

TCIメール

2016.1 **168**



目次

2 寄稿論文

- Chemistry—A Structurally Based Science:
My Journey from the Beauty in Fullerene Chemistry
to Supramolecular Material Chemistry

Department of Chemistry, Tamkang University, Taiwan
Hsiu-Fu Hsu

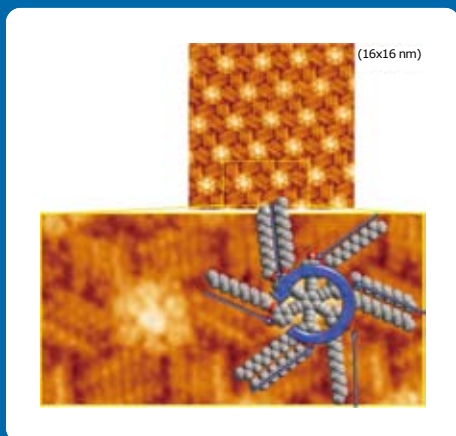
12 化学よもやま話 身近な元素の話

- 典型元素の新たな同素体

佐藤 健太郎

16 製品紹介

- ペロブスカイト太陽電池研究用試薬
高純度ハロゲン化鉛
- エステル合成用アルキル化試薬
- 安定で取り扱いの容易なフッ素化剤 原試薬
- フルギド系フォトクロミック材料 アベルクロム670
- クルクミンの抗腫瘍活性を向上させた新しい類縁体
- キナーゼ阻害剤



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

Chemistry—A Structurally Based Science: My Journey from the Beauty in Fullerene Chemistry to Supramolecular Material Chemistry

Hsiu-Fu Hsu

Department of Chemistry, Tamkang University, Taiwan

‘Chemistry is an art.’ As a college student, I could not really apprehend how chemistry is an art as told by a physical chemistry professor. As a research assistant at National Tsin-Hua University, fascinated by the colorful nature of organometallic compounds, I was involved in metal cluster organometallic chemistry and then I found that the beauty of the molecular structures of metal cluster compounds impressed me more. ‘Chemistry is an art’ has then seeded in my early career of research. As chemistry being recognized as a structurally based science, designs of molecular structures have always attracted me initially to get through the resulting beautiful science behind these beautiful molecules.

With the pleasant encounter of metal cluster chemistry, I then started my PhD journey to deeply appreciate metal cluster chemistry from Prof. John R. Shapley, one of the most well-known metal cluster chemists, at University of Illinois at Urbana-Champaign. John offered many projects to choose from and metal cluster fullerene chemistry stood out in my mind. To me the project was so attractive due to the following reasons. First of all, little was known then about fullerene organometallic chemistry, not to mention fullerene metal cluster chemistry. Exploring new scientific territory has always been an important attribute for scientists. Secondly, the project’s high potential in catalysis applications is promising. Thirdly, the difficulty to achieve the project is challenging since it was yet succeeded though some former group members and many other groups worldwide had tried. The last and most important reason behind the pick was the beauty of the molecular structures.¹ In sum, the great challenge and the beauty of the project caught my strong attention and drive me through all the bad and good times in my PhD career.

The reasons behind my pick had helped me going through the tough times for my first three PhD years, full of frustrations. It turned out the three years was not a waste but had improved my experimental skill and perseverance toward chemistry research. The key to the successful identification of the first triple dihapto bonding mode of a hexagon of C₆₀ to a Ru₃ cluster unit, Ru₃(CO)₉(μ₃-η², η², η²-C₆₀),² was later found to be the realization of the very low yield and difficulty of identification on thin layer chromatography of the product. Previous to this publication, C₆₀ was suggested to be aromatic and the suggestion led to many attempts trying to achieve the coordination of C₆₀ through a C₆ ring to a single metal center. However, later, C₆₀ was realized to react primarily as an electron-deficient alkene and sometimes as a diene. The C=C π bonds were recognized to be more localized than delocalized through the cage. However, the triple dihapto coordination mode of a hexagon in C₆₀ could not be achieved until my publication in 1996 (Figure 1). A Ru₃(CO)₉ unit was successfully face-capped onto the arene-like C₆₀ cage. The significance of the new finding was highlighted by Chemical & Engineering News (C&EN) of American Chemical Society in the same year. A couple years later, the results were included in books including some major inorganic and organometallic chemistry textbooks. In 2010, Wikipedia presented the result under the topic of fullerene ligand.

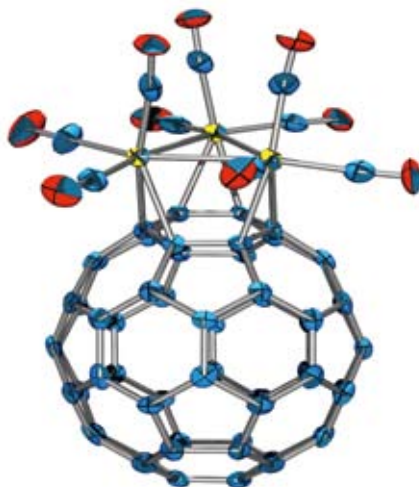


Figure 1. The first C_6 ring coordinated C_{60} complex: the single crystal molecular structure of $Ru_3(CO)_9C_{60}$. Red, O; blue: C; yellow, Ru.

With the success and understanding of the attributes of fullerene metal cluster compounds, other related compounds were synthesized and investigated. Phosphines were incorporated onto the ruthenium cluster in Ru_3C_{60} for improving the solubility and tuning the steric/electronic properties. The CO ligands were found to exhibit site exchange behaviors in the C_{60} and C_{70} derivatives.³ The Ru_3 unit was also used to cap the hexagon closest to the pole of C_{70} (Figure 2).⁴ Moreover, the structure of one of the isomers of two Ru_3 units capping two hexagons in one C_{70} cage was determined. Larger metal clusters were also successfully capped onto C_{60} with the help of phosphine incorporation to improve solubility for characterization.⁵ These results initiated the fullerene metal cluster chemistry and thereafter more than a hundred publications on this subject by other groups have been reported.

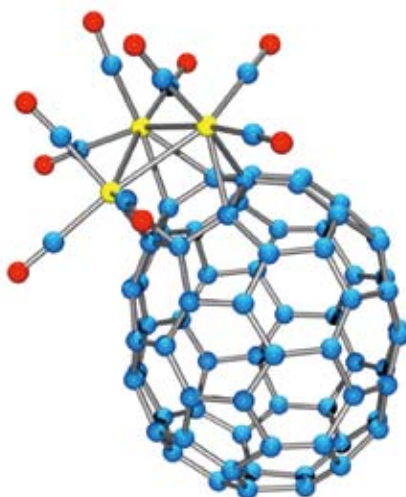
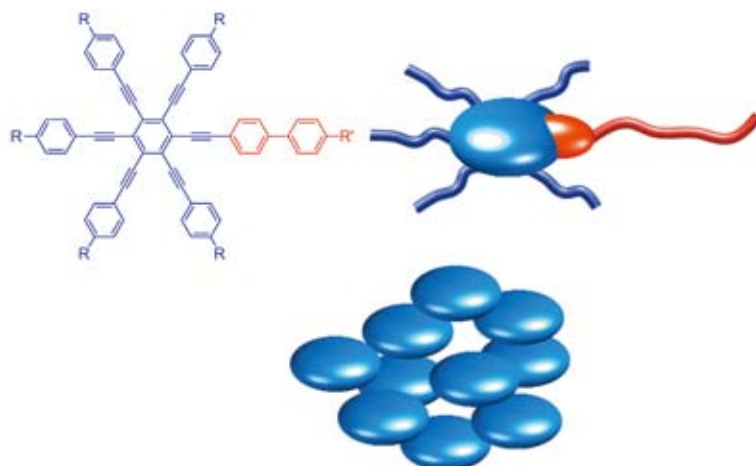


Figure 2. The first C_6 -face-capped C_{70} complex: the single crystal molecular structure of $Ru_3(CO)_9C_{70}$. Red, O; blue: C; yellow, Ru.

After my PhD journey cruising through fullerene chemistry, I then joined Prof. Timothy M. Swager's group at Massachusetts Institute of Technology to study liquid crystalline materials. For me, the beauty of the optical textures of liquid crystals (LCs) was irresistible. Moreover, the supramolecular correlations of LCs were beyond my imagination after focusing the molecular structures. Tim is always full of energy on research and his research ideas then were just great to be highly appreciated by me. Against conventional wisdom on liquid crystalline compounds with rod-like or disc-like chemical structures, Tim's group discovered spherical tris-bidentate octahedral metal complexes exhibiting a propeller-like molecular geometry could pack into columns to lead to liquid crystallinity. The tris-bidentate nature provides two possible chiral senses (Δ and Λ). Excitingly, I was involved in the study of utilizing fluxionality of some octahedral coordination complexes to achieve cooperative chirality in liquid crystalline state induced by the incorporated peripheral chiral alkyl chains.⁶ The beauty of this project lies not only on the molecular structure but also the propeller columnar stacking and cooperative chiral induction.

After being an independent researcher at Tamkang University, most of my research work has been focusing on designing new liquid crystalline materials, investigating their supramolecular structure, and their potential applications. As aforementioned, compounds exhibiting liquid crystalline properties were with mainly rod-like or disc-like molecular structures. To start my own research, rod-like and disc-like molecules were designed for investigations on tuning their liquid crystalline properties for practical applications in display technologies. For rod-like compounds, symmetry breaking and rotational bulk of rigid core were utilized to enhance liquid crystallinity. The rotational bulk was realized by the rotational freedom of C–C single bonds in rigid molecular rods with naphthalene unit.

Disc-like compounds were also investigated towards applications of optical compensating films in liquid crystal displays (LCDs) and one dimensional optoelectronic conduction.⁷ Materials showing the discotic nematic phase, the least ordered discotic phase to show a bit more ordered intermolecular packing than that of randomly packed liquids, were designed and working temperatures were tuned for practical applications through molecular design. Extrusion from disc periphery⁸ (Figure 3) and laterally-attached chain configuration⁹ (Figure 4) were employed to manipulate inter-disc interactions for resulting low melting LC materials to be used in fabrication of optical compensating films in LCDs. With the same molecular core, materials showing molecular swirl geometry (Figure 5) were designed and the molecular swirl packing along molecular plane (Figure 6) was studied by scanning tunneling microscopy (STM).¹⁰ In liquid crystalline state, the molecular swirls exhibit highly correlated supra-structures along the molecular plane by swirl gearing interactions (Figure 7), and hence neighboring swirls are packed with the same swirl orientation sense. At the same time, the molecular swirls pack cooperatively with the same sense of swirl orientation along disc normal to lead to column formation by the strong inter-planar attractions. The two inter-disc correlations, along and perpendicular to the molecular plane, lead to highly correlated supra-structures over a large domain.



discotic nematic molecular packing between 18 and 112 °C
 $R = C_8H_{17}$, $R' = OC_{12}H_{25}$

Figure 3. Room-temperature discotic nematic liquid crystals by extrusion from the disc of hexaynylbenzene. The chemical structure, schematic representations showing the extrusion of the unique sidearm, and schematic representation showing disc packing in the nematic phase.

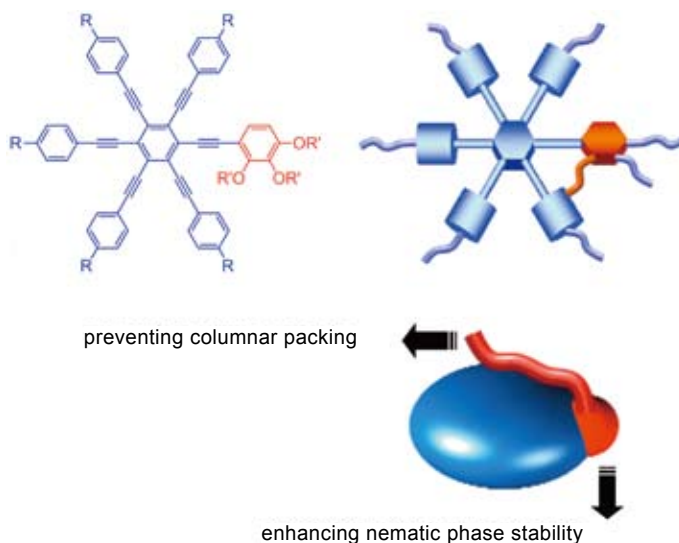


Figure 4. Lowering melting temperature and enhancing nematic liquid crystallinity by laterally attached chains to one sidearm of hexaynylbenzenes. The chemical structure, schematic representations showing the hindered rotation of the unique sidearm, and schematic representation showing the functions of the unique sidearm in the nematic phase.

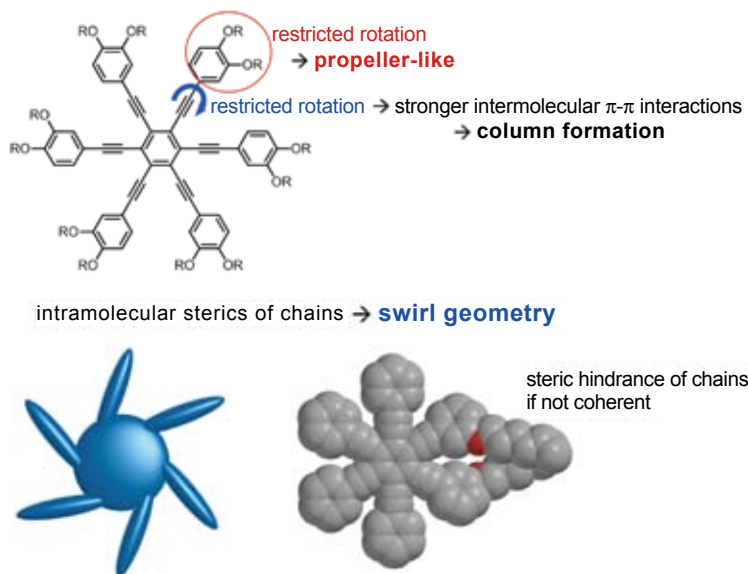


Figure 5. Molecular swirls: the molecule design to prefer swirl geometry by coherent chain orientations.

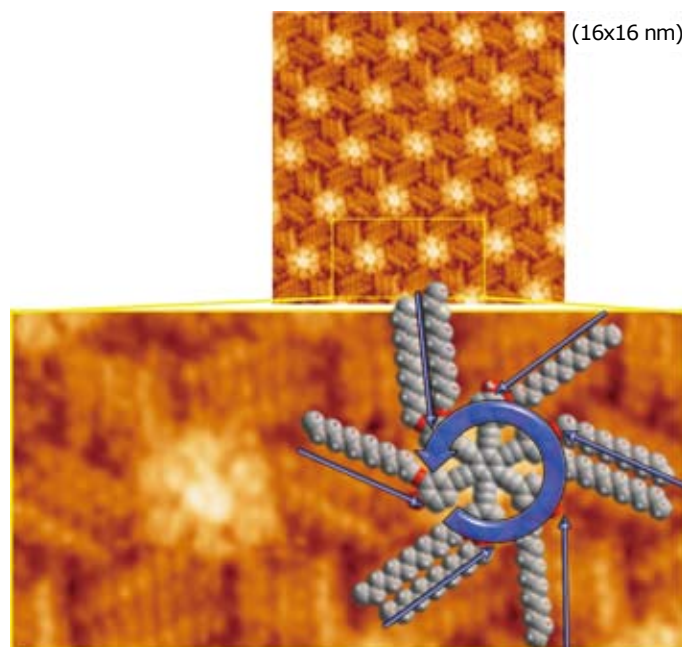


Figure 6. Molecular swirls observed by STM: (top) the in-plane swirl gearing observed at the liquid/solid interface; (bottom) a zoom-in plot of two molecular swirls showing the rotational sense of swirl.

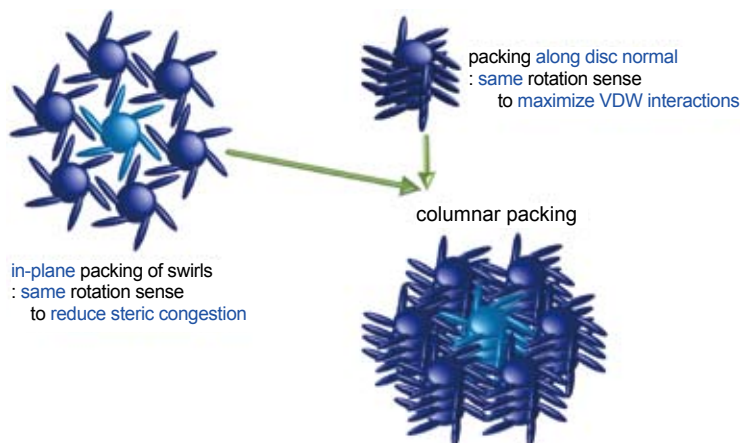


Figure 7. Intermolecular swirl interactions: schematic representations showing the in-plane swirl gearing and out-of-plane cooperative swirl interactions.

Apart from rod-like and disc-like molecular shapes, molecular geometries in-between the two^{11,12} (Figure 8) have always intrigued scientists in the LC field. Moreover, due to the anisotropy along three coordinate axis of the molecular geometry, the molecular packing of such systems may lead to the formation of the biaxial nematic phase, the long been sought holy grail of LC research, if molecular packing along the three axis can be controlled individually. It should be noted that molecules in liquid crystalline states are with sufficient energy to tumble or rotate along some axis. The ordered molecular packing is in a dynamic equilibrium rather than being static in crystals. However, intermolecular packing is a result of multiple intermolecular interactions. Usually, only the major interactions comprehended and the interplay of various interactions is difficult to predict and controlled. Generally, the more complicated the structure, the more complexed the intermolecular interactions. The key lies on the molecular design to bias intermolecular interactions along the three axis. Fine tuning the molecular structure to give nondegenerate molecular packing along the three axis was found to be the key for obtaining the biaxial nematic phase. Cross-like compounds were then synthesized. In single crystals, the molecular packing along the three axis are found to be nondegenerate (Figure 9). Similar molecular packing is also found in its nematic phase, identified by powder X-ray diffraction, resulting a biaxial nematic phase which has been confirmed by polarizing optical textures (Figure 10) and conoscopies.^{13,14}

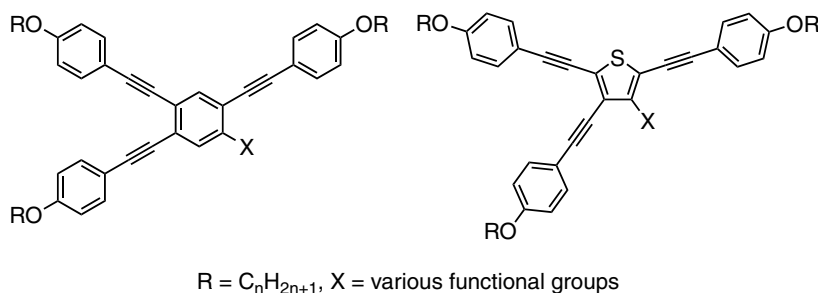


Figure 8. An unconventional molecular geometry showing liquid crystallinity: the rigid y-shaped molecules exhibiting nematic liquid crystalline phases at low melting temperatures.

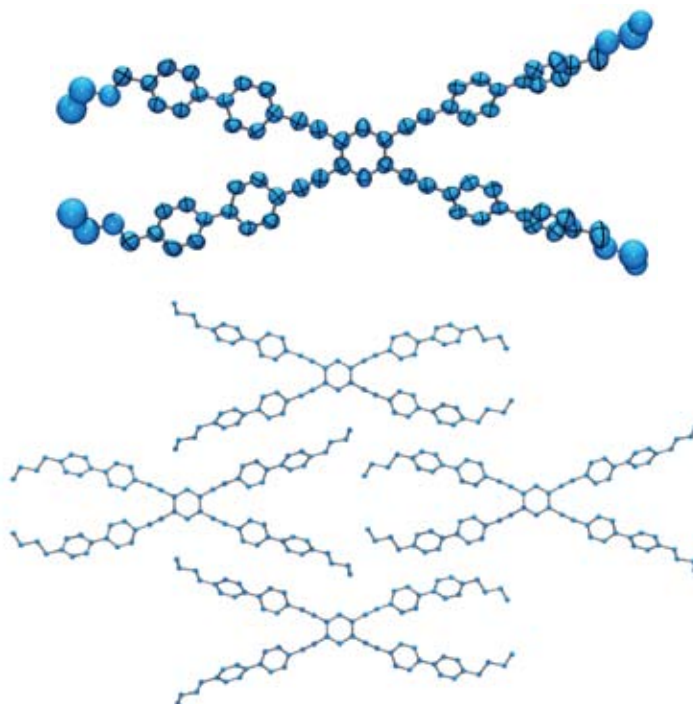
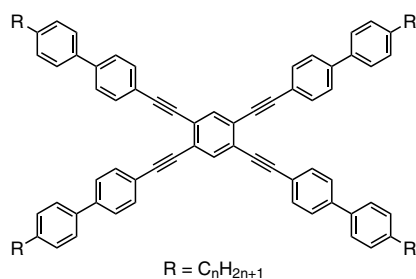


Figure 9. Cross-like molecule for optically biaxial nematic liquid crystallinity: the single crystal molecular structure (top) and the anisotropic molecular packing along the molecular plane (bottom).



$n = 10$

$n = 8$

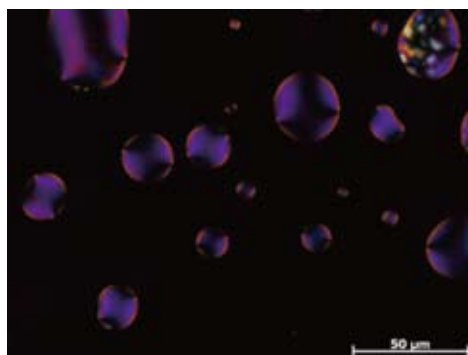
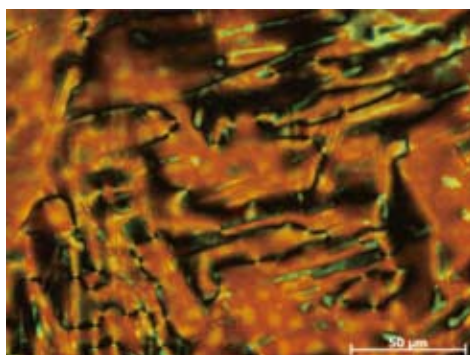
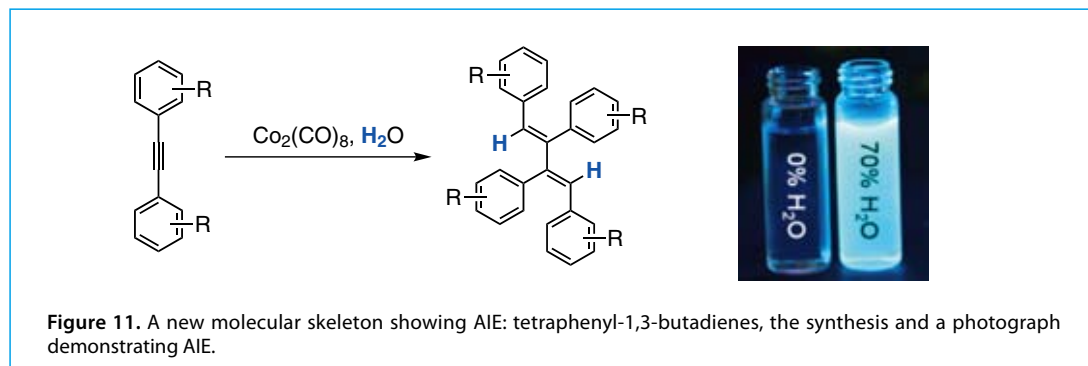


Figure 10. Polarizing optical micrographs of cross-like liquid crystalline compounds showing exclusively the two-brush characteristics suggest the phase to be biaxial nematic which was confirmed by powder X-ray diffraction and conoscopy.

Recently, my group has accidentally discovered an aggregation-induced-emission (AIE) molecular skeleton. On the way of making hexaphenylbenzene by trimerization of bisphenylalkyne, water was not excluded in the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ catalyzed reaction (Figure 11). Months after taking nuclear magnetic resonance (NMR) spectra, though the molecular structure was then yet determined from the spectra, single crystals of the major product crystallized out of the solution in the NMR tube, the second accident. Moreover, the crystals are fluorescent as compared to the non-fluorescent solution. Single crystal structural determination uncovered the compound to be tetraphenyl-1,3-butadiene instead of hexaphenylbenzene.¹⁵ The beauty of this project is the switch of fluorescence of the same compound in solution and in solid.



In addition to the research work solely from my group, interesting cooperation works with other groups, domestic and international, have blossomed in recent years. Through cooperation, young students from both parties have gained a bigger scope on research. My cooperation with domestic researchers spans a wide research fields including organic chemistry, analytical chemistry, physical chemistry, supramolecular chemistry,^{16,17} polymer chemistry,¹⁸ electrical engineering,^{19,20} bioinorganic chemistry, and forestry. With long time cooperation with Prof. Long-Li Lai at National Chi-Nan University, LCs from a variety of dendrimers have been disclosed and the LC formation mechanisms of these dendrimers have been studied.²¹⁻²³ With the great assistance from Prof. Chun-hsien Chen of National Taiwan University, many high resolution STM micrographs of the dynamic molecular packing of our LC molecules at liquid/solid interface (Figure 6) have been obtained to correlate dynamic intermolecular correlations in liquid crystalline states.^{10,24,25} With Prof. Sheng-Hsien Chou, a molecular switch by an organogel was achieved.¹⁶ Phosphorescence behaviors of metallomesogens were investigated through cooperation with Prof. Yun Chi of National Tsin-Hua University and Prof. Pi-Tai Chou of National Taiwan University.²⁶ Organic nanomaterials with dynamic shape changes was investigated with Prof. Chien-Chung Cheng of National Chia-Yi University.²⁷ Recently, as the chair, I have called together a group of several scientists for an energy project. After being away from fullerene chemistry for more than fifteen years, the fullerene metal cluster chemistry comes back for this energy project.

Internationally, my group has long been involved in research cooperation with groups in Japan and France. Prof. Tohru Yamada of Keio University and I started research cooperation by student exchange first. Later, by incorporating expertise from both parties, chiral groups have been generated onto our LC systems. More importantly, the cooperation has nourished many young scientists from Japan and Taiwan. They are now involved in academic or industrial jobs in their countries. With Prof. Hsiao-Hua Yu, then at RIKEN, conjugated polymers of dioxothiophenes by direct C–H arylation has been developed. With Prof. Michito Yoshizawa of Tokyo Institute of Technology, facile catch/release of fullerene compounds by a photo-responsive molecular tube has been disclosed.²⁸ The concept and the supra-molecular structure are again a beauty unable to resist. With Prof. Remi Chauvin of University of Toulouse, new projects are under way.

I deeply appreciate all collaborators for their kindness to let me enjoy their sciences and the beauty of their research. My group members, past and current, are acknowledged for their hard working style and their appreciation on research projects of the group. The young prospects start their young research careers from the beauty of molecules, then suffer from the originally looked easy but eventually found nontrivial chemical synthesis and property investigations, and finally comprehend the beauty of the sciences behind their projects. As some chemical providers offer various building blocks in recent years, molecular designs and chemical synthesis have been expedited, and young students can avoid some frustrations on synthesis and enjoy more of the beauty of science. I have enjoyed a lot in the journey by working with the most talented scientists by cooperation and the most promising students from my group and other interacted groups. The beauty of molecules and science behind these scientific projects lasts, and the journey towards the beauty of chemistry goes on.

文献

- 1) H. Aldersey-Williams, *The Most Beautiful Molecule: the Discovery of the Buckyball*, John Wiley & Sons, 1997.
- 2) H.-F. Hsu, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9192.
- 3) H.-F. Hsu, J. R. Shapley, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 97.
- 4) H.-F. Hsu, S. R. Wilson, J. R. Shapley, *Chem. Commun.* **1997**, 1125.
- 5) K. Lee, H.-F. Hsu, J. R. Shapley, *Organometallics* **1997**, *16*, 3876.
- 6) S. T. Trzaska, H.-F. Hsu, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4518.
- 7) H.-F. Hsu, M.-C. Lin, W.-C. Lin, Y.-H. Lai, S.-Y. Lin, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2115.
- 8) H.-H. Chen, H.-A. Lin, S.-C. Chien, T.-H. Wang, H.-F. Hsu, T.-L. Shih, C. Wu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12718.
- 9) S.-C. Chien, H.-H. Chen, H.-C. Chen, Y.-L. Yang, H.-F. Hsu, T.-L. Shih, J.-J. Lee, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1896.
- 10) S.-L. Lee, H.-A. Lin, Y.-H. Lin, H.-H. Chen, C.-T. Liao, T.-L. Lin, Y.-C. Chu, H.-F. Hsu, C.-h. Chen, J.-J. Lee, W.-Y. Hung, Q.-Y. Liu, C. Wu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 792.
- 11) H.-F. Hsu, H.-C. Chen, C.-H. Kuo, B.-C. Wang, H.-T. Chiu, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4854.
- 12) H.-F. Hsu, C.-H. Kuo, C.-F. Chen, Y.-H. Lin, L.-Y. Huang, C.-H. Chen, K.-C. Cheng, H.-H. Chen, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2379.
- 13) H.-H. Chen, H.-A. Lin, Y.-H. Lai, S.-Y. Lin, C.-H. Chiang, H.-F. Hsu, T.-L. Shih, J.-J. Lee, C.-C. Lai, T.-S. Kuo, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9543.
- 14) S.-L. Lee, H.-J. Wu, Y.-J. Hsu, H.-H. Chen, H.-F. Hsu, C.-h. Chen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14093.
- 15) Y. Ezhumalai, T.-H. Wang, H.-F. Hsu, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 536.

- 16) S.-Y. Hsueh, C.-T. Kuo, T.-W. Lu, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, H.-F. Hsu, S.-M. Peng, C.-H. Chen, S.-H. Chiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9170.
- 17) C.-J. Chang, Y.-H. Lee, H.-L. Chen, C.-H. Chiang, H.-F. Hsu, C.-C. Ho, W.-F. Su, C.-A. Dai, *Soft Matter* **2011**, *7*, 10951.
- 18) L.-C. Kuo, W.-T. Huang, K.-H. Yang, H.-F. Hsu, B.-Y. Jin, M.-K. Leung, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 2607.
- 19) S.-H. Liu, M.-S. Lin, L.-Y. Chen, Y.-H. Hong, C.-H. Tsai, C.-C. Wu, A. Poloek, Y. Chi, C.-A. Chen, S.-H. Chen, H.-F. Hsu, *Org. Electron.* **2011**, *12*, 15.
- 20) Y.-H. Lin, Y.-T. Tsai, C.-C. Wu, C.-H. Tsai, C.-H. Chiang, H.-F. Hsu, J.-J. Lee, C.-Y. Cheng, *Org. Electron.* **2012**, *13*, 2333.
- 21) L.-L. Lai, C.-H. Lee, L.-Y. Wang, L.-L. Cheng, H.-F. Hsu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 485.
- 22) L.-L. Lai, S.-J. Hsu, H.-C. Hsu, S.-W. Wang, K.-L. Cheng, C.-J. Chen, T.-H. Wang, H.-F. Hsu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6542.
- 23) L.-L. Lai, S.-W. Wang, K.-L. Cheng, J.-J. Lee, T.-H. Wang, H.-F. Hsu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15361.
- 24) S.-L. Lee, Y.-J. Hsu, H.-J. Wu, H.-A. Lin, H.-F. Hsu, C.-h. Chen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11748.
- 25) S.-L. Lee, H.-J. Wu, Y.-J. Hsu, H.-H. Chen, H.-F. Hsu, C.-h. Chen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14093.
- 26) C.-T. Liao, H.-H. Chen, H.-F. Hsu, A. Poloek, H.-H. Yeh, Y. Chi, K.-W. Wang, C.-H. Lai, G.-H. Lee, C.-W. Shih, P.-T. Chou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 546.
- 27) L.-C. Chen, S.-S. Lin, C.-Z. Li, H.-F. Hsu, Y.-J. Weng, C.-C. Cheng, *J. Chin. Chem. Soc.* **2013**, *60*, 1099.
- 28) N. Kishi, M. Akita, M. Kamiya, S. Hayashi, H.-F. Hsu, M. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12976.

執筆者紹介



Hsiu-Fu Hsu

Professor, Department of Chemistry, Tamkang University, Taiwan

[Education and employment] 1984-1988 B.S., National Sun Yet-Sen University; 1992-1997 Ph.D., University of Illinois at Urbana-Champaign (Supervisor: Prof. John R. Shapley); 1997-1999 postdoctoral associate, Massachusetts Institute of Technology (Supervisor: Prof. Timothy M. Swager); 1999-2003 Assistant Professor, 2003-2007 Associate Professor, 2007-present Professor, Tamkang University.

[Specialties] Organometallic Chemistry, Liquid Crystal Chemistry, Organic Synthesis, Material Chemistry

典型元素の新たな同素体

佐藤 健太郎

筆者が高校生のころには、炭素の同素体はダイヤモンド、グラファイト、無定形炭素の3種のみと習ったものだった。しかし80年代以降、球状の炭素クラスターであるフラーレン C_{60} 、円筒状のカーボンナノチューブ、そして平面状のグラフェンなどの新顔が次々と加わり、教科書は大きく書き換えられた。これら新たな炭素の同素体が、材料科学、有機化学、物性物理学など広い範囲の学問に計り知れぬほどの進展をもたらしたことは、今さらくだと述べるまでもあるまい。

炭素による新物質がこれだけ面白いものであるなら、他の元素ではどうかとは、誰もが考えることだろう。実際、他の元素でも球状、平面状、三次元ネットワーク状など、様々な形状の新たな同素体が近年次々と報告され、物質科学の世界を大きく押し広げている。今回は、これら新顔の同素体たちを、いくつかまとめてご紹介しよう。

ホウ素

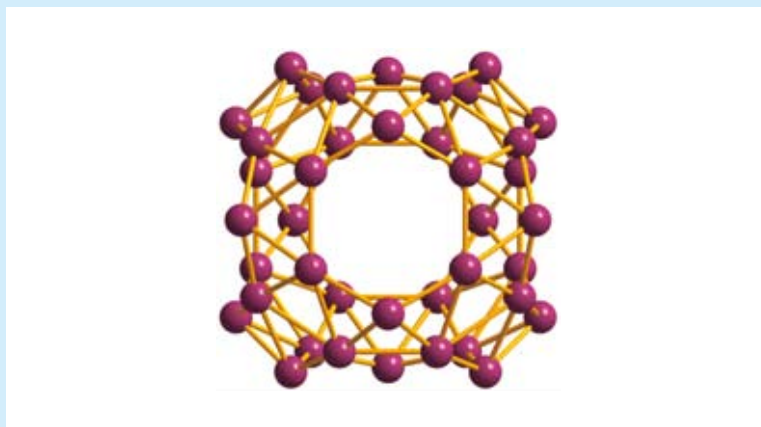
周期表で炭素の左隣りに位置するホウ素は、三中心二電子結合という特殊な形式で互いに結合し、他の元素ではほとんど見られないユニークな構造を作る。たとえば $B_nH_n^{2-}$ の形のクラスターが数多く知られており、これらはデルタ多面体（各面が正三角形でできた多面体）の構造をとる。たとえばドデカヒドロドデカホウ酸イオン $B_{12}H_{12}^{2-}$ は、正20面体の美しい骨格を持つことで知られる。

ホウ素の同素体の多くは、この B_{12} から成る正20面体クラスターを基本としたネットワーク構造をとっている。たとえば α -菱面体ホウ素は、この正20面体クラスターが、立方最密充填に似た形で積み上がった構造だ。その他、アモルファスホウ素や、面心立方格子の金属ホウ素（高圧下でのみ存在）など、各種の構造が知られている。

ではホウ素でフラーレンのような球状ケージは構築できるのだろうか？ C_{60} と同じ形の B_{60} は無理そうだが、六角形の面の中心にホウ素を1つずつ加えた B_{80} なら可能性があるなどとも考えられ、理論計算も行なわれた。

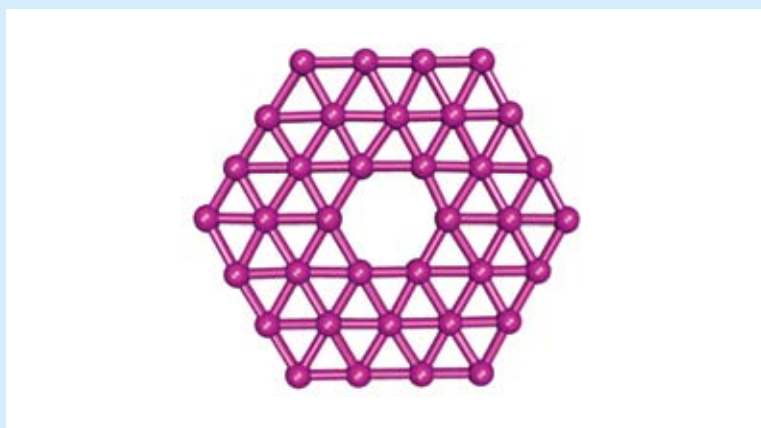
しかし最近になり、 B_{40} というクラスターが発見された (*Nat. Chem.* **2014**, *6*, 727.)。ブラウン大学の王来生らが、ホウ素の単体にレーザーを照射し、ヘリウム気流で急冷することでこのクラスターの生成を確認したのだ。

ボロスフェレンと名付けられたこの分子は、ホウ素からなる三角形が48枚、6員環が2枚、7員環が4枚から成り立っている。下図のような構造で、 D_{2d} 点群に属する。ちょっと想像のつかない構造で、なぜこの形が安定になるのだろうと不思議になる。今後、さらに構成原子数や構造の異なるボロスフェレン類が、新たに見つかる可能性もありそうだ。



ボロスフェレン (Wikipedia より)

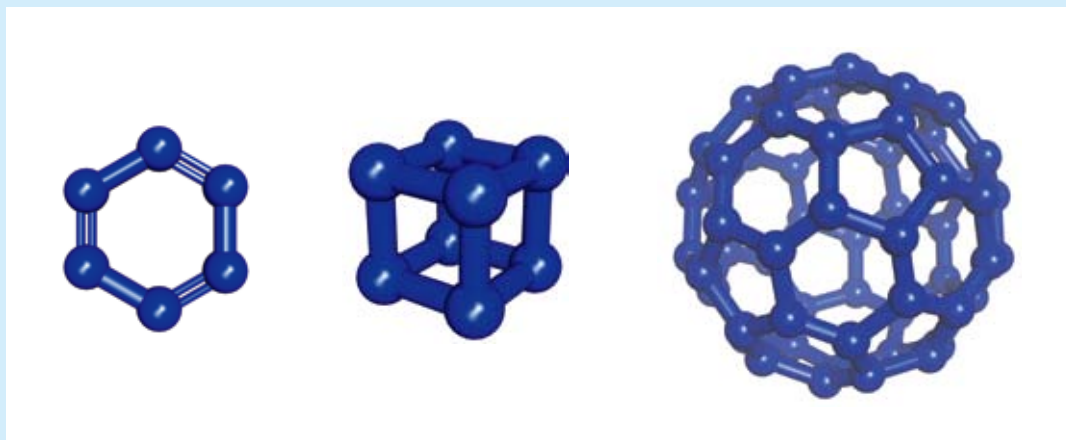
これと別に王らは、ホウ素がシート状に並んだ構造を考え、グラフェンとの関連から「ボロフェン」と名づけている。ホウ素から成る平面 6 員環を、三角形が取り囲んだような構造だ。王らは、この基本単位となる B_{36} クラスターが生成している証拠をつかんでいる (*Nat. Commun.* **2013**, *5*, 3113.)。今後の研究次第では、ホウ素もまた炭素と同じように、「ナノボロン」の豊かな世界が拓けてゆくのかかもしれない。

ボロフェン (B_{36})

窒素

炭素のもう一つの隣人である、窒素ではどうだろうか。通常の気体状窒素 N_2 以外に中性の窒素同素体は長らく知られていなかったが、2002 年に四窒素 (N_4) の存在が確認された (*Science* **2002**, *295*, 480.)。ただし寿命は 1 マイクロ秒程度で、安定に単離できるようなものではない。開裂のパターンから、四窒素は直鎖状の構造を取り、2 つの N_2 分子が弱い結合で結びついたものと見られている。

その他、ベンゼン型の構造をしたヘキサジン (N_6)、キュバン型の構造をした N_8 、フラーレン型の N_{60} などの存在が理論的に検討されているが、いずれも合成はなされていない。これらは分解される際に高いエネルギーを放出することが予測され、爆薬としての可能性が考えられている。



予測された窒素同素体

2004年には、ドイツのマックスプランク研究所が、「ポリ窒素」の合成を報告した (*Nat. Mater.* **2004**, 3, 558.)。窒素を 110 GPa, 2000 K 以上という条件で圧縮すると、窒素原子同士が単結合でネットワークを形成することがわかったのだ。

このポリ窒素、現在知られている核兵器以外の最強の爆薬に比べても、5 倍以上強力な爆発力を示すと考えられている。SF 作品などでこうした設定の爆弾が登場したことがあるが、それが実現したわけだ。もちろん量産も保存もできないので、兵器などとして使われる見込みは今のところない。

窒素のみから成るイオンとしては、アジ化物イオン (N_3^-) が古くから知られている。爆発性があるので取り扱いには注意が必要だが、防腐剤、起爆剤など用途は広い。有機合成においては、窒素導入のための試薬などとして用いられる。

ペンタゾリルアニオン (N_5^-) というものも存在している。これは、シクロペンタジエニルアニオンと等電子的な、窒素でできた正五角形だ。 p -メトキシベンゼンジアゾニウムカチオンとアジ化物イオンの [3+2] 付加環化によってペンタゾール骨格を形成し、硝酸アンモニウムセリウムで酸化的に脱保護することで得られた (*Chem. Commun.* **2003**, 1016.)。芳香族性を持つため安定化されているが、窒素同士の反発が強いため、半減期 2.2 日で分解していく。

またペンタゼニウムカチオンと呼ばれる、 N_5^+ という化学種も知られている (*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6308.)。アメリカ空軍による、高エネルギー物質探索プロジェクトの中で発見されたものだ。

ペンタゼニウムは、フルオロジアゾニウム (N_2F^+) と、アジ化物イオンの反応によって合成された。 SbF_6^- との塩は単離ができる程度に安定で、X線結晶構造解析も行なわれている。それによるとペンタゼニウムカチオンは、5つの窒素原子が「く」の字型に折れ曲がった配列をとっているという。

理屈の上では、このペンタゼニウムカチオンと、アジ化物イオンまたはペンタゾリルアニオンとで塩を作らせれば、純粋な窒素から成る塩ができることになる。とはいっても、恐ろしく爆発力の強いイオン同士だから、こんなことを行なう者などいるまい———と思いきや、これに近い実験が

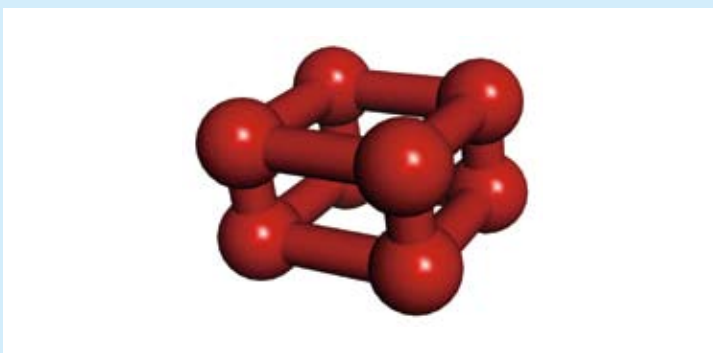
行なわれており、 $\text{N}_5^+[\text{B}(\text{N}_3)_4]^-$ や $\text{N}_5^+[\text{P}(\text{N}_3)_6]^-$ といった塩が実際に作られている (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4919.)。論文に掲載された、爆発で吹き飛んだテフロンチューブの写真や、おびただしい実験項の但し書きだけでも、その恐ろしさが伝わってくる。

酸素

酸素の同素体としてよく知られているのはオゾン (O_3) だろう。薄青色の有毒な気体で、フッ素に次ぐ強い酸化力を持つ。酸素への紫外線照射や無声放電によって生成し、実験室では炭素-炭素二重結合を切断する「オゾン分解」によく用いられる。最近では、水道水の消毒にオゾンを用いている地域もある。

酸素のカルテットである四酸素は、酸塩基の定義で有名なギルバート・ルイスによって、1924年に存在を予言された。しかしその確認は難航を極め、ようやく2001年になってローマ大学のグループが、質量分析によって存在を証明した。四酸素の構造は予測された4員環でもY字型でもなく、基底状態と励起状態の酸素の複合体であることが確認されている。

酸素の同素体はもう一つある。室温で酸素に高圧をかけていくと、10 GPaを超えたところで大幅に体積が減り、色が青から赤へと劇的に変化する。この「赤い酸素」の構造は長らく謎とされてきたが、2006年になって酸素4分子が集まった O_8 クラスター (ϵ 酸素) 構造であることが、粉末X線回折パターンから解明された (*Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 085503.)。こうした「八酸素」の構造は理論的にも全く予想されておらず、大きな驚きを与えた。



ϵ 酸素 (赤い酸素) の単位構造

というわけで、同素体の化学にはまだまだ未知の部分が眠っていそうだ。次回は、第3周期以降の元素の同素体について見ていくこととしよう。

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)、「世界史を変えた薬」(講談社)など。

【ご専門】 有機化学

ペロブスカイト太陽電池研究用試薬 高純度ハロゲン化鉛

L0279 Lead(II) Iodide (99.99%, trace metals basis) (1)

1g 2,800 円 5g 9,500 円 25g 35,100 円

L0288 Lead(II) Bromide (2)

1g 2,800 円 5g 9,500 円 25g 35,100 円

L0292 Lead(II) Chloride (3)

1g 2,800 円 5g 8,500 円 25g 29,500 円

L0291 Lead(II) Chloride (purified by sublimation) (4)

1g 8,000 円 5g 28,000 円

近年、ペロブスカイト太陽電池の研究は飛躍的な進歩を遂げており、CIGS 系太陽電池のエネルギー変換効率（PCE）に匹敵する 20% 効率が報告されています¹⁾。さらに、塗布工程によるデバイス作成が可能であり、低コストに製造できるものと期待されています。一般に、再現性のある高い PCE を得るためには、純度の高い素材を用いることが重要となります。

各種ハロゲン化鉛（1～4）は、弊社の巧みな精製技術により高純度化されています。例えば、ヨウ化鉛（1）は水分を極めて低減しており、不純物金属に基づく純度（Trace metal basis）は 99.99% を保証しています。1 は DMF などの有機溶媒に対する溶状が澄明であり、一段階溶液法、二段階溶液法などの塗布型のデバイス作成には特に向いています^{2,3)}。臭化鉛（2）は他のハロゲン化合物と混合した一段階溶液法により、吸収波長の異なるデバイスの作成に適しています。また、最近では臭化鉛ペロブスカイトを用いた発光素子の開発も行われています⁴⁾。塩化鉛は通常の太陽電池グレードの製品 3 のほか、昇華精製することで高純度化した製品 4 も販売しています。塩化鉛はヨウ化メチルアンモニウム（MAI）との共蒸着法によるデバイス作成のほか、MAI と 1：3 の比率で混合した一段階溶液法による塗布型デバイス作成にも有用です⁵⁾。

文献

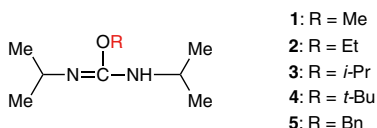
- 1) High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange
W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Science* **2015**, *348*, 1234.
- 2) 若宮淳志, 遠藤克, 村田靖次郎, 国立大学法人京都大学, 特開 2015-138822.
- 3) Reproducible fabrication of efficient perovskite-based solar cells: X-ray crystallographic studies on the formation of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layers
A. Wakamiya, M. Endo, T. Sasamori, N. Tokito, Y. Ogomi, S. Hayase, Y. Murata, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 711.
- 4) Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite
Z.-K. Tan, R. S. Moghaddam, M. L. Lai, P. Docampo, R. Higler, F. Deschler, M. Price, A. Sadhanala, L. M. Pazos, D. Credginton, F. Hanusch, T. Bein, H. J. Snaith, R. H. Friend, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 687.
- 5) Role of chloride in the morphological evolution of organo-lead halide perovskite thin films
S. T. Williams, F. Zuo, C.-C. Chueh, C.-Y. Liao, P.-W. Liang, A. K.-Y. Jen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10640.

関連製品 水分低減 有機オニウム塩

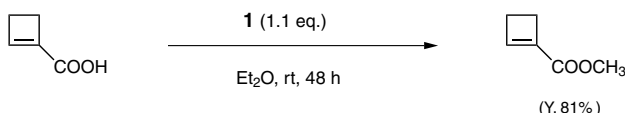
M2556 Methylamine Hydroiodide (Water <100 ppm)	1g 4,900 円	5g 15,000 円	25g 45,000 円
M2589 Methylamine Hydrobromide (Water <100 ppm)		1g 4,900 円	5g 15,000 円
F0974 Formamidine Hydroiodide (Water <100 ppm)		1g 8,400 円	5g 29,500 円
F0973 Formamidine Hydrobromide (Water <100 ppm)		1g 6,200 円	5g 21,500 円
I0970 Imidazole Hydroiodide (Water <100 ppm)		1g 8,000 円	5g 28,000 円
A2902 Acetamidine Hydroiodide (Water <100 ppm)		1g 7,200 円	5g 25,200 円

エステル合成用アルキル化試薬

D4587 <i>N,N'</i> -Diisopropyl- <i>O</i> -methylisourea (1)	5mL	9,100 円
E1058 <i>O</i> -Ethyl- <i>N,N'</i> -diisopropylisourea (2)	5mL 7,500 円 25mL 25,300 円	
T3123 <i>O,N,N'</i> -Triisopropylisourea (3)	5mL 7,500 円 25mL 25,300 円	
B4178 <i>O</i> - <i>tert</i> -Butyl- <i>N,N'</i> -diisopropylisourea (4)	1g 6,900 円 5g 24,000 円	
B4480 <i>O</i> -Benzyl- <i>N,N'</i> -diisopropylisourea (5)	1mL 4,800 円 5mL 16,700 円	



O-アルキルイソウレア類 (1 ~ 5) はカルボン酸を直接アルキル化し、対応するエステルに変換できる有用なアルキル化試薬です。例えば Golding らは *N,N'*-ジイソプロピル-*O*-メチルイソ尿素 (1) を用いた 1-シクロブテンカルボン酸のエステル化反応を報告しており、温和な条件下で対応するメチルエステル体が高収率で得られています¹⁾。

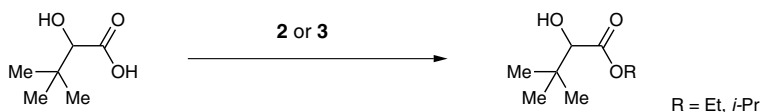


また Linclau らは、4 および 5 を用いたマイクロ波照射下でのエステル化反応を報告しており、短時間で対応するエステルが高収率で得られています²⁾。

Entry	Isourea (eq.)	Carboxylic acid	Yield (%) of ester ^{a)}
1	5 (1.3)		83
2	4 (4.5)		87

a) Isolated yield after column chromatography.

その他、2 および 3 についても以下のようなエステル化反応が報告されています³⁾。



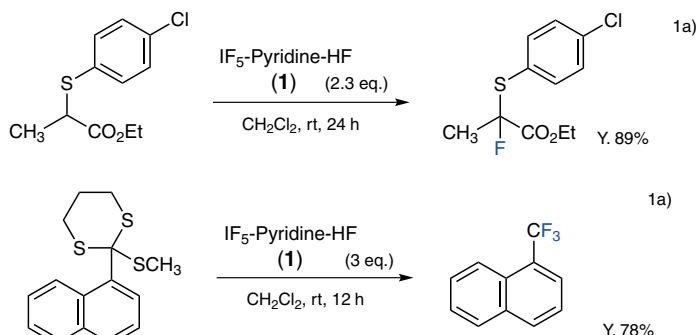
文献

- Resistance-modifying agents. 8. Inhibition of *O*⁶-alkylguanine-DNA alkyltransferase by *O*⁶-alkenyl-, *O*⁶-cycloalkenyl-, and *O*⁶-(2-oxoalkyl)guanines and potentiation of temozolomide cytotoxicity in vitro by *O*⁶-(1-cyclopentenylmethyl)guanine
R. J. Griffin, C. E. Arris, C. Bleasdale, F. T. Boyle, A. H. Calvert, N. J. Curtin, C. Dalby, S. Kanugula, N. K. Lembicz, D. R. Newell, A. E. Pegg, B. T. Golding, *J. Med. Chem.* **2000**, 43, 4071.
- Microwave-accelerated *O*-alkylation of carboxylic acids with *O*-alkylisoureas
S. Crosignani, P. D. White, B. Linclau, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2961.
- Kinetic resolution of racemic α -*tert*-alkyl- α -hydroxy esters by enantiomer-selective carbamoylation
N. Kurono, K. Ohtsuga, M. Wakabayashi, T. Kondo, H. Ooka, T. Ohkuma, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 10312.

安定で取り扱いの容易なフッ素化剤 原試薬

P2140 IF₅-Pyridine-HF (1)

1g 7,600 円 5g 24,900 円 25g 85,600 円



IF₅-ピリジン-HF(1)は原らにより開発された新しいフッ素化剤です。1は結晶性のフッ素化剤で、空気に安定で非吸湿性なため取扱いが容易な試薬です。1は種々のスルフィドをフッ素化することが可能です¹⁾。また、1はアルケンを立体かつ位置選択的にヨウ化フッ素化することも可能です²⁾。

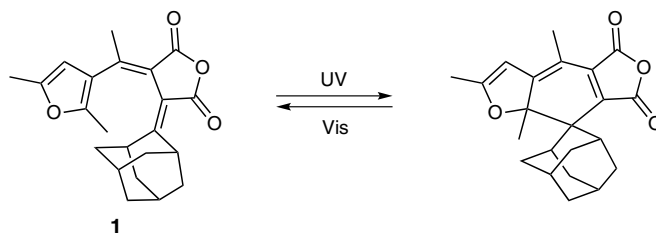
文献

- 1) Fluorination reactions of sulfides
a) S. Hara, M. Monoi, R. Umemura, C. Fuse, *Tetrahedron* **2012**, 68, 10145. b) M. Kunigami, S. Hara, *J. Fluorine Chem.* **2014**, 167, 101. c) T. Inoue, C. Fuse, S. Hara, *J. Fluorine Chem.* **2015**, 179, 48. d) M. Kunigami, S. Hara, *Carbohydr. Res.* **2015**, 417, 78.
- 2) Iodofluorination of alkenes
S. Yano, S. Hara, *Synthesis* **2015**, 47, 2839.

フルギド系フォトクロミック材料 アベルクロム 670

A2869 Aberchrome 670 (1)

200mg 4,600 円 1g 16,100 円



ジアリールエテン¹⁾やフルギド類²⁾の開環化合物は熱的に安定であり、可視光の照射により元の開環化合物へ戻るP型フォトクロミック材料として知られています。フルギド系フォトクロミック材料として、アベルクロム 670 (1)を製品化しました。

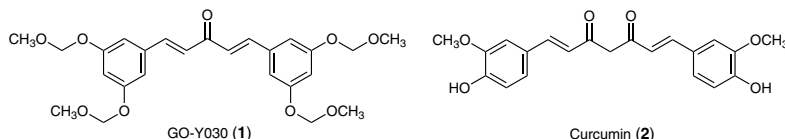
文献

- 1) Review: Diarylethenes for memories and switches
M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685.
- 2) X-ray diffraction analysis of photochromic reaction of fulgides: Crystalline state reaction induced by two-photon excitation
J. Harada, R. Nakajima, K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7085.

クルクミンの抗腫瘍活性を向上させた新しい類縁体

B4823 GO-Y030 (1)

20mg 9,800 円 100mg 29,500 円



クルクミン (2) は、種々の悪性腫瘍に対する化学的予防剤および化学療法剤としての可能性が示されていましたが、生物学的利用能が低いため利用されていませんでした。GO-Y030 (1) は柴田と岩瀬らにより開発された、生物学的利用能だけでなく腫瘍増殖抑制能力も改善した新しいクルクミン類縁体で、2 の 30 倍の腫瘍細胞増殖抑制効果を示したことが報告されています¹⁾。さらに、1 の抗腫瘍活性に関係する様々な研究が行われています²⁾。例えば、1 はシグナル伝達兼転写活性化因子 3 (STAT3)^{2a,b)} や IKK β キナーゼ^{2c)} を阻害しています。また、がん幹細胞の増殖も抑制しています^{2b)}。さらに、抗腫瘍活性に関する構造活性相関解析も行われています³⁾。

本製品は試薬であり、試験・研究用のみにご利用ください。

文献

- 1) H. Shibata, H. Yamakoshi, A. Sato, H. Ohori, Y. Kakudo, C. Kudo, Y. Takahashi, M. Watanabe, H. Takano, C. Ishioka, T. Noda, Y. Iwabuchi, *Cancer Sci.* **2009**, *100*, 956.
- 2) a) B. Hutzen, L. Friedman, M. Sobo, L. Lin, L. Cen, S. De Angelis, H. Yamakoshi, H. Shibata, Y. Iwabuchi, J. Lin, *Int. J. Oncol.* **2009**, *35*, 867. b) L. Lin, Y. Liu, H. Li, P.-K. Li, J. Fuchs, H. Shibata, Y. Iwabuchi, J. Lin, *Br. J. Cancer* **2011**, *105*, 212. c) A. Sato, C. Kudo, H. Yamakoshi, Y. Uehara, H. Ohori, C. Ishioka, Y. Iwabuchi, H. Shibata, *Cancer Sci.* **2011**, *102*, 1045. d) C. Kudo, H. Yamakoshi, A. Sato, H. Ohori, C. Ishioka, Y. Iwabuchi, H. Shibata, *Anticancer Res.* **2011**, *31*, 3719.
- 3) A. Kohyama, H. Yamakoshi, S. Hongo, N. Kanoh, H. Shibata, Y. Iwabuchi, *Molecules* **2015**, *20*, 15374.

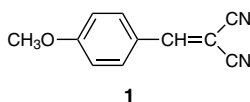
関連製品 H1525 GO-Y078

20mg 9,800 円 100mg 29,500 円

キナーゼ阻害剤

T3074 Tyrphostin A1 (1)

200mg 14,000 円 1g 48,700 円



チルホスチンはプロテインチロシンキナーゼドメインの基質サブサイトに結合するように設計された小分子群です¹⁾。チルホスチン A1 (1) はシグナル伝達兼転写活性化因子 4 (STAT4) のリン酸化を阻害します。また、STAT3 のリン酸化は 1 によってダウンレギュレートされます²⁾。一方、1 は上皮成長因子受容体キナーゼ (EGFRK) には高い IC₅₀ (>1,250 μ M) を示すので、しばしばネガティブコントロールとして使用されます^{3,4)}。

1 は組換えアデノ随伴ウイルスによる導入遺伝子の発現を増強させるために使用されています⁵⁾。それによると、500 μ M の 1 で細胞を処理すると、細胞当たり 100 ウイルス粒子までのレベルで 1,000 倍の増強が達成できることが示されています。

STAT: signal transducer and activator of transcription, EGFRK: epidermal growth factor receptor kinase

本製品は試薬であり、試験・研究用のみにご利用ください。

文献

- 1) A. Gazit, P. Yaish, C. Gilon, A. Levitzki, *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2344.
- 2) N. Sugimoto, M. Nakahira, H.-J. Ahn, M. Micallef, T. Hamaoka, M. Kurimoto, H. Fujiwara, *Eur. J. Immunol.* **2003**, *33*, 243.
- 3) M. Nielsen, K. Kaltoft, M. Nordahl, C. Röpke, C. Geisler, T. Mustelin, P. Dobson, A. Svejgaard, N. Ødum, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, *94*, 6764.
- 4) K. Takeyama, K. Dabbagh, H.-M. Lee, C. Agustí, J. A. Lausier, I. F. Ueki, K. M. Grattan, J. A. Nadel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 3081.
- 5) A. D. Smith, R. F. Collaco, J. P. Trempe, *J. Virol.* **2003**, *77*, 6394.

新版 Reagent Guide

弊社製品を研究分野・反応形式・用途に基づき、分類および編集しています



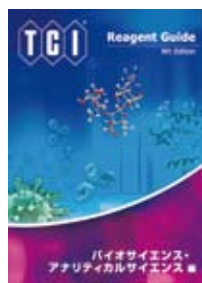
有機合成化学・ 機能性材料 編

有機合成化学分野:

不斉有機触媒／遷移金属を用いたクロスカップリング反応／縮合反応 など

機能性材料分野:

太陽電池研究用試薬／有機エレクトロルミネッセンス材料／フォトクロミック化合物 など



バイオサイエンス・ アナリティカルサイエンス 編

バイオサイエンス分野:

ヌクレオシド類／アミノ酸／糖／脂質／テルペン／ステロイド／抗体 など

アナリティカルサイエンス分野:

GC前処理試薬／HPLC用ラベル化剤／HPLC用カラム／質量分析用誘導体化試薬 など

無料でお届けします ▶▶▶ ご請求はホームページで (www.TCIchemicals.com/ja/jp/guide/)

出展のご案内

ぜひお立ち寄りください



第2回インターフェックス大阪

2016年2月24日(水)～26日(金) インテックス大阪

第89回日本薬理学会年会

2016年3月9日(水)～11日(金) パシフィコ横浜 会議センター

日本化学会第96春季年会(2016)付設展示会

2016年3月24日(木)～26日(土) 同志社大学 京田辺キャンパス(デイヴィス記念館)

日本薬学会第136年会併催展示会

2016年3月27日(日)～29日(火) パシフィコ横浜 展示ホール

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
大阪営業部 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は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