*, **45**, 2127 (1980).
- 3) Efficient and mild benzyne precursor
 - a) T. Kitamura, M. Yamane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 983.
 - b) T. Kitamura, M. Yamane, K. Inoue, M. Todaka, N. Fukatsu, Z. Meng, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11674 (1999).
 - c) K. Okuma, T. Yamamoto, T. Shirokawa, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8883 (1996).
 - d) T. Kitamura, M. Todaka, Y. Fujiwara, *Org. Synth.*, **78**, 104 (2002).

ピリジン *N*-オキシド / Pyridine *N*-Oxides

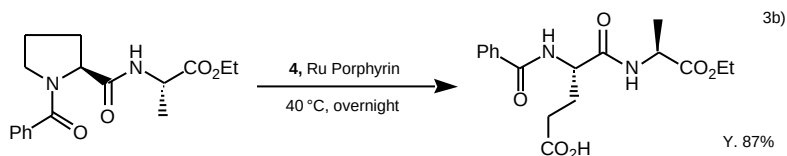
P0557	Pyridine <i>N</i> -Oxide (1)	500g	24,000円	25g	3,500円
D3220	4-(Dimethylamino)pyridine <i>N</i> -Oxide Hydrate (2)	1g	9,100円		
L0069	2,6-Dimethylpyridine <i>N</i> -Oxide (3)	25g	10,900円		
D3219	2,6-Dichloropyridine <i>N</i> -Oxide (4)	5g	10,100円		



ピリジン *N*-オキシド **1**は有用な酸化剤として用いられ、*n*-アルキルハライド、 α -ハロカルボン酸などから対応するアルデヒド、ケトンを簡便に得ることができます¹⁾。そして、より活性な4-(ジメチルアミノ)ピリジン *N*-オキシド **2**は*n*-アルキルハライドのみならず、第2級アルキルハライドも効率的に酸化することができます²⁾。



2,6-二置換ピリジン *N*-オキシド **3**, **4**はRu-ポルフィリン錯体触媒と組み合わせ、アルカン、芳香環、オレフィンなどの酸化反応に用いられています^{3a)}。この反応は、酵素シトクロムP450に類似した酸化反応として注目され、多方面で利用されています。近年、**4**とRu-ポルフィリン錯体触媒を用いることにより、*N*-アシル環状アミンのC-N結合を高選択的に酸化開裂できることが見い出され、プロリン残基から1段階でグルタミン酸残基を得る方法が報告されています^{3b)}。



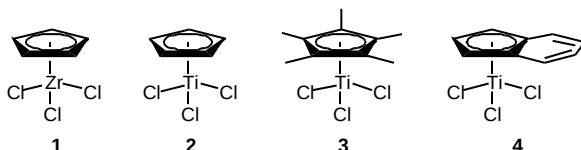
また、**2**は椎名らにより DMAP より効果的な塩基として2-メチル-6-ニトロ安息香酸無水物法によるラクトン化に用いられています⁴⁾。

文 献

- 1) The oxidative decarboxylation of α -halo acids by pyridine *N*-oxide
 - a) T. Cohen, I. H. Song, *J. Org. Chem.*, **31**, 3058 (1966).
 - b) J. C. Stowell, *J. Org. Chem.*, **35**, 244 (1970).
- 2) 4-Dimethylaminopyridine *N*-oxide as an efficient oxidizing agent for alkyl halides
 - a) S. Mukaiyama, J. Inanaga, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 2221 (1981).
- 3) Unique oxidation reaction of amides with pyridine-*N*-oxide catalyzed by Ru-porphyrin
 - a) 樋口恒彦, 有機合成化学協会誌, **53**, 633 (1995).
 - b) R. Ito, N. Umezawa, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 834 (2005).
- 4) The synthesis of carboxylic esters and lactones
 - a) I. Shiina, M. Kubota, H. Oshiumi, M. Hashizume, *J. Org. Chem.*, **69**, 1822 (2004).
 - b) 椎名 勇, 有機合成化学協会誌, **63**, 2 (2005).

有用なハーフメタロセン触媒 / Half Metallocene Catalysts

C1995	Cyclopentadienylzirconium(IV) Trichloride (1)	5g 24,900円	1g 7,250円
C1994	Cyclopentadienyltitanium(IV) Trichloride (2)	5g 19,500円	1g 6,450円
P1651	(Pentamethylcyclopentadienyl)titanium(IV) Trichloride (3)	1g 10,000円	
I 0646	(Indenyl)titanium(IV) Trichloride (4)	1g 9,000円	



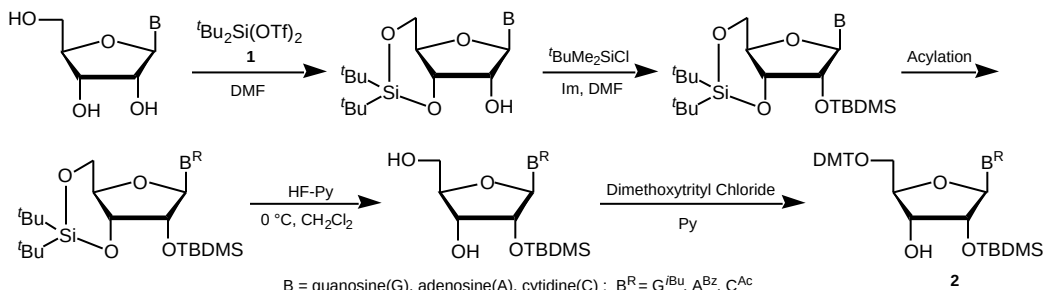
ハーフメタロセン1~4はメチルアルミノキサンと組み合わせ、高活性なオレフィン重合触媒として用いられています^{1,2)}。ことにジルコニウム化合物1はエチレン重合において、Kaminsky触媒より高活性を示すことが報告されています^{1a)}。2はスチレン重合に用いるとシンジオタクチックポリスチレン(SPS)を生成します^{2a)}。2のペンタメチル体3を用いると分子量分布の狭いSPSが得られ^{2b)}、インデニル体4では温度などの重合条件に影響されることなく高収率でSPSが得られます^{2c)}。また、2, 3, 4を塩化マグネシウムに担持させ、トリイソブチルアルミニウムを助触媒としてプロピレン重合に用いると高度にアイソタクチック配列したポリプロピレンが得られます^{1b)}。

文 献

- Olefine polymerization by metallocene catalysts
 - J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **28**, 15 (1990).
 - K. Soga, Y. Suzuki, T. Uozumi, E. Kaji, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **35**, 291 (1997).
- Stereospecific polymerization of styrene
 - N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, **19**, 2464 (1986).
 - N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
 - T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 5822 (1993).

ジオールの保護 / Protection of Diols

D3135 Di-*tert*-butylsilyl Bis(trifluoromethanesulfonate) (1)
5g 15,900円 1g 5,950円



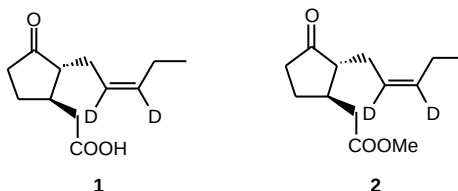
1はジオールの保護に有用な試薬です。1はジオールと反応して高収率で環状ジ-*tert*-ブチルシリレン誘導体を与え、そしてこの誘導体は温和な条件下で容易に除去することができます^{1a)}。この保護・脱保護法を利用したホスホアミダイトRNA合成のための前駆体2の合成法が報告されています^{1b)}。

文 献

- Reagent for the protection of diols
 - E. J. Corey, P. B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4871 (1982).
 - V. Serebryany, L. Beigelman, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1983 (2002).
 - 古澤清孝, 物質工学工業技術研究所報告, **2**, 337 (1994).

植物内生のジャスモン酸とジャスモン酸メチルの定量 / Internal Standards for Qualitative Analysis of Endogenous Jasmonic Acid and Methyl Jasmonate in Plants

- J0005** (±)-Jasmonic Acid-9,10- d_2 (200 µg/ml in Acetonitrile) (1) 1ml 48,000円
(ca. 90atom%, containing ca. 5% of (±)-7-*epi*-jasmonic acid-9,10- d_2)
- M1700** Methyl (±)-Jasmonate-9,10- d_2 (200 µg/ml in Acetonitrile) (2)
(ca. 90atom%, containing ca. 5% of methyl (±)-7-*epi*-jasmonate-9,10- d_2) 1ml 48,000円



天然ジャスモン酸類は、オーキシン、ジベレリン、サイトカイニン、アブシジン酸、エチレン、ブラシノステロイドと共に現在知られている7種の植物ホルモンの一つに数えられています。その代表的な化合物であるジャスモン酸およびジャスモン酸メチルは、植物界に広く存在し、生長抑制、老化促進、気孔閉鎖、葯の開裂、不定根形成、ジャガイモの塊茎形成など実に多岐に渡る植物生長調節作用を示します。また、最近では、アルカロイドやテルペノイドなど、植物の二次代謝物の生産を著しく促進することや、様々な環境ストレスに応答する植物の防御反応の重要なシグナル物質の一つであることが明らかにされています。さらに、揮発拡散性の高いこれらの化合物は、植物-植物、植物-昆虫、あるいは昆虫-昆虫間相互コミュニケーションの化学媒体として重要な役割を果たしている事も明らかになります。この様に、ジャスモン酸類は、現在、様々な分野で研究者の注目を集めており、遺伝子およびタンパク質レベルでの研究も活発に進められています。

重水素標識ジャスモン酸 **1** と重水素標識ジャスモン酸メチル **2** は、これらの研究でジャスモン酸やジャスモン酸メチルの植物内生量を定量分析する際に有用な標準物質となります。ジャスモン酸やジャスモン酸メチルは比較的揮発性が高いため、植物材料からの抽出・精製過程で揮発し、回収率が極端に低くなる可能性があります。植物材料の抽出液に内部標準として一定量の **1** あるいは **2** を加え、精製を開始します。精製後、GC/MS-SIM¹⁾ や LC/MS/MS-MRM²⁾ 分析において内部標準物質に対応するイオンと内生のジャスモン酸類に対応するイオンの強度を比較することで確度の高い高精度の定量が実現できます。

文 献

- 1) Quantitative analysis of jasmonic acid and methyl jasmonate by GC/MS-SIM
 - a) H. Nojiri, H. Yamane, H. Seto, I. Yamaguchi, N. Murofushi, T. Yoshihara, H. Shibaoka, *Plant Cell Physiol.*, **33**, 1225 (1992).
 - b) S. Seo, M. Okamoto, H. Seto, K. Ishizuka, H. Sano, Y. Ohashi, *Science*, **270**, 1988 (1995).
 - c) S. Seo, H. Seto, H. Yamakawa, Y. Ohashi, *Mol. Plant-Microbe Interact.*, **14**, 261 (2001).
 - d) S. Kondo, A. Tomiyama, H. Seto, J. Amer. Soc. Hort. Sci., **125**, 282 (2000).
- 2) Quantitative analysis of jasmonic acid and methyl jasmonate by LC/MS/MS-MRM
 - K. Kiribuchi, Y. Jikumaru, H. Kaku, E. Minami, M. Hasegawa, O. Kodama, H. Seto, K. Okada, H. Nojiri, H. Yamane, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **69**, 1042 (2005).

関連製品

J0004	(±)-Jasmonic Acid	5g	47,000円	1g	13,700円
M1068	Methyl Jasmonate	25g	20,100円	5g	7,750円
D3225	(±)-Dihydrojasmonic Acid	5g	50,300円	1g	14,700円
D1431	Methyl Dihydrojasmonate	25ml	5,650円	10ml	2,850円

弊社が蓄積してきた豊富な化学物質情報をぜひご利用ください



のMSDSをWeb上で

18,000品目

大公開!

ユーザー登録不要

方法は
2とおり

1 製品コードでクイックサーチ

www.tokyokasei.co.jp/msds/

弊社製品コードをご存知の場合はこちらが便利です。



2 オンラインカタログから

www.tokyokasei.co.jp/catalog/

弊社製品コードをご存知ない場合でも、オンラインカタログで検索し、製品情報画面から閲覧いただくことができます。



受託製造サービス

◆ 専任合成チームにより迅速な対応が可能に!

カスタム合成

スケールアップ

- ・少量試作合成～トン単位まで可能
- ・継続生産にも対応

秘密保持契約
にも対応します

おもな受託分野

- 有機中間体 ○機能性材料 ○電子・情報材料 ○医薬品中間体・治験原薬 <GMP対応>
 - 化粧品原料 ○糖鎖 **New** ○化合物ライブラリー
- 少量、多検体の化合物合成を条件検討から、ライブラリー化まで一貫してお受けします。
((株)ケムジェネシス<化合物ライブラリーメーカー>に委託しています。)

まずは、お気軽にご相談ください。 TEL 03-5651-5171 E-mail finechemicals@tokyokasei.co.jp

化成品部 FAX 03-5640-8021 <http://www.tokyokasei.co.jp/jutaku/>

オンラインカタログ

産業技術 総合研究所のデータベース公開プロジェクト"RIODB"のスペクトルデータベース(SDBS)へリンクしているため、検索した製品のスペクトルデータをご覧いただけます。
<http://www.tokyokasei.co.jp/catalog/>

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 03-3241-0573 FAX 03-3246-2094
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@tokyokasei.co.jp



東京化成工業株式会社

TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町4-10-2 <http://www.tokyokasei.co.jp/>

本文に掲載した化学薬品は試薬であり、試験・研究用のみに使用するものです。化学的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なう場合があります。