

T C I メール

2017.1 **172**



目次

2 寄稿論文

- キラルビスオキサゾリニルフェニル遷移金属錯体を用いる不斉触媒反応

名古屋大学 名誉教授 西山 久雄

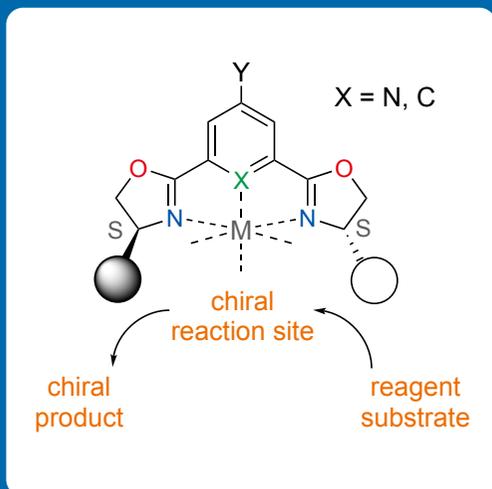
19 化学よもやま話 身近な元素の話

- 新元素の命名

佐藤 健太郎

22 製品紹介

- トリフルオロメチル化のための新しい梅本試薬II
- 拡張π共役化合物合成に有用なボラフルオレン
- p型有機半導体:可溶性DNTT前駆体
- ペロブスカイト太陽電池向け新規ホール輸送材料:H101
- 高立体選択的なアルドール反応に有用なシリルエノールエーテル
- PI3K阻害剤
- グリコーゲン合成酵素キナーゼ(GSK)阻害剤
- チロシンキナーゼ阻害剤:ピオカニンA



キラルビス(オキサゾリニル)フェニル遷移金属錯体を用いる 不斉触媒反応

名古屋大学 名誉教授 西山 久雄

Abstract: 光学活性 N,N,N と N,C,N 型の三座配位子ビス(オキサゾリニル)ピリジン (Pybox と略), ビス(オキサゾリニル)フェニル (Phebox と略) の遷移金属錯体は, 種々の不斉触媒反応に用いられ, 高いエナンチオ選択性と触媒効率を達成してきた。本稿では, 配位子および金属錯体の合成法ならびに幾つかの不斉触媒反応への展開について記載した。

Keyword: ビス(オキサゾリニル)ピリジン, Pybox, ビス(オキサゾリニル)フェニル, Phebox, 遷移金属錯体, 不斉触媒反応

1 はじめに

不斉触媒反応は, 光学活性有機化合物を合成する極めて重要な反応であり医薬品や物性材料の製造に利用される。そのため, 遷移金属触媒や不斉配位子を用いて効率的に光学活性化合物を得るため, 実践的かつ環境融和である方法が望まれている。我々は, これまで N,N,N と N,C,N 型の三座配位子であるビス(オキサゾリニル)ピリジン (Pybox と略), ビス(オキサゾリニル)フェニル (Phebox と略) を開発し利用してきた。それらは, 三座の中心部の元素として N あるいは C と, 両側位の二つのキラルオキサゾリンの N で配位できるように設計されている (図 1)^{1,2)}。二つのキラルオキサゾリン環によって反応場が C_2 対称性を持つように工夫され立体化学や不斉誘導を制御している。また, 配位子

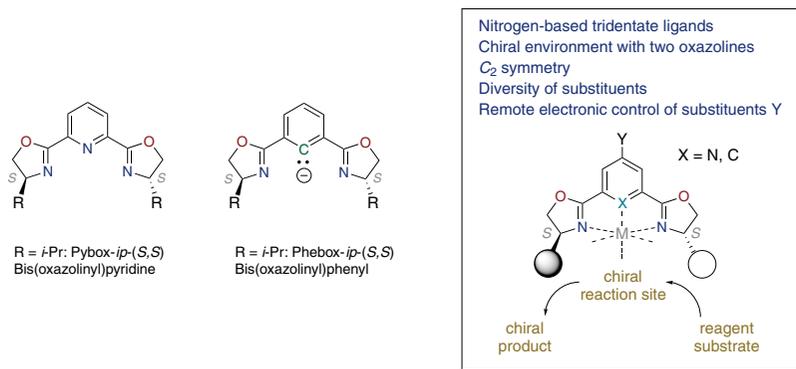
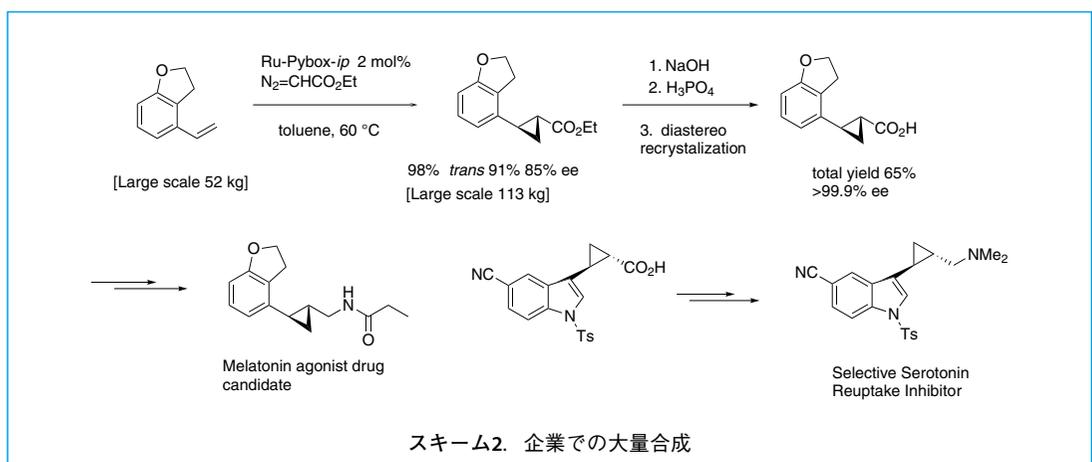
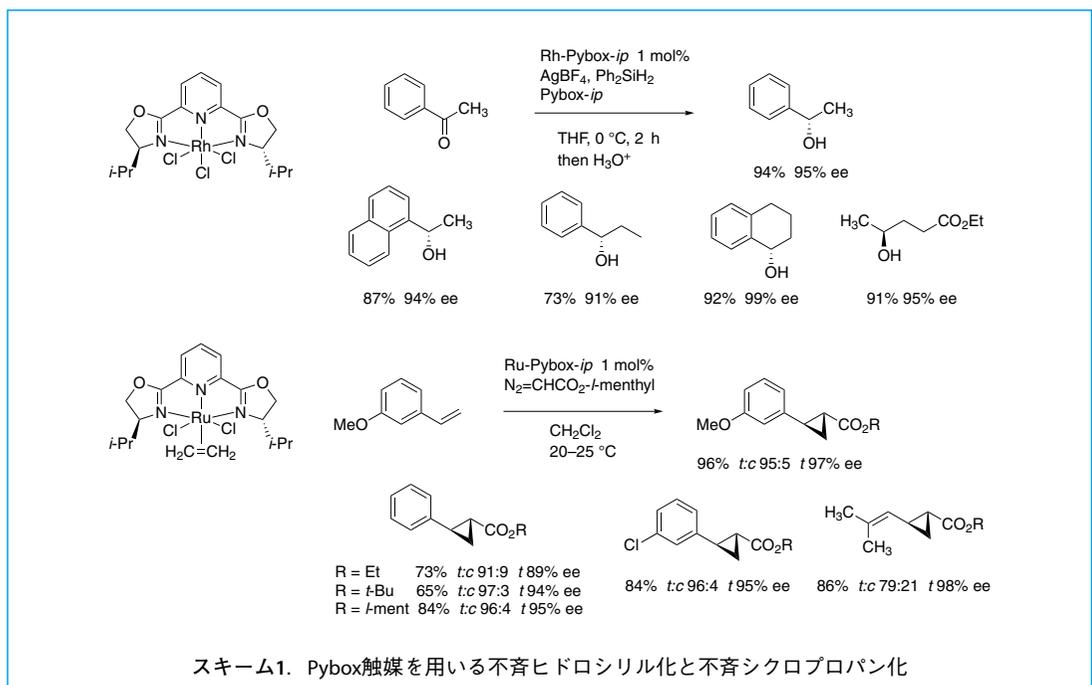


図1. キラルビス(オキサゾリニル)ピリジンとビス(オキサゾリニル)フェニル配位子: 窒素系三座配位と不斉反応場

の置換基は容易に変換でき、遠隔位の置換基 Y によって、電子的効果により不斉誘導を制御できることが見だされている。ここでは、まず Pybox と Phebox 配位子の合成、金属錯体の合成について触れ、さらに不斉触媒反応への種々展開について述べる。

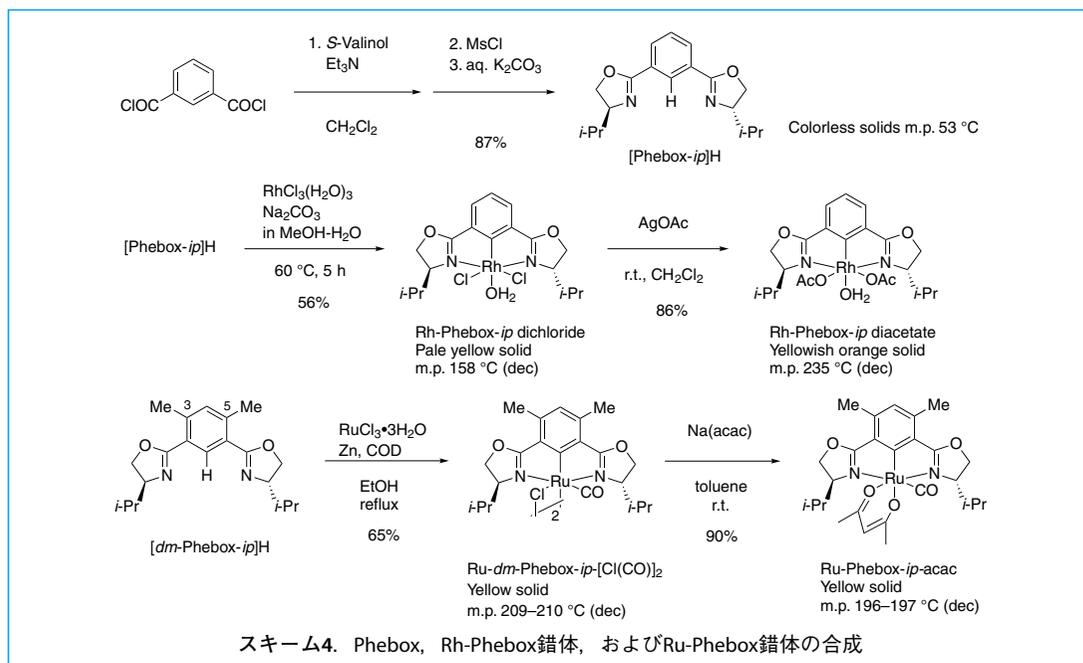
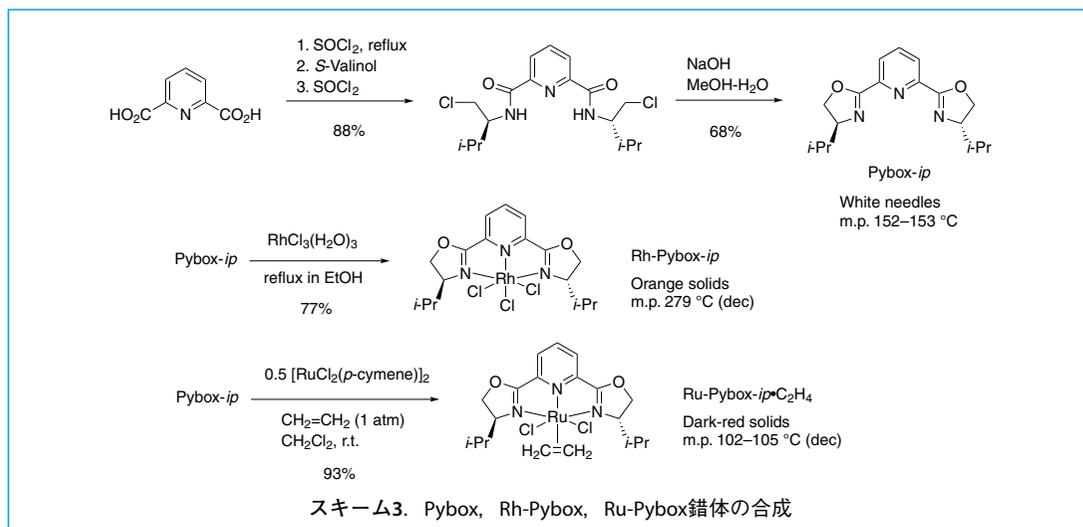
Rh-Pybox 錯体は、ジフェニルシランとともにケトン類のヒドロシリル化に触媒活性を示し、非常に高いエナンチオ選択性で光学活性二級アルコールを 99% ee で与えた (スキーム 1)³⁾。Rh-Pybox 三塩化物それ自身は、触媒活性は示さないが、銀塩で処理する事で活性を示し、ヒドロシリル化生成物を与える。次に、Pybox は Ru-シメン錯体と反応し、エチレン雰囲気中でエチレン錯体として単離でき、ジアゾ酢酸エステルと末端アルケンの不斉シクロプロパン化に活性を示した⁴⁾。幸運にも、97% のトランス選択性と高いエナンチオ選択性を与えた。中間体の Ru カルベン錯体の単離によって反応機構が証明できた^{4c)}。この Ru-Pybox 触媒による不斉シクロプロパン化反応は、米国の製薬会社にて医薬中間体の大量スケールの合成に応用された (スキーム 2)⁵⁾。



一方、Ru-Pybox 錯体は、不斉水素移動型還元や不斉 C-H アミノ化反応などに利用された^{6,7)}。このように不斉配位子として Pybox は、合成し易いばかりでなく市販されていることもあり、多くの金属と組み合わせられ、多くの反応で高いエナンチオ選択性を達成してきた。

② Pybox と Phebox, それらの Rh および Ru 錯体の合成

Pybox の合成はピリジン-2,6-ジカルボン酸を出発物質として、塩化チオニルによる酸塩化物への誘導、続く光学活性バリノールによるアミド化、再度クロル化してアルカリ溶液で環化してオキサゾリン環を構築する (スキーム 3)³⁾。Pybox は最終段階で再結晶させ白色針状結晶として得られる。塩化ロジウムとルテニウムシメン錯体と反応させて、それぞれ Rh および Ru 錯体を得る^{3,4)}。



一方、Phebox 配位子の前駆体となる [Phebox]H は、イソフタル酸クロリドを出発原料に、アミド化、塩化チオニル処理、MsCl と塩基を用いて環化する三段階で合成できる (スキーム 4)^{8c)}。そのロジウム錯体 Rh-Phebox は、[Phebox]H と塩化ロジウムを混合加熱することにより、まずジクロロ錯体として得られ、続いて酢酸銀で処理することによりジアセテート錯体 Rh-Phebox•H₂O に変換できる^{8a)}。一方、ルテニウム錯体は、[Phebox]H との反応からは合成できない。3,5-位をメチル化した [dm-Phebox]H を用い、亜鉛とシクロペンタジエンを加えることで C-H 活性化反応と同時に還元反応から目的の Ru-Phebox 骨格が合成できる。二量体が生成するので、アセチルアセトナートで単量体の Ru-dm-Phebox-ip-acac に変換できる^{9,10,11)}。

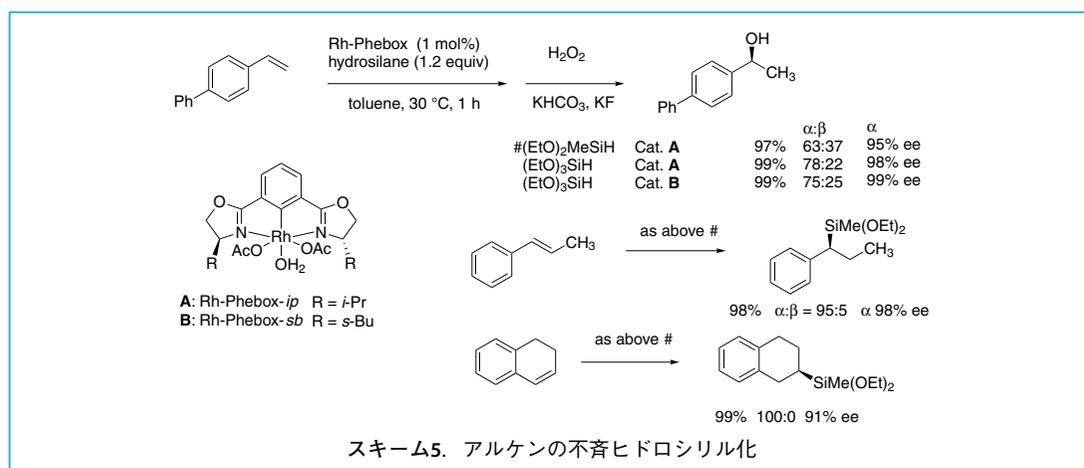
3 不斉ヒドロシリル化

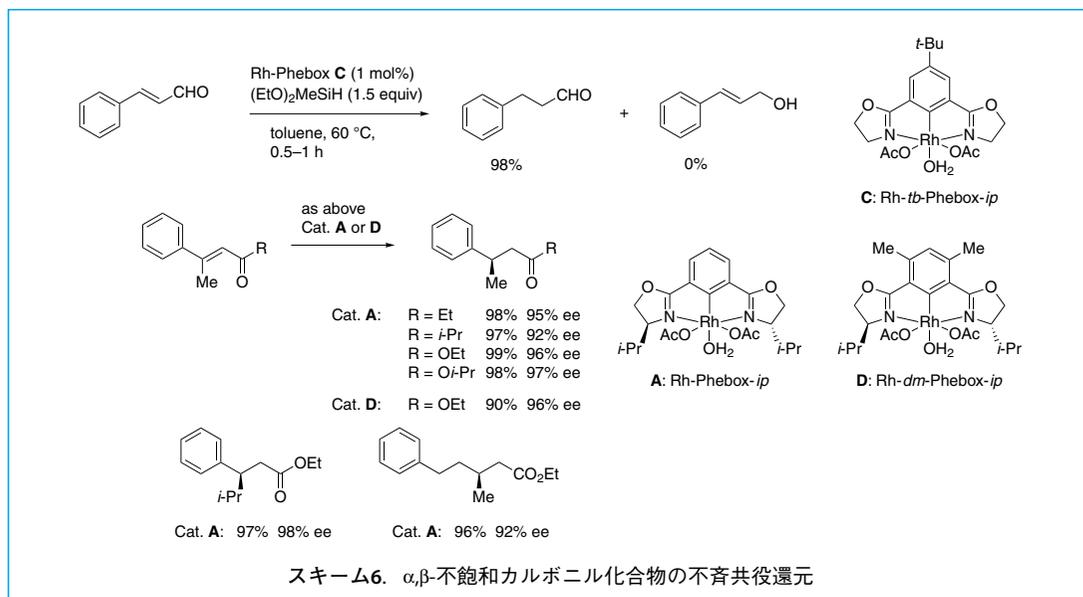
3-1. アルケンの不斉ヒドロシリル化

アルケン類の不斉ヒドロシリル化は、ヒドロシランの付加とそれに続く酸化反応にて光学活性な二級アルコールの合成法となる。Rh-Phebox-R diacetate 錯体 (A と B, 1 mol%), 30 °C 1 時間で反応が終了し、付加体を高収率、高エナンチオ選択的に与えた (スキーム 5)。β-メチルスチレンでは、α-ヒドロキシ体を選択的に与える¹²⁾。

3-2. 不斉共役ヒドロシリル化

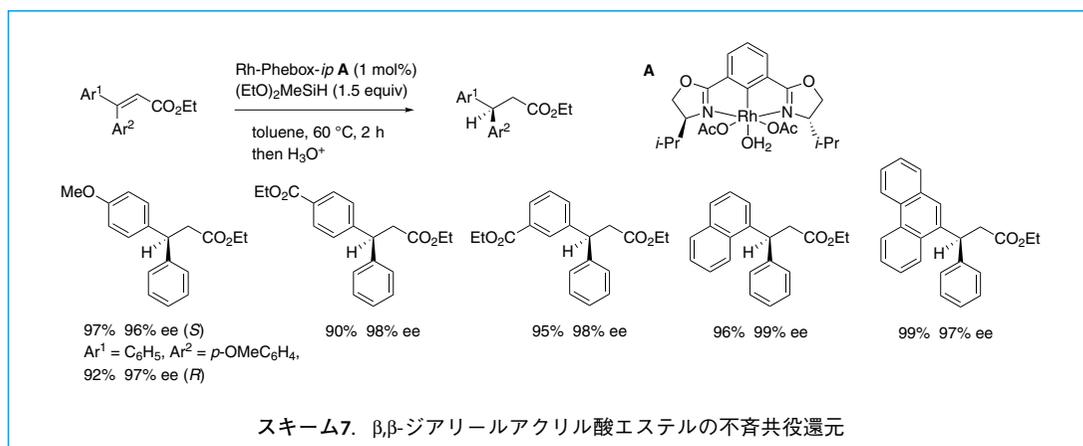
アキラルな Rh-tb-Phebox-ip ジアセテート C は、共役ヒドロシリル化還元反応に触媒作用を示し、ケイ皮アルデヒドから 1,2-還元体を与えず共役還元体を選択的に与えた (スキーム 6)¹³⁾。不斉錯体触媒 A を用いると 1,2-還元体も少量与える。β,β-二置換 α,β-不飽和ケトンおよびエステルでは、(EtO)₂MeSiH をヒドリド源として錯体 A および Rh-dm-Phebox-ip 錯体 D によって還元体を 97% 収率以上、98% に達する ee にて得ることができる^{8a,14,15)}。

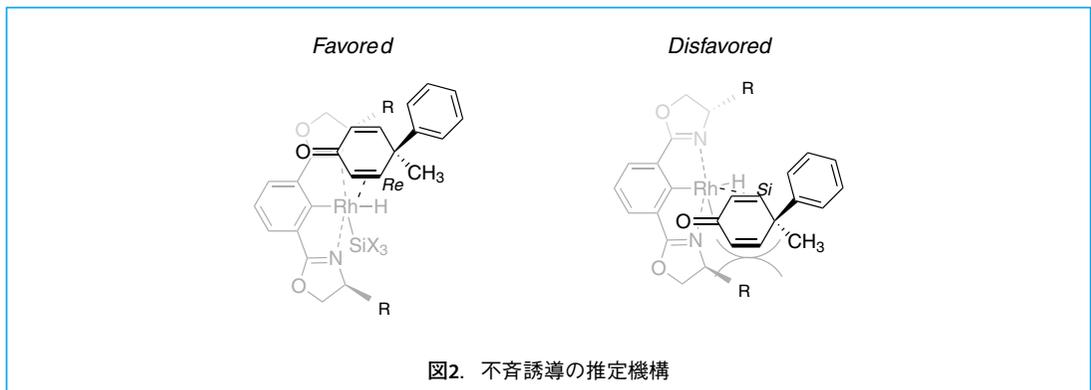
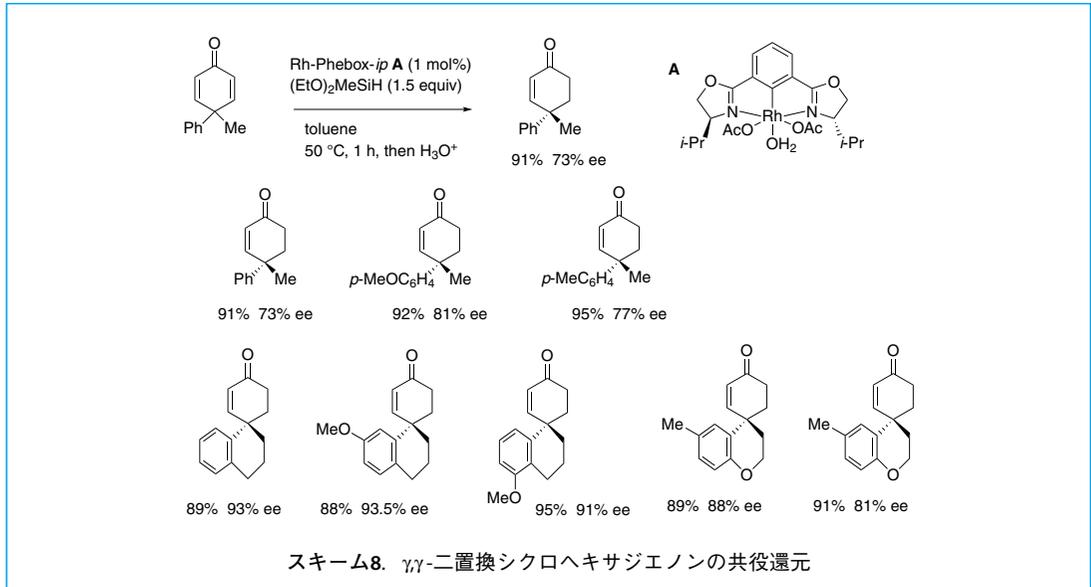




β,β -ジアリールアクリル酸エステル ($\text{Ar}^1 \neq \text{Ar}^2$) も、 β 炭素周りがかかなり立体的に込み合っているにも関わらず、同様の反応条件 60°C 1 ~ 2 時間で還元反応が完了した。医薬品等の原料として利用できる、光学活性 3,3-ジアリールプロピオン酸エステルが高エナンチオ選択的に得られた (スキーム 7) ¹⁶⁾。グラムスケールでの反応も実施された。本反応では、原料の二置換アクリル酸エステルは *E* 体と *Z* 体では絶対配置の異なる生成物を与えるので、純粋な異性体を必要とする。Horner - Wadsworth - Emmons 反応を用いて合成しようとする、生成する *E* 体 *Z* 体の混合物を分離する必要がある。銅触媒とアリールボロン酸を用いる山本等の反応を用いると特異的に作る事ができるので、この反応を利用して原料を調製した ¹⁷⁾。

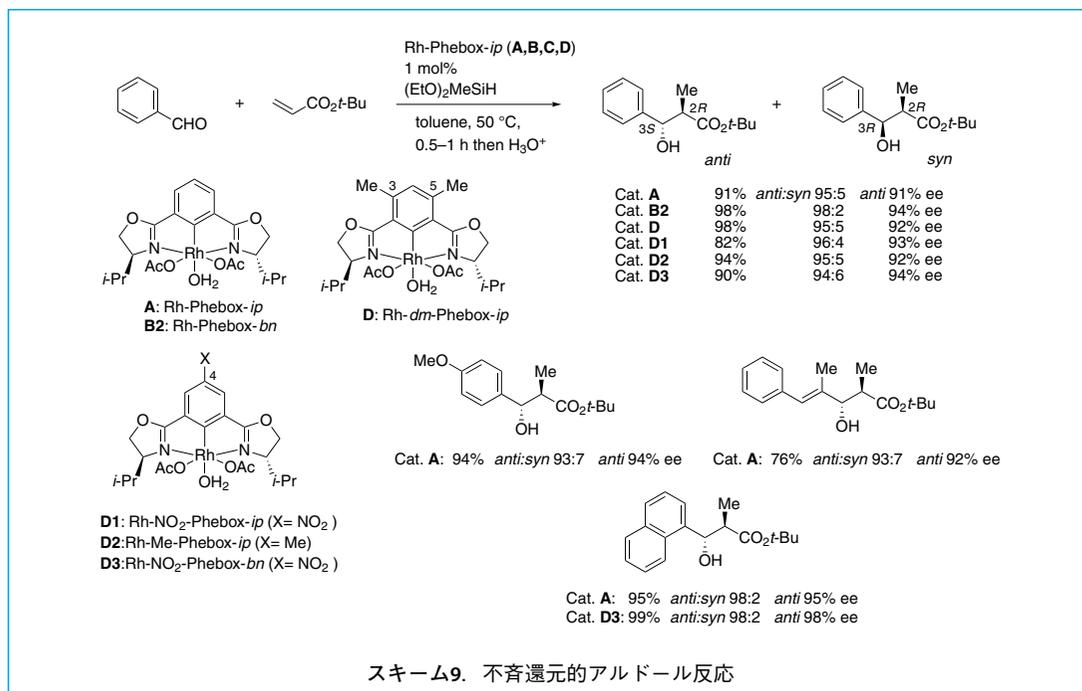
さらに、本触媒的還元法を、 γ,γ -二置換シクロヘキサジエノン を基質にして、共役ヒドロシリル化による非対称化還元に応用した (スキーム 8) ¹⁸⁾。4-アルキル-4-アリールシクロヘキサジエノンが良好な収率で還元されたものの、エナンチオ選択性は 77% ee に留まった。さらに基質を検討し、スピロ型の二環性化合物にしたところ、93% ee に到達した。 Ph_2SiD_2 を用いてヒドリド攻撃の方向は、基質のメチル側からであることを決めることができた。理論計算によって、ヒドリドがエカトリアルル位に結合し、基質の二重結合の *Re* 面から攻撃する中間体モデルを提唱した (図 2)。



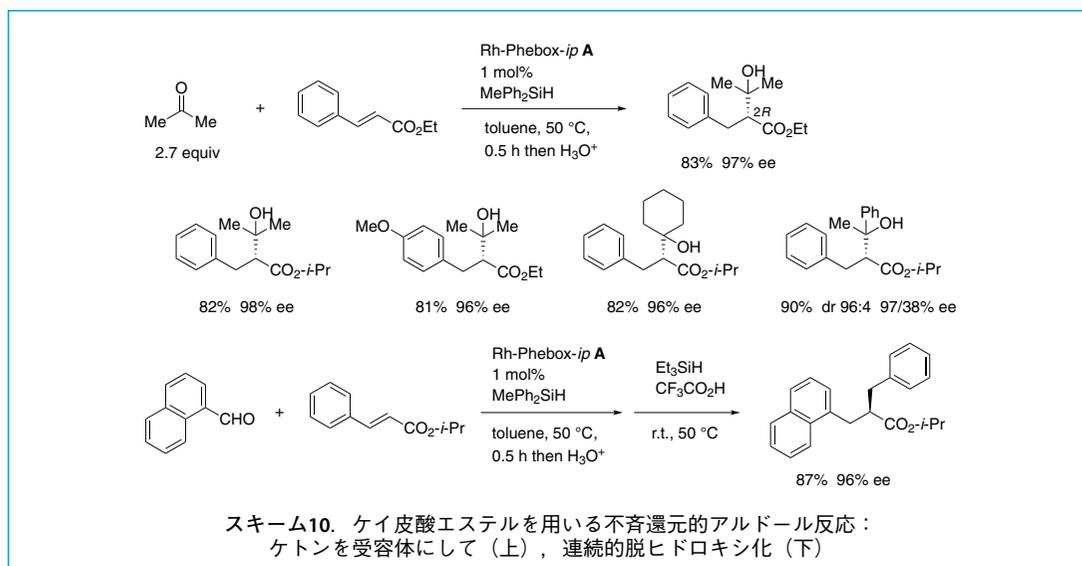


3-3. 不斉還元アルドール反応

Rh-Phebox ジアセテート錯体は、共役還元反応に触媒として働くことを示してきた。その触媒中間体としてロジウムエノラートの生成が想定され、これをアルデヒドで捕捉できるのではないかと考えた。ベンズアルデヒドとアクリル酸エステルの混合溶液に Rh-Phebox 錯体 **B** とヒドロシランを加えたところアルドールカップリング生成物のプロピオン酸エステルが収率良く高いエナンチオ選択性で得られた (スキーム 9)¹⁹⁾。特に、極めて高いアンチ選択性が得られたことは特筆できる。また、Phebox の 3,5-位ジメチル体や 4 位に置換基を有する **D** を用いても同様の収率や 98% に達するエナンチオ選択性が得られた^{15, 20)}。



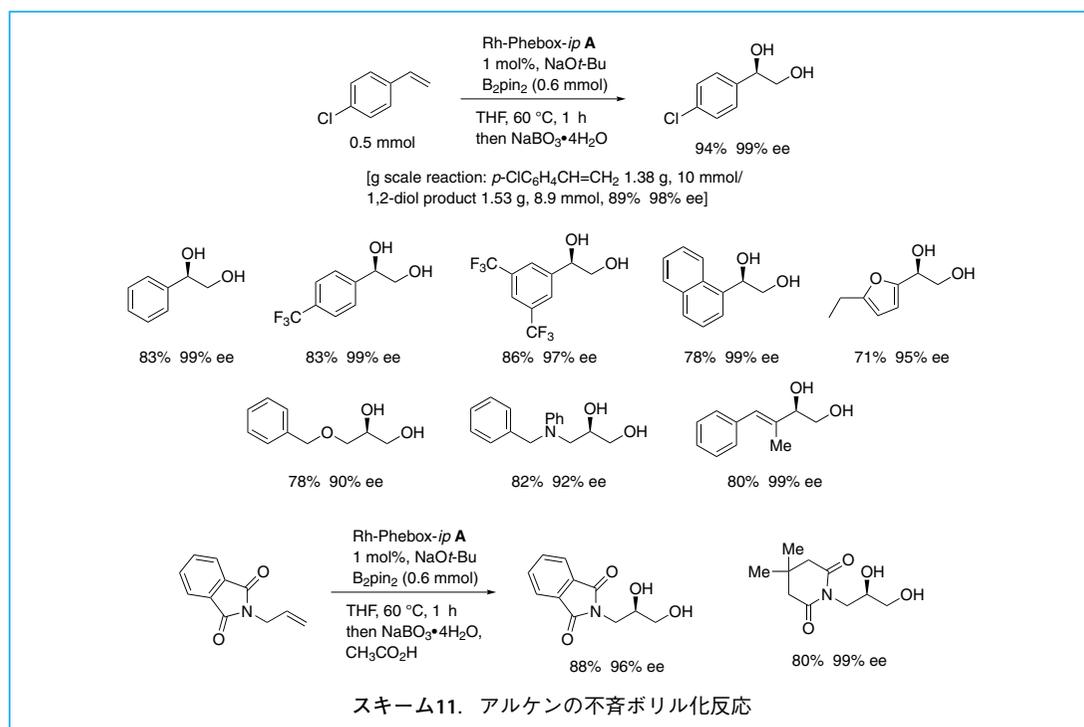
上記、還元的アルドール反応では、受容体としてケトンも用いることができることが示された。基質にケイ皮酸エステルを用いアセトンを受容体としてカップリング生成物を好収率、高エナンチオ選択性で得ることに成功した(スキーム10)²¹⁾。幾つかのヒドロシランのうち PhMe₂SiH が良い収率とエナンチオ選択性を与えた。アルドール生成物を Et₃SiH にて還元しβ位ヒドロキシ基を除去すると高い光学純度を保ったままα-キラルジヒドロケイ皮酸エステルが得られる^{22a)}。2-フェニルプロピオンアルデヒドと不飽和エステルの還元的アルドールでは、α,β,γの立体化学を制御することができる^{22b)}。また、アクリル酸エステルとアルジミンのカップリングも可能でありアンチ選択性が得られたが、不斉誘導は観察されなかった²³⁾。



4 不斉ボリル化

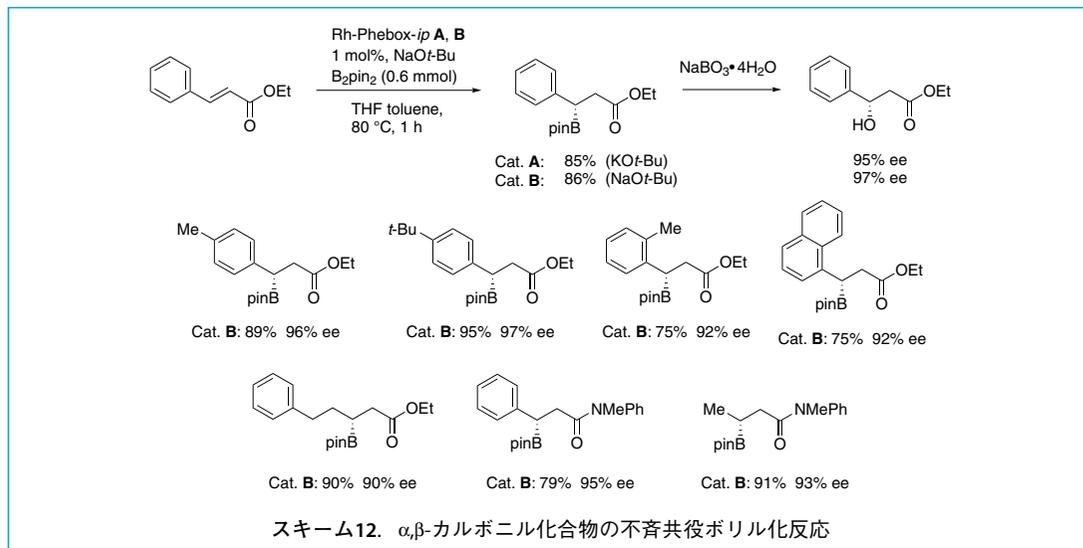
4-1. アルケンの不斉ボリル化

Rh-Phebox 錯体 **A** は、末端アルケンを基質にして、触媒的なジボリル化に活性を示した。1 ポット連続的な酸化過程を経て、光学活性 1,2-ジオールを高エナンチオ選択的に得る事が出来た (スキーム 11)²⁴⁾。反応は、触媒を 1 mol% をビス (ピナコラート) ジボロン (B_2pin_2) とアルケンの混合物に加えることで始め、その後 60 °C で 1 時間で完了し、ジボリル体を与えた。触媒量の塩基を添加することで反応が促進される。次に、過ホウ酸水溶液を加え、1,2-ジオールが生成する。エーテル、三級アミン、ジエン等の官能基を有する基質を用いることができる。アリルアミンの N-アシル体も利用できる²⁵⁾。生成物の光学活性 3-アミノ-1,2-ジオール類は医薬品合成中間体として利用されている。



4-2. 不斉共役ボリル化

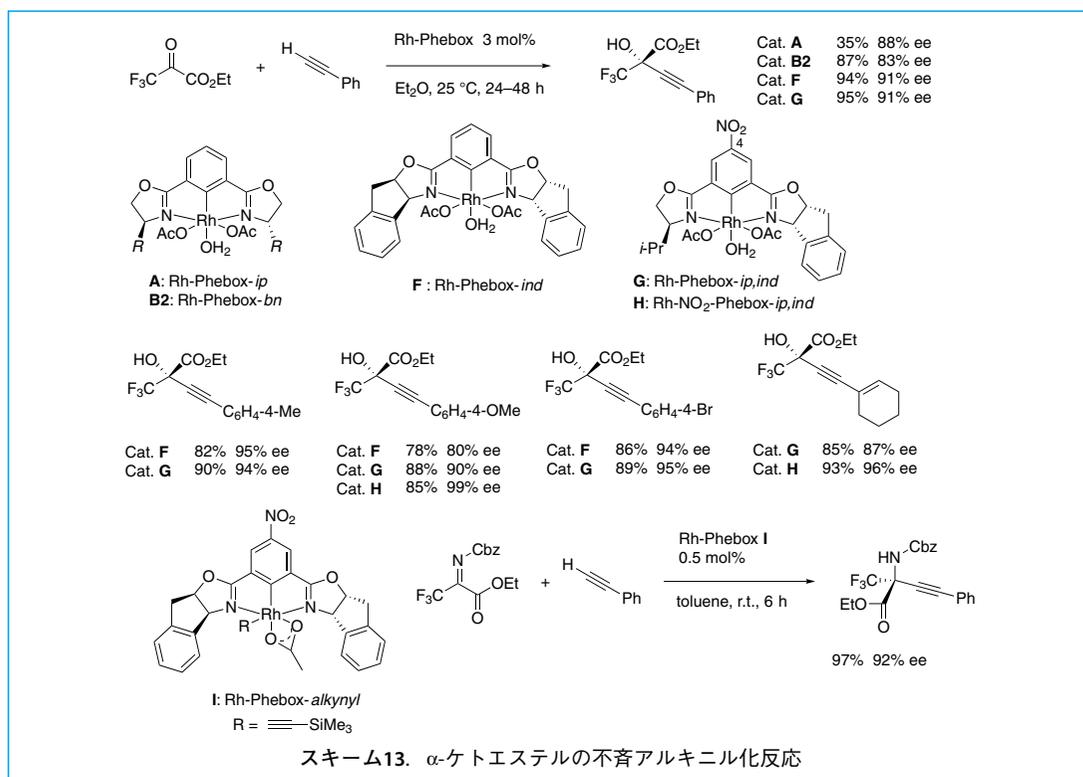
Rh-Phebox 触媒 **A** を用いた B_2pin_2 による触媒的反応では、 α,β -不飽和カルボニル化合物を基質に用いると、共役ボリル化が起きる。ケイ皮酸エステルでは、1,4-付加により β 位にボリル基が導入され、酸化すると β -ヒドロキシエステル化合物を得ることができる (スキーム 12)²⁶⁾。Rh-Phebox-*sb* ジアセテート **B** が 90% ee を越えるエナンチオ選択性を与えた。



5 不斉アルキニル化

5-1. α -ケトエステルの不斉アルキニル化

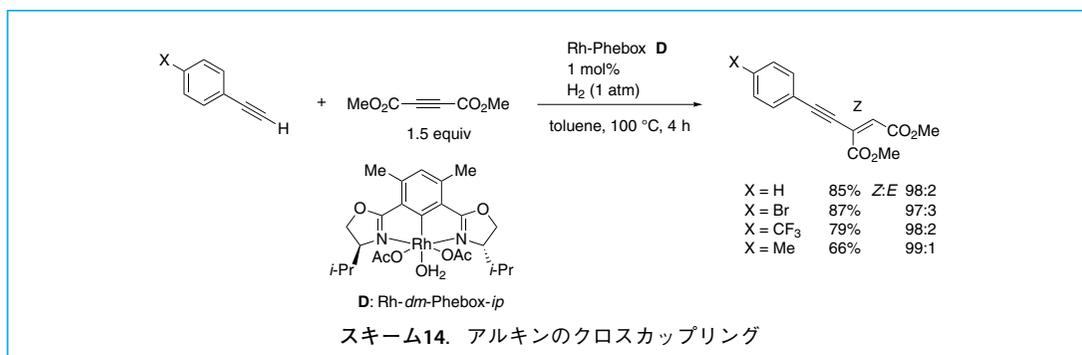
大嶋・真島等は、様々な置換基を有する Phebox の Rh 錯体の合成に成功し、 α -ケトエステルの不斉アルキニル化を試みた^{27a)}。アリールおよびアルキル置換のアセチレンを用いて、種々官能基を有する



ロパルジリアルアルコールの合成に成功し、エナンチオ選択性は99%に達した（スキーム13）。さらにアセチリド錯体にすることにより触媒活性を高め、ケチミノエステルのアルキニル化に成功している^{27b)}。

5-2. アルキンのクロスカップリング

Rh-Phebox 錯体が、末端アルキンとアセチレンジカルボン酸エステルとのカップリング反応を触媒的に推進する能力があることが見いだされた（スキーム14）²⁸⁾。錯体Dを用い100℃で4時間、水素雰囲気下で反応が進行する。Z体が選択的に得られる。アセチリド錯体が単離、構造解析された。末端アルキンからアセテート配位子による脱プロトン化を経てアセチリド錯体の生成と続き、アセチレンジカルボン酸の挿入を経て、エンインの脱離が起こる反応機構が示された。



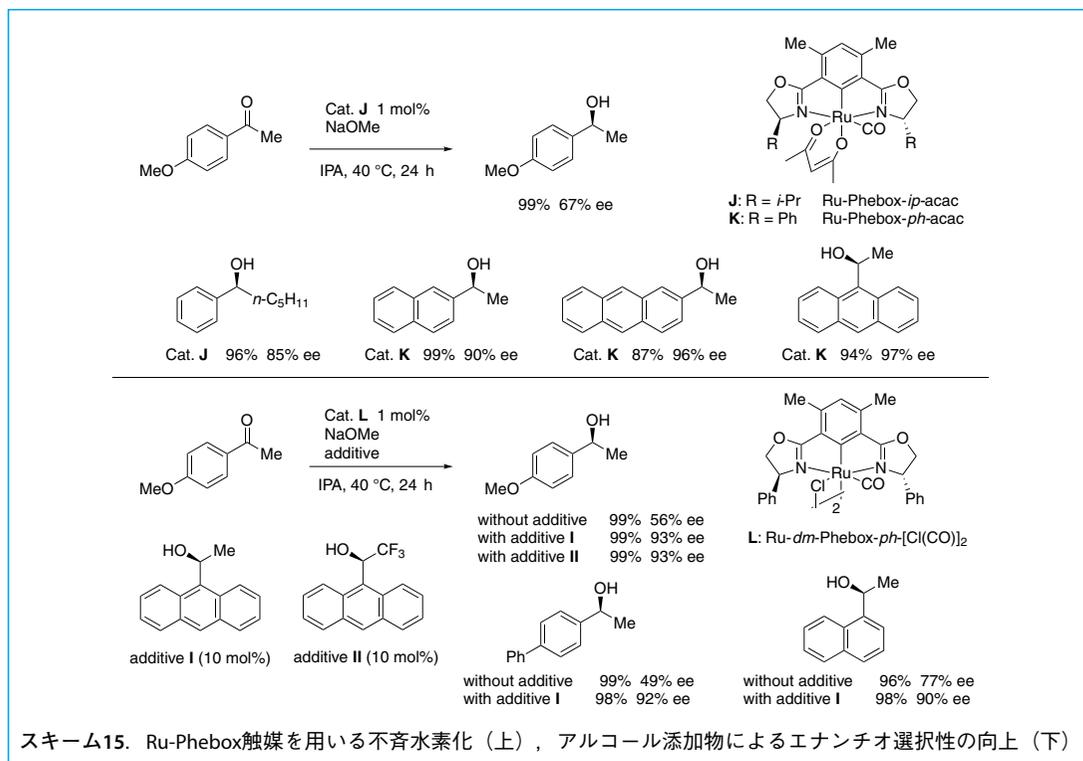
6 Rh-Phebox 錯体を用いるその他の C-C 結合形成反応

Rh-Phebox 錯体は、幾つかの C-C 結合形成反応に触媒活性を示した。ベンズアルデヒドとシクロヘキサノンあるいはシクロヘキセノンの不斉直接的アルドール反応^{29,30)}、アリルおよびメタリルズ置換化合物を用いたアルデヒドの不斉アリル化³¹⁾、 α -シアノプロピオン酸のアクロレインに対するマイケル付加反応³²⁾、錯体上でのイソシアノエステルのアルドール反応³³⁾、ダニシェフスキーエンとグリオキシラートのヘテロディールス・アルダー反応などがある³⁴⁾。いずれも、Rh 錯体の空配座をルイス酸として利用した反応である。

7 Ru-Phebox 錯体を用いる不斉触媒反応

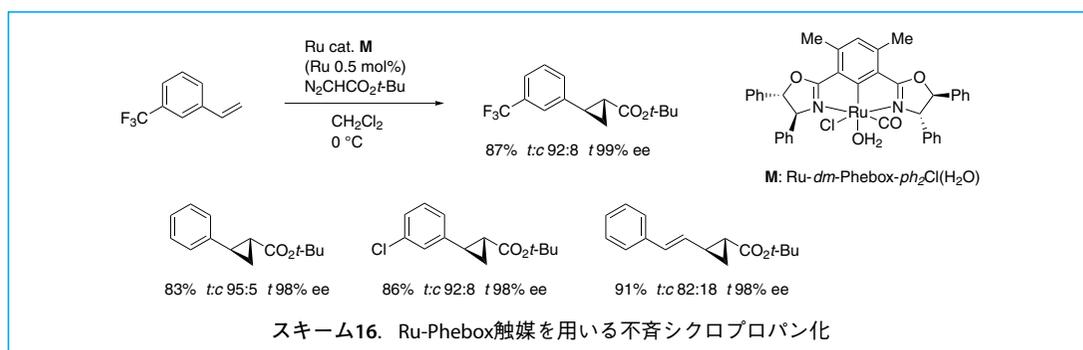
7-1. ケトンの不斉水素化

Ru-Phebox 錯体 J と K は、ケトンの水素化能があることが判明した（スキーム15上）³⁵⁾。置換フェニルメチルケトン類ではエナンチオ選択性が中程度で留まっており、例えば *p*-メトキシフェニルメチルケトンでは、67% ee と中程度である。一方で、ナフチルやアントラセニルメチルケトン類のような立体的に嵩高いケトンが高いエナンチオ選択性を示した。種々検討の結果、嵩高いアリール基を有する光学活性二級アルコール I と II の増加もしくは添加がエナンチオ選択性を向上させていることが分かった（スキーム15下）³⁶⁾。アルコールの添加が効果的である現象は極めてめずらしい。嵩高いアントラセニルアルコールが Ru に配位して面選択を制御しているものと考えられる。



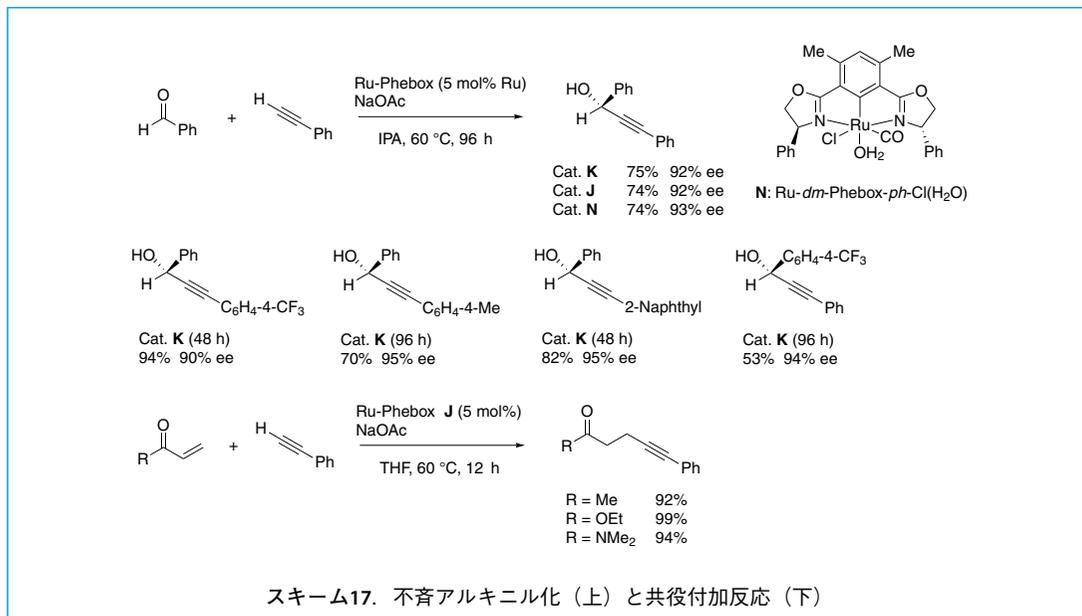
7-2. 不斉シクロプロパン化

Ru-Phebox 単量体 **M** は、エタノール中マグネシウムを還元剤としてえられる（スキーム 16）¹⁰⁾。錯体 **M** は、スチレンのシクロプロパン化の触媒として活性を示し、トランス選択的かつエナンチオ選択的にシクロプロパン化合物を与えた。



7-3. 不斉アルキニル化と共役付加

Ru-Phebox 錯体は、末端アルキンとアルデヒドの不斉アルキニル化の良い触媒として用いることができ、光学活性プロパルジリアルコールを高エナンチオ選択的に与えた（スキーム 17）¹¹⁾。アセテート錯体は、塩基の添加をする必要はなく、カップリングが進行する。一方、 α,β -不飽和カルボニル化合物を基質とするとマイケル付加体を与える³⁷⁾。

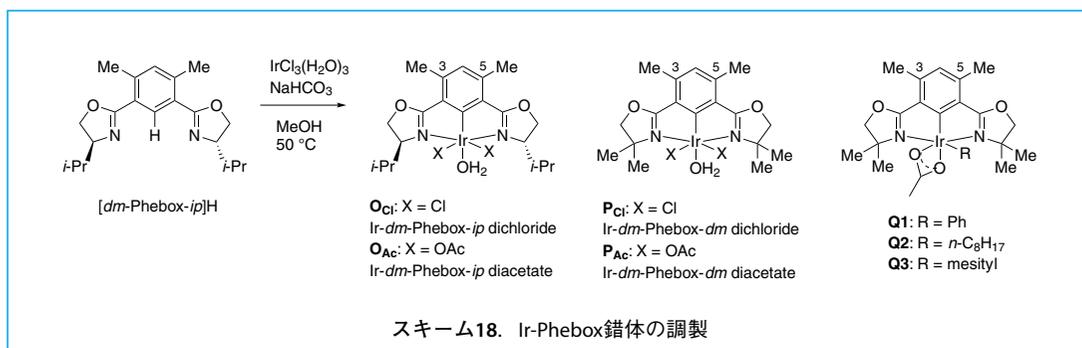


スキーム17. 不斉アルキニル化（上）と共役付加反応（下）

8 Ir-Phebox 錯体を用いる不斉触媒反応

8-1. Ir-Phebox 錯体上での C-H 活性化

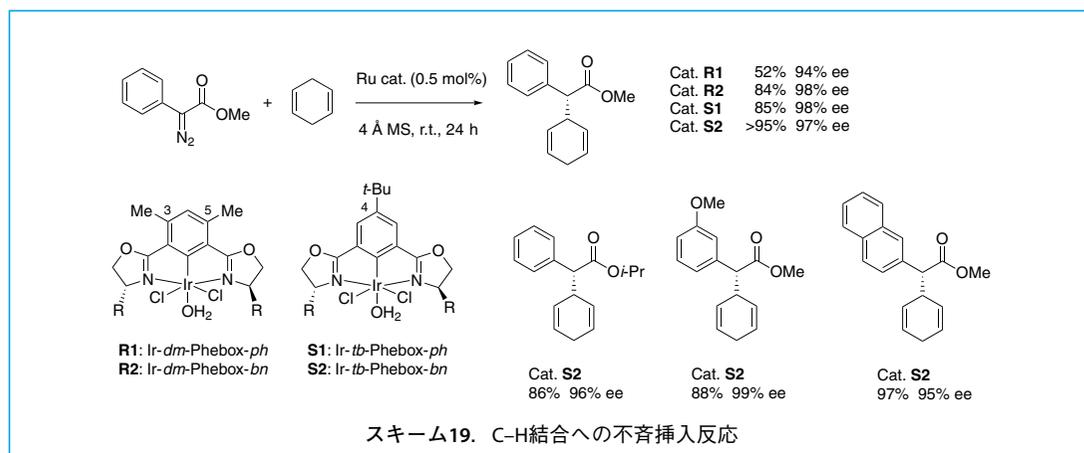
Ir-Phebox ジクロロ錯体は、[*dm*-Phebox]H あるいは [*4-tb*-Phebox]H とイリジウム塩の反応で C-H 活性化反応を経由して調製できる。さらに、酢酸銀との反応からジアセテート錯体へと誘導できる（スキーム 18）^{15,37,38,39,40}。キラルな Ir-Phebox **O** は、ロジウム錯体で示されたように不斉共役還元や不斉還元アルドール反応に活性を示し良好なエナンチオ選択性を示した¹⁵。さらに、我々のグループ、Goldberg のグループおよび Goldman のグループが、アセテート錯体 P_{Ac} がベンゼン、*n*-オクタン、メジチレンとそれぞれ C-H 結合活性化反応にてフェニル、オクチル、メジチル錯体が生成することを報告している^{37,38,39}。B₂pin₂ を用いたアレーン類のボリル化に活性を示した¹⁵。さらに、多くの触媒反応への展開に期待がかかる。



スキーム18. Ir-Phebox錯体の調製

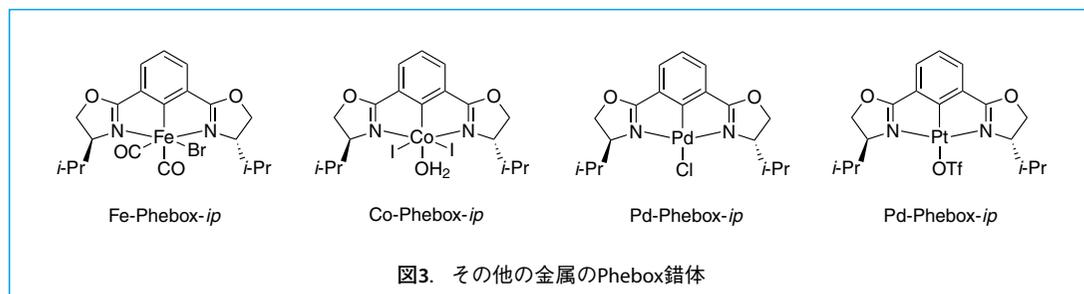
8-2. C-H結合への不斉挿入反応

Musaev, Davies, Blakey 等は, Ir-Phebox 錯体 **R**, **S** がシクロヘキサジエンへのカルベン挿入反応に活性であることを見だし高いエナンチオ選択性を得た (スキーム 19)⁴⁰⁾。生成物は, さらに α,α -ジアリール酢酸エステルへ誘導している。また, カルベン中間体の構造について理論計算の結果を踏まえた考察を加えている。



9 その他の金属の Phebox 錯体

他の金属の Phebox 錯体としては, 鉄⁴¹⁾, コバルト⁴²⁾, パラジウム⁴³⁾, 白金⁴⁴⁾, などがあり, 低原子価の金属錯体への [Phebox]X (X = ハロゲン原子) の酸化的付加で主に作られている。不斉触媒反応への展開は少なく, 今後の発展に期待したい。



他の金属錯体の例としては, van Koten 等の Phebox-Li や Phebox-Au を利用した Ti, V, Cr, Zr, Hf, Nb 錯体の合成があり⁴⁵⁾, Xu・Lu 等の Lu 錯体と高分子合成への利用がある⁴⁶⁾。

10 まとめ

光学活性ビス(オキサゾリニル)ピリジンから配位子としての概念を継承したビス(オキサゾリニル)フェニル配位子とその金属錯体を用いる不斉触媒反応は、主にロジウム、ルテニウムを用いて展開され高いエナンチオ選択性を達成してきた。貴重な金属を用いる不斉触媒反応が主であるが、低触媒量(1 mol%, あるいはそれ以下)かつ金属の回収をふくめ、環境に優しい面も持ち合わせている。これらの窒素系三座配位子とその錯体は、触媒的有機合成として実用的な利用価値があると考えられる。

不斉共役還元と不斉 1,2-ジオール合成の実施例

スキーム 7. (S)-エチル 3-(ナフタレン-1-イル)-3-フェニルプロパノエートの合成¹⁶⁾

(E)-エチル 3-(ナフタレン-1-イル)-3-フェニルアクリレート (302 mg, 1.0 mmol) と Rh-Phebox-*ip* ジアセテート A (5.4 mg, 0.010 mmol) のトルエン (20 mL) 溶液に、60 °C にてジエトキシメチルシラン (202 mg, 1.5 mmol) を加え、混合液を 2 時間攪拌した。反応終了後、0 °C で、THF (1 mL), メタノール (1 mL), 塩酸 (1 mL, 1 N) を加え、1 時間攪拌した。混合物を酢酸エチルで抽出し、重層水と飽和食塩水で洗浄した。抽出した有機相は、硫酸マグネシウムで乾燥し濃縮した。得られた粗生成物(油状)はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル/ヘキサン)にて精製し無色油状のプロピオン酸エステル (293 mg, 0.961 mmol, 96% 収率) を得た。: $[\alpha]_D^{24} = +16.8$ (c 1.01, CHCl₃); Chromatography: DAICEL CHIRALCEL OD-H, hexane/2-propanol (97:3, 1 mL/min), 27 °C, retention time = 9.7 min for *R* (minor) and 17.5 min (major) for *S*, 99% ee; HRMS-FAB (m/z, M = C₂₁H₂₀O₂): found: 327.1365 [M+Na]⁺, calcd: 327.1361.

スキーム 11. 4-クロロスチレンから (R)-1-(4-クロロフェニル)エタン-1,2-ジオールの合成²⁴⁾

Rh-Phebox-*ip* ジアセテート A (2.7 mg, 0.0050 mmol), ビス(ピナコラート)ジボロン (152 mg, 0.60 mmol), NaOt-Bu (2.5 mg, 0.026 mmol) をフラスコに秤りとりアルゴン雰囲気にて、THF (1.0 mL) と 4-クロロスチレン (69.3 mg, 0.50 mmol) を加えた。混合液は、60 °C で 1 時間攪拌した。室温にて、NaBO₃•4H₂O (385 mg, 2.5 mmol), THF (5 mL), 水 (2.5 mL) を加え、さらに 1 時間攪拌した。混合物を酢酸エチルで抽出し、濃縮して粗生成物を得、シリカゲルクロマトグラフィーにて精製した。白色固体の 1,2-ジオール (80.9 mg, 0.469 mmol, 94% 収率) を得た。: m.p. 84–86 °C: $[\alpha]_D^{22} = -57.4$ (c 1.0, CHCl₃); Chromatography: DAICEL CHIRALCEL OD-H, hexane/2-propanol (98:2, 1.5 mL/min): retention time = 46.0 min (major), 52.8 min (minor), 99.5% ee; Elemental Anal: calcd. (%) for C₈H₉ClO₂: C 55.67; H 5.26. Found: C 55.94; H 5.34.

謝辞

本研究の成果は、携わっていただいたスタッフ、学生、共同研究者すべての方の忍耐と努力によってできた成果であり、ここにお礼を申し上げます。また、文部科学省、日本学術振興会による科学研究費の支援に感謝いたします。

文献

- 1) Accounts: (a) H. Nishiyama, K. Itoh, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1995**, *53*, 500. (b) Y. Motoyama, H. Nishiyama, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2003**, *61*, 343. (c) H. Nishiyama, J. Ito, *Chem. Rec.* **2007**, *7*, 159. (d) H. Nishiyama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1133. (e) H. Nishiyama, J. Ito, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 203 (Feature Article). (f) J. Ito, H. Nishiyama, *Synlett* **2012**, *23*, 509. (g) J. Ito, H. Nishiyama, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **2013**, *71*, 791.
- 2) Related reviews: (a) M. Gómez, G. Muller, M. Rocamora, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 769. (b) F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159. (c) A. K. Ghosh, P. Mathivanan, J. Cappiello, *Tetrahedron: Asymm.* **1998**, *9*, 1. (d) G. Desimoni, G. Faita, P. Quadreil, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3119. (e) H. A. McManus, P. J. Guiry, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151.
- 3) (a) H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846. (b) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500.
- 4) (a) H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1247. (b) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223. (c) S.-B. Park, N. Sakata, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 303.
- 5) (a) J. H. Simpson, J. Godfrey, R. Fox, A. Kotnis, D. Kacsur, J. Hamm, M. Totelben, V. Rosso, R. Meuller, E. Delaney, R. P. Deshpande, *Tetrahedron: Asymm.* **2003**, *14*, 3569. (b) L. R. Marcin, D. J. Denhart, R. J. Mattson, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2651. (b) R. Anthes, O. Bello, O. Benoit, C.-K. Chen, E. Corbett, R. M. Corbett, A. J. DelMonte, S. Gingras, R. Livingston, J. Sausker, M. Soumeillant, *Org. Process Res. Dev.* **2008**, *12*, 168.
- 6) D. Cuervo, M. P. Gamasa, J. Gimeno, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 425.
- 7) E. Milezek, N. Boudet, S. Blakey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6825.
- 8) (a) Y. Kanazawa, Y. Tsuchiya, K. Kobayashi, T. Shiomi, J. Itoh, M. Kikuchi, Y. Yamamoto, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 63. (b) C. Bolm, K. Weigand, L. Völkel, C. Wulff, C. Bittner, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1173. (c) Y. Motoyama, M. Okano, H. Narusawa, N. Makihara, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2001**, *20*, 1580.
- 9) (a) J. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Organometallics* **2009**, *28*, 630. (b) J. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2008**, 1923.
- 10) J. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4986.
- 11) J. Ito, R. Asai, H. Nishiyama, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3860.
- 12) T. Naito, T. Yoneda, J. Ito, H. Nishiyama, *Synlett* **2012**, *23*, 2957.
- 13) Y. Kanazawa, H. Nishiyama, *Synlett* **2006**, 3343.
- 14) Y. Tsuchiya, Y. Kanazawa, T. Shiomi, K. Kobayashi, H. Nishiyama, *Synlett* **2004**, 2493.
- 15) J. Ito, T. Shiomi, H. Nishiyama, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1235.
- 16) K. Itoh, A. Tsuruta, J. Ito, Y. Yamamoto, H. Nishiyama, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10914.
- 17) Y. Yamamoto, N. Kirai, Y. Harada, *Chem. Commun.* **2008**, 2010.
- 18) Y. Naganawa, M. Kawagishi, J. Ito, H. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6873.
- 19) H. Nishiyama, T. Shiomi, Y. Tsuchiya, I. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6972.
- 20) T. Shiomi, J. Ito, Y. Yamamoto, H. Nishiyama, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 5594.
- 21) T. Shiomi, H. Nishiyama, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1651.
- 22) (a) T. Hashimoto, T. Shiomi, J. Ito, H. Nishiyama, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 12883. (b) T. Hashimoto, J. Ito, H. Nishiyama, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9408.
- 23) H. Nishiyama, J. Ishikawa, T. Shiomi, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7841.
- 24) K. Toribatake, H. Nishiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11011.
- 25) K. Toribatake, S. Miyata, Y. Naganawa, H. Nishiyama, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 3203.
- 26) (a) K. Toribatake, L. Zhou, A. Tsuruta, H. Nishiyama, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3551. (b) T. Shiomi, T. Adachi, K. Toribatake, L. Zhou, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2009**, 5987.

- 27) (a) T. Ohshima, T. Kawabata, Y. Takeuchi, T. Kakinuma, T. Iwasaki, T. Yonezawa, H. Murakami, H. Nishiyama, K. Mashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6296. (b) K. Morisaki, M. Sawa, R. Yonesaki, H. Morimoto, K. Mashima, T. Ohshima, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6194.
- 28) J. Ito, M. Kitase, H. Nishiyama, *Organometallics* **2007**, *26*, 6412.
- 29) H. Inoue, M. Kikuchi, J. Ito, H. Nishiyama, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 493.
- 30) M. Mizuno, H. Inoue, T. Naito, L. Zhou, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8985.
- 31) (a) Y. Motoyama, M. Okano, H. Narusawa, N. Makihara, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2001**, *20*, 1580. (b) Y. Motoyama, H. Nishiyama, *Synlett* **2003**, 1882.
- 32) Y. Motoyama, Y. Koga, K. Kobayashi, K. Aoki, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2968.
- 33) Y. Motoyama, K. Shimozono, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2002**, *21*, 1684.
- 34) Y. Motoyama, Y. Koga, H. Nishiyama, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 853.
- 35) (a) J. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2008**, 1923. (b) J. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Organometallics* **2009**, *28*, 630.
- 36) J. Ito, T. Teshima, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1105.
- 37) J. Ito, T. Kaneda, H. Nishiyama, *Organometallics* **2012**, *31*, 4442.
- 38) K. E. Allen, D. M. Heinekey, A. S. Goldman, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2013**, *32*, 1579. (b) K. E. Allen, D. M. Heinekey, A. S. Goldman, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2014**, *33*, 1337. (c) D. R. Pahls, K. E. Allen, K. I. Goldberg, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 6413.
- 39) (a) M. Zhou, S. I. Johnson, Y. Gao, T. J. Emge, R. J. Nielsen, W. A. Goddard, III, A. S. Goldman, *Organometallics* **2015**, *34*, 2879. (b) M. Zhou, A. S. Goldman, *Molecules* **2015**, *20*, 10122.
- 40) C. P. Owens, A. Varela-Álvarez, V. Boyarskikh, D. G. Musaev, H. M. L. Davies, S. B. Blakey, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2590.
- 41) (a) S. Hosokawa, J. Ito, H. Nishiyama, *Organometallics* **2010**, *29*, 5773. (b) J. Ito, S. Hosokawa, H. B. Khalid, H. Nishiyama, *Organometallics* **2015**, *34*, 1377.
- 42) S. Hosokawa, J. Ito, H. Nishiyama, *Organometallics* **2013**, *32*, 3980.
- 43) T. Takemoto, S. Iwasa, H. Hamada, K. Shibatomi, M. Kameyama, Y. Motoyama, H. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 3397.
- 44) (a) Y. Motoyama, H. Kawakami, K. Shimozono, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **2002**, *21*, 3408. (b) Y. Motoyama, Y. Mikami, H. Kawakami, K. Aoki, H. Nishiyama, *Organometallics* **1999**, *18*, 3584.
- 45) M. Stol, D. J. M. Snelders, J. J. M. de Pater, G. P. M. van Klink, H. Kooijman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **2005**, *24*, 743.
- 46) Y. Pan, T. Xu, G.-W. Yang, J. Kun, X.-B. Lu, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 2802.

執筆紹介

西山 久雄 (Hisao Nishiyama) 名古屋大学 名誉教授・大学院工学研究科 非常勤講師



【ご経歴】1975年 名古屋大学大学院工学研究科合成化学専攻修士課程修了, 1975-1980年 東レ株式会社, 1980年 豊橋技術科学大学 教務職員, 助手, 講師, 助教授, 1996年 教授, 2002年9月 名古屋大学へ転任(大学院工学研究科物質化学専攻教授), 2004年 化学・生物工学専攻応用化学分野教授, 2016年3月 定年退職。著書に, 小澤文幸・西山久雄 著「朝倉化学体系16 有機遷移金属化学」(朝倉書店)。

【主な受賞歴】1984年 日本化学会進歩賞, 1996年 有機合成化学協会賞(技術的), 2015年 有機合成化学協会賞(学術的)受賞。

【ご専門】有機合成化学, 有機金属化学, 不斉合成

【連絡先】E-mail: hnishi@apchem.nagoya-u.ac.jp

TCI 関連製品

Pybox および Phebox 配位子

B2217	(<i>R,R</i>)-2,6-Bis(4-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridine	250mg 7,400 円	1g 19,200 円	5g 65,800 円
B2218	(<i>S,S</i>)-2,6-Bis(4-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)pyridine		500mg 10,400 円	5g 65,800 円
B4196	(<i>S,S</i>)-4,6-Bis(4-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)- <i>m</i> -xylene			20mg 21,900 円

Rh-Phebox 錯体

B4195	Bis(acetato)aqua[(<i>S,S</i>)-4,6-bis(4-isopropyl-2-oxazolin-2-yl)- <i>m</i> -xylene]rhodium			10mg 21,900 円
-------	--	--	--	---------------

配位子合成主要原料

P0554	2,6-Pyridinedicarboxylic Acid	25g 4,800 円	100g 13,200 円	500g 41,300 円
I0159	Isophthaloyl Chloride		25g 2,000 円	500g 8,200 円
D4377	4,6-Dimethylisophthalic Acid		200mg 4,800 円	1g 16,600 円
V0058	L-Valinol (<i>S</i> -Valinol in the article)		5g 8,900 円	25g 32,400 円
D2751	Dichloro(<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) Dimer		1g 8,900 円	5g 27,600 円

アルデヒド

C0352	<i>trans</i> -Cinnamaldehyde		25mL 1,800 円	500mL 6,000 円
B2379	Benzaldehyde			500g 3,500 円

アルコキシシラン

D2403	Diethoxymethylsilane			25mL 11,600 円
T1040	Triethoxysilane	25mL 7,000 円	100mL 21,000 円	500mL 59,800 円

アルキン

A0090	Dimethyl Acetylenedicarboxylate	25mL 8,100 円	100mL 24,300 円	500mL 72,400 円
B3701	1-Bromo-4-ethynylbenzene		1g 7,600 円	5g 26,400 円
E0196	Ethynylbenzene	25mL 5,000 円	100mL 16,500 円	500mL 51,000 円
E0626	1-Ethynyl-4-(trifluoromethyl)benzene		1g 7,900 円	5g 27,500 円
E0655	4-Ethynyltoluene		5g 6,500 円	25g 22,000 円

ホウ素化合物

B1964	Bis(pinacolato)diboron (= B ₂ pin ₂)	1g 2,500 円	5g 6,800 円	25g 27,000 円	100g 65,000 円
S0446	Silver Tetrafluoroborate		5g 12,300 円	25g 42,800 円	

エステル

A1389	<i>tert</i> -Butyl Acrylate (stabilized with MEHQ)		25mL 1,700 円	500mL 5,300 円
A0143	Ethyl Acrylate (stabilized with MEHQ)		25mL 1,800 円	500mL 3,900 円
C0359	Ethyl Cinnamate	25g 2,000 円	100g 4,300 円	500g 10,500 円
T0432	Ethyl Trifluoroacetate	25g 3,500 円	100g 10,400 円	500g 31,700 円

その他

V0054	4-Vinylbiphenyl		1g 6,200 円	5g 18,400 円
C0290	4-Chlorostyrene (stabilized with TBC)		10mL 5,000 円	25mL 9,900 円
C0468	1,4-Cyclohexadiene (stabilized with BHT)		10mL 10,100 円	25mL 20,200 円
D1091	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamide (stabilized with MEHQ)		25g 2,200 円	500g 6,000 円
M0105	4'-Methoxyacetophenone		25g 2,400 円	500g 15,100 円
M0460	Methyl Vinyl Ketone (stabilized with HQ + AcOH)	25mL 3,900 円	100mL 11,700 円	500mL 33,400 円
S0450	Sodium <i>tert</i> -Butoxide	25g 2,100 円	100g 6,000 円	500g 16,700 円
S0887	Sodium Perborate Tetrahydrate		25g 1,900 円	500g 3,900 円
T1520	(<i>R</i>)-(-)-2,2,2-Trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol		100mg 10,700 円	1g 64,200 円
T3354	3-(Trifluoromethyl)styrene (stabilized with HQ)		1g 13,400 円	5g 46,900 円

新元素の命名

佐藤 健太郎

79 Au Gold 197.0	80 Hg Mercury 200.6	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 209.0	84 Po Polonium (210)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
111 Rg Roentgenium (280)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (289)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)
64 Gd Gadolinium 157.3	65 Tb Terbium 158.9	66 Dy Dysprosium 162.5	67 Ho Holmium 164.9	68 Er Erbium 167.3	69 Tm Thulium 168.9	70 Yb Ytterbium 173.1	71 Lu Lutetium 175.0

去る2016年11月30日、国際純正・応用化学連合（IUPAC）から、113、115、117、118番の4元素の名称が確定したと発表があった。113番元素の名称は発見者の提案どおり、ニホニウム（元素記号Nh）に決定した。周期表に我が国の名が刻まれたことは、日本人の一人として大変喜ばしい。他の3元素も当初の提案から変更はなく、115番がモスコビウム（元素記号Mc）、117番がテネシン（元素記号Ts）、118番がオガネソン（元素記号Og）に落ち着いている。

ニホニウムの名称決定までの経緯は、以前にも本欄で記した。今回は、最近合成・発見された元素の命名事情について書いてみよう。

新元素を発見しても、どのような名前をつけてもよいというわけではない。ガイドラインによれば、元素名の語幹は（1）神話にちなむもの（2）鉱物名（3）国名や地名（4）元素の性質（5）科学者の名から採ることとなっている。

鉱物の名にちなむ元素名は、ジルコニウムやモリブデンなどかつては数多くあった。しかし近年では、新元素は鉱物から分離するのではなく、核反応によって作り出されるものになったため、鉱物名から採るケースは見られなくなっている。

神話にちなむものは、ギリシャ神話の太陽神ヘリオスから採ったヘリウム、北欧神話の雷神トールにちなむトリウムなどの例がある。ただしこうした神話にちなむ命名も、95番以降の元素には行われなくなっている。

元素の性質にちなむものは、「不安定」を意味するアスタチン、「放射性」を意味するラドンとラジウム、「放射線」に由来するアクチニウムなどがあるが、これらは近年作り出された元素には

みな当てはまる特徴だ。原子番号が100を超える大きな元素は、せいぜい数原子から数百原子程度しか作り出せないから、化学的性質などの解明も難しい。このため、元素の性質からの命名も近年は行なわれていない。

というわけで95番以降の人工元素は、全て地名・国名または科学者の名から名称が採られている。ただし科学者といえどもやはり人間であり、今の周期表に載る名前が決まるまでには、様々なごたごたや騒動があった。

天然に存在する元素は92番のウランまでであり、これより大きな元素は原子核へ中性子などの粒子を照射するか、あるいは原子核同士を衝突融合させることで作り出される（正確には、93番ネプツニウムと94番プルトニウムは天然のウラン鉱石にもごく微量存在することが、後に判明している）。93番から103番までは、エドウィン・マクミラン、グレン・シーボーグ、アル・ギオルソらの率いるアメリカチームの独壇場で、このため95番元素はアメリシウム、97番と98番元素は、彼らの所属したカリフォルニア大学バークレー校にちなんで、それぞれバークリウムとカリホルニウムと命名されている。

彼らは母国や母校の名をアピールするばかりではなく、過去の偉大な科学者を讃えることも忘れなかった。96番元素はマリー・キュリーにちなんでキュリウム、99番元素はアルベルト・アインシュタインの名からアインスタイニウム、100番はエンリコ・フェルミに敬意を表してフェルミウムと命名されている。

103番ローレンシウムは、サイクロトロンを発明者であるアーネスト・ローレンスの名から命名された。ローレンスは、多くの超ウラン元素を発見したバークレー放射線研究所で所長を務めた人物であり、後にこの研究所はローレンス・バークレー国立研究所と名を改められている。また、近年アメリカの重元素研究の中心地となっているローレンス・リバモア国立研究所も、彼の名を讃えたものだ。

このように、元素名は核物理学者の名を取ったものが大多数だが、102番元素に対しては化学者アルフレッド・ノーベルの名を記念し、ノーベリウムの名がつけられている。もちろんノーベルはこの核物理学分野に対して直接に貢献してはいないが、自らの名を冠した賞を設立することで、新元素発見を大いに推進したということだろうか。

101番元素の命名は、当時少々物議を醸した。バークレーチームは、周期表の創始者であるドミトリー・メンデレーエフの名から、この元素をメンデレビウムと命名したのだ。もちろんメンデレーエフの功績は永遠に記念されてしかるべきものではあるが、当時（1955年）は東西冷戦のさなかであり、ロシア出身のメンデレーエフをアメリカ人が讃えることははばかられる空気があった。それでもこの命名がなされたことは、ある意味でアメリカの余裕の表れでもあっただろう。

しかし元素発見レースにおけるアメリカの独走は、1964年に唐突に終わりを迎える。ゲオルギー・フリョーロフ率いるソ連チームが、104番元素の合成に成功したと発表したのだ。彼らは自国の核物理学者イーゴリ・クルチャトフの名を取って、この元素をクルチャトビウムと命名した。

この「核物理学のスプートニク・ショック」というべき事態に、アメリカチームは大いに慌てた。ソ連チームのデータは不十分であるとし、自分たちも104番元素を作ってラザホージウムと命名したのだ。物理学者アーネスト・ラザフォードの名を記念したものであった。

この後米ソ両陣営は、「自分たちが発見した」と主張する新元素に、それぞれ独自の名称を与え、科学界は大いに混乱した。特に106番元素には、アメリカ側はまだ存命であったグレン・シーボーグの名を取って「シーボーギウム」と命名する。存命人物からの命名を禁ずる規定があるわけではないが、いかにも政治的ではあり、かつてのメンデレビウムに象徴される国際協調の精神は完全に消え失せた感があった。

80年代には、西ドイツ（当時）のチームも元素発見レースに参戦して戦いは三つ巴となり、長い混乱と議論が続いた。ついに調停に乗り出したIUPACがデータを精査し、104番から109番までの元素名を確定させたのは、とくに冷戦も終結した1997年のことであった。

その後、アメリカチームによる118番元素のデータ捏造事件などもあり、同国の重元素研究に関する予算は大幅に削られた。このためロシアの施設を用いた共同研究を行なうしかなくなり、アメリカチームは勢いを失った。今回名称が確定した元素のうち、117番こそオークリッジ国立研究所などがあるテネシー州から名を取り「テネシン」と名づけられたが、115番はロシアの首都モスクワからとって「モスコビウム」、118番はロシアの元素研究を主導したユーリ・オガネシアンの名から「オガネソン」と命名された。オガネシアンは存命の人物であり、ソ連において106番元素の研究を主導した人物でもある。彼の名がつけられたのは、命名権をアメリカに奪われた106番シーボーギウムに対する、ロシア側の意趣返しと見えなくもない。

エルヴィン・シュレーディンガー、ヴェルナー・ハイゼンベルク、ヴォルフガング・パウリなど、まだ元素名になっていない科学者はたくさんいる。18族元素である118番元素には、希ガス化学の父であるウィリアム・ラムゼーを讃える名称などもよかったのではと筆者は思う。過熱する元素発見レースの中で、科学者たちがこうした命名を行なう余裕を取り戻すのは、まだもう少し先なのかもしれない。

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

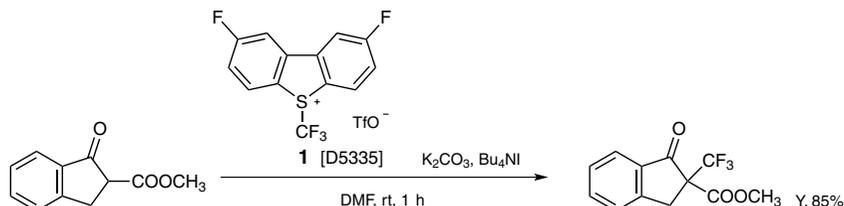
トリフルオロメチル化のための新しい梅本試薬Ⅱ

D5335 2,8-Difluoro-5-(trifluoromethyl)-5*H*-dibenzo[*b,d*]thiophen-5-ium

Trifluoromethanesulfonate (1)

5g 5,300円 25g 18,000円

トリフルオロメチル基は、高い電気陰性度、高い代謝安定性、高い疎水性を有する置換基であり、そのため、トリフルオロメチル基を導入する反応は、医薬、農薬、機能性材料の開発において重要な反応のひとつです。梅本らにより開発された *S*-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウム塩 **1** は、求電子的なトリフルオロメチル化剤として機能します。例えば塩基性条件下、β-ケトエステルのα位のトリフルオロメチル化、インドール類の2位への直接トリフルオロメチル化、可視光レドックス触媒を利用したスチレン類へのヒドロキシトリフルオロメチル化反応など、幅広い基質のトリフルオロメチル化に適用できます¹⁾。



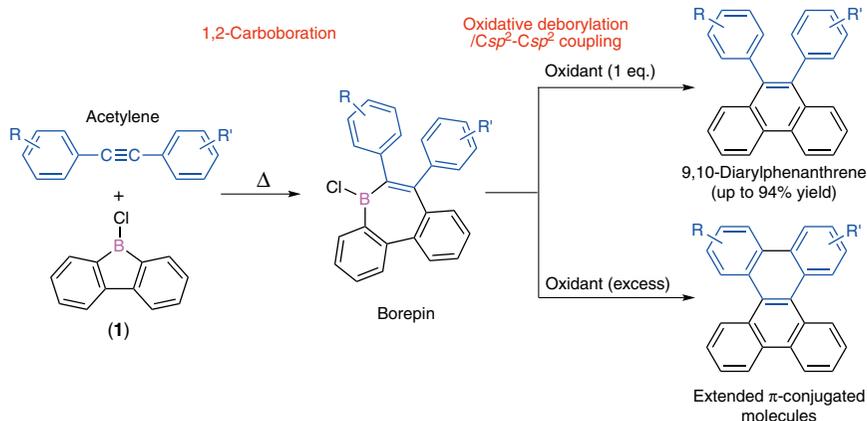
文献

- 1) Halogenated *S*-(perfluoroalkyl) dibenzothiophenium salt and its production methods
T. Umemoto, B. Zhang, T. Zhu, X. Zhou, Y. Li, PCT Int. Appl. WO 2016107578, 2016.

拡張π共役化合物合成に有用なボラフルオレン

C3421 9-Chloro-9-borafluorene (1)

1g 19,600円



福島と庄子らは、9-クロロ-9-ボラフルオレン (**1**) とアセチレンとの1,2-カルボホウ素化反応と、それに続く酸化的脱ホウ素化/*Csp*²-*Csp*²カップリング反応により、拡張π共役化合物がワンポットで得られることを報告しています。本手法により、有機エレクトロニクスの基盤となる化合物群であるπ共役化合物を幅広く合成することができます。

文献

- 1) Y. Shoji, N. Tanaka, S. Muranaka, N. Shigeno, H. Sugiyama, K. Takenouchi, F. Hajjaj, T. Fukushima, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12704.

p 型有機半導体：可溶性 DNNT 前駆体

D5153 *endo*-DNNT-PMI (DNNT-Precursor) (1)

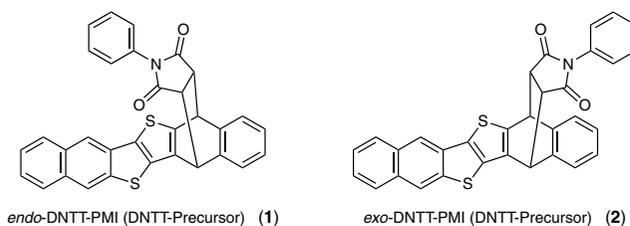
50mg 29,500 円

D5154 *exo*-DNNT-PMI (DNNT-Precursor) (2)

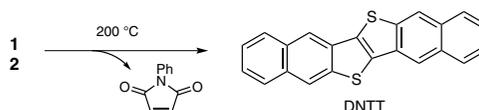
50mg 29,500 円

プリントドエレクトロニクス (PE) は、印刷技術を用いることでローコストで大量に電子回路を作成することを可能にする技術として注目されています。プラスチックフィルムや紙などのフレキシブルな基板上に PE の技術を用いて回路を作成することで、フレキシブルなセンサーやディスプレイ・太陽電池が実現可能となります。一方、これらセンサー等に用いられる回路を印刷で形成するには、高性能な可溶性有機半導体が必要になります。

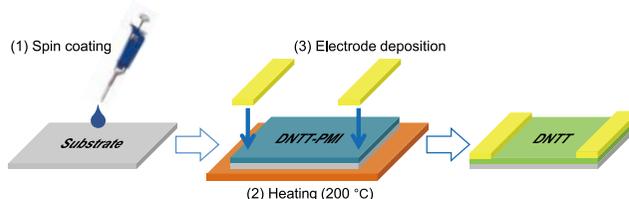
瀧宮らが開発した Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*f*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DNNT) は、大気下安定で高い移動度を示す高性能 p 型有機半導体材料として幅広く使われています¹⁾。DNNT は一般的な有機溶媒に難溶であるため、溶液プロセスでデバイスを作成するには DNNT を可溶化させる必要があります。そこで、熱脱離可能な置換基を導入した *endo*-DNNT-PMI (1) と *exo*-DNNT-PMI (2) は、DNNT の可溶化に有効な DNNT 前駆体として注目されています。



DNNT-PMI は、約 200 °C で *N*-フェニルマレイミド部位が脱離して DNNT に変換されます。



これにより、基板上に DNNT-PMI を塗布後、加熱することで DNNT 薄膜を溶液プロセスで作成することが可能となり、実際にトランジスタや不揮発性メモリの作成にも成功しています²⁾。



さらに、帝人株式会社の協力の下、弊社製品である DNNT-PMI を用いて有機電界効果トランジスタを作成し評価を行ったところ、*exo*-DNNT-PMI において $\mu_{\max} = 2.33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、*endo*-DNNT-PMI において $\mu_{\max} = 1.18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高いホール移動度を示しました。

文献

- 1) T. Yamamoto, K. Takimiya, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2224.
- 2) a) Y. Kimura, T. Nagase, T. Kobayashi, A. Hamaguchi, Y. Ikeda, T. Shiro, K. Takimiya, H. Naito, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 727. b) A. Hamaguchi, T. Negishi, Y. Kimura, Y. Ikeda, K. Takimiya, S. Z. Bisri, Y. Iwasa, T. Shiro, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6606. c) J. Soeda, T. Okamoto, A. Hamaguchi, Y. Ikeda, H. Sato, A. Yamano, J. Takeya, *Org. Electron.* **2013**, *14*, 1211. d) Y. Kimura, A. Hamaguchi, Y. Ikeda, T. Nagase, H. Naito, K. Takimiya, T. Shiro, *Appl. Phys. Express* **2015**, *8*, 101601.

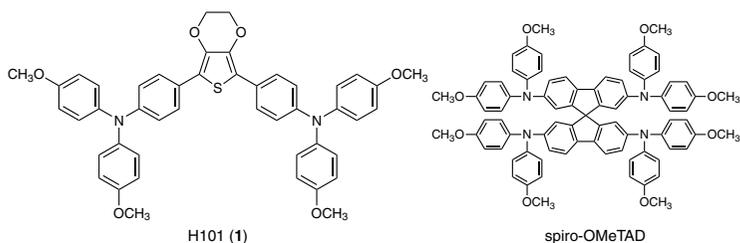
ペロブスカイト太陽電池向け新規ホール輸送材料：H101

D5155 H101 [= 4,4'-(2,3-Dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine-5,7-diyl)-bis[N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline]] (1)

200mg 11,500 円

近年、新たな太陽電池としてペロブスカイト太陽電池が注目を集めており、当デバイスに使われる新規ホール輸送材料 (HTM) の開発も行われています。Grimsdale らは、新しいホール輸送材料としてエチレンジオキシチオフェン構造を中心に有する H101 (1) を報告しています¹⁾。1 は、スピロビフルオレン骨格を有する spiro-OMeTAD と比較して合成経路が単純であることが利点としてあげられます。また、2014 年には、1 を用いて作製されたペロブスカイト太陽電池素子の光電変換効率が 13.2% を示すことが報告されています。この結果は、比較対象として作製された spiro-OMeTAD を使用した素子の光電変換効率 13.7% とほぼ同等の値でした¹⁾。

Au
HTM layer (1)
TiO ₂ + Perovskite
FTO
Glass



文献

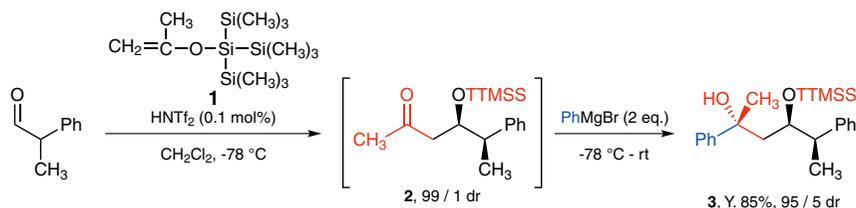
- 1) A simple 3,4-ethylenedioxythiophene based hole-transporting material for perovskite solar cells
H. Li, K. Fu, A. Hagfeldt, M. Grätzel, S. G. Mhaisalkar, A. C. Grimsdale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4085.

高立体選択的なアルドール反応に有用なシリルエノールエーテル

I0885 Isopropenyloxytris(trimethylsilyl)silane (1)

1g 15,800 円

イソプロペニルオキシトリス(トリメチルシリル)シラン (1) は、ケイ素原子上に 3 つのトリメチルシリル基が置換したシリルエノールエーテルです。かさ高い構造を持つトリス(トリメチルシリル)シリル基 (TTMSS) はスーパーシリル基とも呼ばれており、高立体選択性の発現に寄与します。例えば酸触媒存在下、1 に 2-フェニルプロパノールを作用させると、立体選択的にアルドール反応が進行し、付加体 2 がほぼ単一の立体異性体として生成します。続くフェニルマグネシウムブロミドとの付加反応では、*anti* 選択的に反応が進行し、三成分付加体 3 が高いジアステレオ選択性で得られます¹⁾。



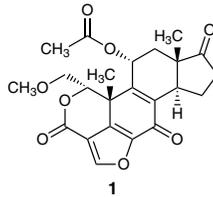
文献

- 1) M. B. Boxer, M. Akakura, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1580.

PI3K 阻害剤

W0007 Wortmannin (1)

20mg 37,800 円



オートファジーはリソソームによって細胞質の物質を消化する代謝過程で、オートファゴソームと呼ばれるオルガネラによって引き起こされます^{1,2)}。オートファジーはmTOR, AKT, MARKといった種々のセリン/スレオニンキナーゼによって制御されます³⁾。イノシトールリン酸3-キナーゼ (PI3Ks) もまたオートファジーを制御する酵素の一種です。特にクラスⅢ PI3Kはオートファゴソームの形成に介在し、PI3Kとベクリンの複合体がオートファジーを制御します^{4,5)}。

ウォルトマンニン (1) はPI3Kの強い阻害剤です。fMLPで刺激した好中球のホスファチジルイノシトール3,4,5-三リン酸の形成は1によって濃度依存的に阻害されます (IC₅₀: 5 nM)⁶⁾。ラットの肝細胞を1で処理すると、IC₅₀が30 nMでオートファジーを阻害します⁷⁾。

人工多能性幹細胞 (iPSCs) はその性質上、自己複製と分化により幹細胞自身を腫瘍原性に行うことが知られています⁸⁾。ZouboulisらはiPSCsに関して1が速やかにアポトーシスを引き起こすことを報告しています⁹⁾。彼らはその論文の中で、1を用いたアポトーシスによる残存未分化iPSCsの除去について議論しています。

mTOR: mammalian target of rapamycin

AKT: from the name of AKT8 retrovirus (*J. Exp. Med.* **1988**, 167, 1259.)

MARK: mitogen-activated protein kinase

fMLP: N-formyl-L-methionyl-L-leucyl-L-phenylalanine

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

- Historical landmarks of autophagy research
Y. Ohsumi, *Cell Res.* **2014**, 24, 9.
- Autophagy: renovation of cells and tissues
N. Mizushima, M. Komatsu, *Cell* **2011**, 147, 728.
- Regulation of autophagy by kinases
S. Sridharan, K. Jain, A. Basu, *Cancers* **2011**, 3, 2630.
- Two distinct Vps34 phosphatidylinositol 3-kinase complexes function in autophagy and carboxypeptidase Y sorting in *Saccharomyces cerevisiae*
A. Kihara, T. Noda, N. Ishihara, Y. Ohsumi, *J. Cell Biol.* **2001**, 152, 519.
- Beclin-phosphatidylinositol 3-kinase complex functions at the trans-Golgi network
A. Kihara, Y. Kabeya, Y. Ohsumi, T. Yoshimori, *EMBO Rep.* **2001**, 2, 330.
- Wortmannin is a potent phosphatidylinositol 3-kinase inhibitor: the role of phosphatidylinositol 3,4,5-trisphosphate in neutrophil responses
A. Arcaro, M. P. Wyman, *Biochem. J.* **1993**, 296, 297.
- The phosphatidylinositol 3-kinase inhibitors wortmannin and LY294002 inhibit autophagy in isolated rat hepatocytes
E. F. C. Blommaert, U. Krause, J. P. M. Schellens, H. Vreeling-Sindelárová, A. J. Meijer, *Eur. J. Biochem.* **1997**, 243, 240.
- Variation in the safety of induced pluripotent stem cell lines
K. Miura, Y. Okada, T. Aoi, A. Okada, K. Takahashi, K. Okita, M. Nakagawa, M. Koyanagi, K. Tanabe, M. Ohnuki, D. Ogawa, E. Ikeda, H. Okano, S. Yamanaka, *Nat. Biotechnol.* **2009**, 27, 743.
- PI3K/AKT signaling pathway is essential for survival of induced pluripotent stem cells
A. M. Hossini, A. S. Quast, M. Plötz, K. Grauel, T. Exner, J. Küchler, H. Stachelscheid, J. Eberle, A. Rabien, E. Makrantonaki, C. C. Zouboulis, *PLoS ONE* **2016**, 11, e0154770.

関連製品

M2410 LY294002

25mg 29,500 円

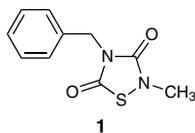
10975 PluriSIn 1

20mg 12,500 円 100mg 43,800 円

グリコーゲン合成酵素キナーゼ (GSK) 阻害剤

B4436 TDZD-8 (1)

5mg 5,800 円 25mg 21,200 円



グリコーゲン合成酵素キナーゼ-3 (GSK-3) はセリン/スレオニンキナーゼの一種で、ウサギの骨格筋から初めて単離されました¹⁾。哺乳類の GSK-3 には GSK-3 α と GSK-3 β を含む 2 種類のアイソフォームがあり、それらは別の遺伝子 (GSK3A, GSK3B) にコードされています²⁾。GSK-3 は wnt/ β -catenin 経路を含む種々のシグナリング経路に関係しています³⁾。

多くの GSK-3 阻害剤が報告されており、ATP 競合阻害剤と ATP 非競合阻害剤に大別されます⁴⁾。

TDZD-8 (Thiadiazolidine-8, **1**) は GSK-3 の ATP 非競合阻害剤です (Table, Study I)⁵⁾。興味深いことに、PKC のアイソフォームを用いた研究では PKC β 1 や PKC δ , PKC ι も **1** によって阻害されます⁶⁾。

Table Inhibition of selected protein kinases by TDZD-8^{5,6)}

	Protein kinase	IC ₅₀ (μ M)
Study I	GSK-3 β	2
	Cdk-1/cyclin B	> 100
	Ck-II	> 100
	PKA	> 100
	PKC	> 100
	PKC β 1	1.4
Study II	PKC δ	1.1
	PKC ι	5.5
	FLT3	673

本製品は試薬であり、試験・研究用のみにご利用ください。

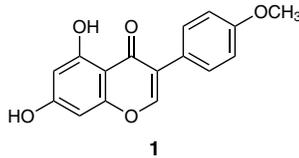
文献

- Glycogen synthase kinase-3 from rabbit skeletal muscle, separation from cyclic-AMP-dependent protein kinase and phosphorylase kinase
N. Embi, D. B. Rylatt, P. Cohen, *Eur. J. Biochem.* **1980**, *107*, 519.
- Molecular cloning and expression of glycogen synthase kinase-3/Factor A
J. R. Woodgett, *EMBO J.* **1990**, *9*, 2431.
- GSK-3: Tricks of the trade for a multi-tasking kinase
B. W. Doble, J. R. Woodgett, *J. Cell Sci.* **2003**, *116*, 1175.
- Glycogen synthase kinase-3 (GSK-3)-targeted therapy and imaging
M. K. Pandey, T. R. DeGrado, *Theranostics* **2016**, *6*, 571.
- First non-ATP competitive glycogen synthase kinase 3 β (GSK-3 β) inhibitors: Thiadiazolidinones (TDZD) as potential drugs for the treatment of Alzheimer's disease
A. Martinez, M. Alonso, A. Castro, C. Pérez, F. J. Moreno, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 1292.
- Rapid and selective death of leukemia stem and progenitor cells induced by the compound 4-benzyl, 2-methyl, 1,2,4-thiadiazolidine, 3,5 dione (TDZD-8)
M. L. Guzman, X. Li, C. A. Corbett, R. M. Rossi, T. Bushnell, J. L. Liesveld, J. Hébert, F. Young, C. T. Jordan, *Blood* **2007**, *110*, 4436.

チロシンキナーゼ阻害剤：バイオカニン A

B4098 Biochanin A (1)

200mg 5,400 円 1g 16,200 円 5g 54,700 円



バイオカニン A (1) はエストロゲン様物質で種々の植物より単離されています^{1,2)}。1 はチロシンプロテインキナーゼを阻害します³⁾。

これまでの多くの研究で 1 による PPAR α と PPAR γ の活性化を支持するデータが報告されています⁴⁾。1 はまた 3T3-L1 細胞において脂質生成を誘導します⁵⁾。脂肪由来幹細胞において、1 は脂肪細胞への分化を阻害し、造骨細胞への分化を促進します⁶⁾。

PPAR: peroxisome proliferator-activated receptor

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 review of the effects of plant estrogenic substances on animal reproduction
D. E. Samuel, *Ohio J. Sci.* **1967**, 67, 308.
- 2) Biochanin A and formononetin content in red clover varieties at several maturity stages
W. Dedio, K. W. Clark, *Can. J. Plant Sci.* **1968**, 48, 175.
- 3) Inhibition of tyrosine protein kinase activity by synthetic isoflavones and flavones
H. Ogawara, T. Akiyama, S. Watanabe, N. Ito, M. Kobori, Y. Seoda, *J. Antibiot.* **1989**, 42, 340.
- 4) Natural product agonists of peroxisome proliferator-activated receptor gamma (PPAR γ): a review
L. Wang, B. Waltenberger, E.-M. Pferschy-Wenzig, M. Blunder, X. Liu, C. Malainer, T. Blazevic, S. Schwaiger, J. M. Rollinger, E. H. Heiss, D. Schuster, B. Kopp, R. Bauer, H. Stuppner, V. M. Dirsch, A. G. Atanasov, *Biochem. Pharmacol.* **2014**, 92, 73.
- 5) Differential effects of isoflavones, from *Astragalus membranaceus* and *Pueraria thomsonii*, on the activation of PPAR α , PPAR γ , and adipocyte differentiation in vitro
P. Shen, M. H. Liu, T. Y. Ng, Y. H. Chan, E. L. Yong, *J. Nutr.* **2006**, 136, 899.
- 6) Biochanin A promotes osteogenic but inhibits adipogenic differentiation: Evidence with primary adipose-derived stem cells
S.-J. Su, Y.-T. Yeh, S.-H. Su, K.-L. Chang, H.-W. Shyu, K.-M. Chen, H. Yeh, *Evid. Based Complement. Alternat. Med. (eCAM)* **2013**, 2013, 846039.

試薬カタログ



TCI Research Chemicals No.43

試験研究用試薬 約26,000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



Asia-Pacific Hybrid and Organic Photovoltaics Conference (AP-HOPV17)

2017年2月3日(金)~4日(土) パシフィコ横浜

日本化学会第97春季年会2017

2017年3月16日(木)~18日(土) 慶応義塾大学 日吉キャンパス

第58回日本植物生理学会年会

2017年3月16日(木)~18日(土) 鹿児島大学 郡元キャンパス

日本薬学会第137年会併催展示会

2017年3月25日(土)~27日(月) 仙台国際センター

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。