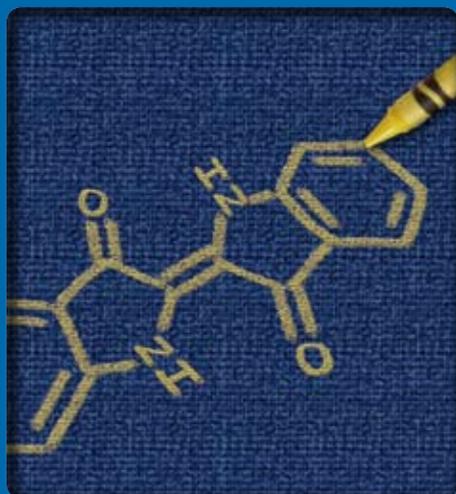


T C I メール

2014.4 **161**



目次

- 2** 化学よもやま話 身近な元素の話
- 色彩と化合物名(2)

佐藤 健太郎

- 6** 化学よもやま話 研究室訪問記
- 科学クラブを訪ねて
~福島県立福島高等学校スーパーサイエンス(SS)部~

- 11** 製品紹介
- 触媒的不斉[3+2]環化付加反応に有用なビスオキサゾリジンピリジン配位子
 - ヘテロアレーンスルホニル化キナアルカロイドアミン触媒
 - カチオン性金(I)錯体の調製に有用な一価金錯体
 - 扱いやすい求核的ヨウ素化試薬
 - 原子移動ラジカル重合に有用な多座配位子
 - NO検出用試薬
 - p53阻害剤
 - 植物苦味成分



色彩と化合物名 (2)

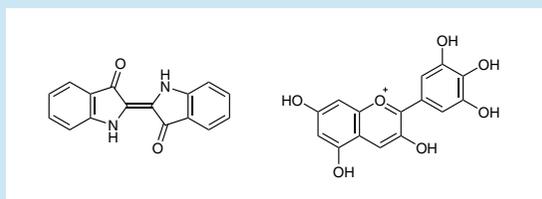
佐藤 健太郎

前回に続き、色の名前に由来する元素名・化合物名を紹介してゆこう。

青

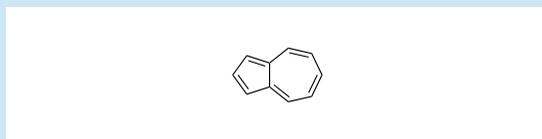
元素名で青にちなむものは二つ、49番のインジウムと55番のセシウムだ。インジウムはその輝線スペクトルが藍色であったことから、「藍」を意味する「indigo」から採られた。またセシウムは、やはり輝線スペクトルの色が青色であったことから、ラテン語で「空色」を意味する「caesius」から命名されている。

青は海の色、空の色でもあるが、なぜか生物界には青は珍しい。「青い鳥」が幸せの象徴であり、「青いバラ」が不可能の代名詞であることにも、それは示されている。天然の有機化合物で青系統のものは、藍の成分であるインディゴ、スマイレ属やデルフィニウム属の花の色素であるデルフィニジンなどが知られている程度だ。



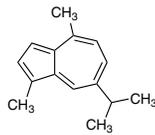
インディゴ (左) とデルフィニジン (右)

青色を示す炭化水素としては、アズレンがよく知られている。5員環と7員環から成り、ナフタレンの異性体に相当する。「azul」の語は「青」を意味し、フランスのリゾート地であるコート・ダジュール、サッカーのイタリア代表の愛称「アzzૂーリ」などは、これと同系列の言葉だ。



アズレン

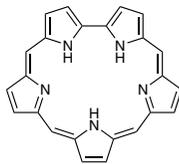
天然にもアズレン骨格を持った化合物は存在する。ルリハツタケというキノコは、一度見たら忘れられない鮮やかな青色をしているが、この色のもとになっているのがアズレン誘導体だ。この他、花の精油を加熱蒸留すると、青く色づくことがある。これは5員環と7員環が縮環した骨格のテルペン類が、加熱によって脱水・酸化を受け、グアイアズレンなどの化合物を生ずるためだ。これらには抗炎症作用があり、現在でも医薬として用いられる。胃薬やうがい薬などで青い色のものを見かけたら、それはアズレン誘導体によるものである可能性が高い。



グアイアズレン

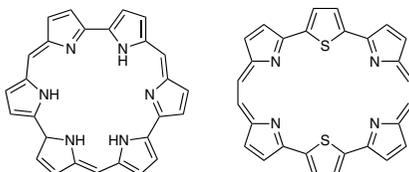
青い鉱物としては、サファイアがよく知られている。酸化アルミニウムの結晶に、鉄やチタンが不純物として混じることにより、青く着色して見えているものだ。ラテン語の「sapphirus」あるいはギリシャ語の「sappheiros」を語源とし、いずれも「青」を意味する。

R. B. Woodward らによるビタミン B₁₂ の全合成は、有機合成化学史上の金字塔としてあまりに有名であり、その膨大な試行錯誤の中で、いくつもの副産物を生んでいる。そのひとつが、ピロール単位5つを含んだ大環状化合物だ。これはその鮮やかな青色と、「ポルフィリン」の語尾をとって、「サフィリン」(sapphyrin) と命名された。これは、大環状ポルフィリノイドの化学が大発展する口火ともなっている。



サフィリン

この後合成された多くのポルフィリノイド化合物には、その色合いから宝石の名が付けられている。前回挙げたルビリンはそのひとつだが、他にも緑色のスマラグディリン（ラテン語でエメラルドを意味する「smaragdus」から）、やはり緑色のオザフィリン（ozaphyrin, オズの魔法使いのエメラルドシティから）、バラ色のロザリン（rosarin）、オレンジ色のオランガリン（orangarin）、青緑色のトゥルカサリン（turcasarin, ラテン語の「トルコ石」から）、紫色のアメジリン（amethyrin, アメジストから）、ブロンズ色のブロンザフィリン（bronzaphyrin）など、様々な有機化学の宝石が生み出されている。



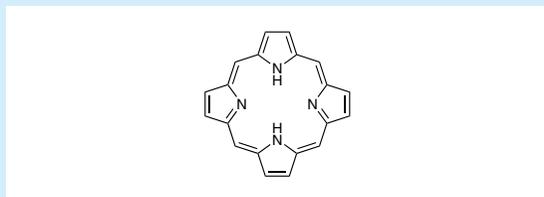
ロザリン (左) とブロンザフィリン (右)

紫

資源小国と呼ばれ、天然資源には恵まれていない我が国だが、生産量が世界トップの元素もあるのをご存知だろうか。正解はヨウ素で、世界の生産量の3分の1以上を日本が占めており、そのほとんどが千葉県の大塚里にある天然ガス鉱床から得られる。

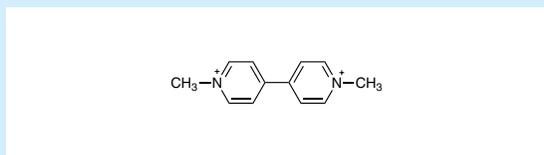
ヨウ素は1813年に、海藻を焼いた灰を酸処理し、発生する蒸気を集めることで得られた。この蒸気が紫色をしていたことから、ギリシャ語でスマイレ色を意味する「ioeides」からその名が採られている。日本語の「ヨウ素」は、iodineを音訳して名付けられたものだ。

先にも述べた通り、これまでに多様なポルフィリン誘導体が合成されており、様々な美しい色彩を示すことが知られている。その原点ともいべきポルフィリン自身は、きわめて希薄な溶液でも鮮やかに色づいて見えるほどの、濃い紫色だ。というわけでその名も、ギリシャ語で「紫」を意味する「porphyra」から採られている。



ポルフィリン

スマイレ色 (violet) を語源とする有機化合物に、ビオローゲン (viologen) がある。N-メチルピリジニウムカチオンを2つ、4位で背中合わせに結合させた構造を持つ。これが還元を受けてラジカルカチオンになった際、鮮やかな紫となることからこの名がついた。このラジカルカチオンが酸化されて元に戻る際に活性酸素が生じ、周辺の化合物を破壊する。このため、ビオローゲン類は農薬 (パラコート) として用いられるが、動物にとっても毒性が高いため、使用が禁止されている国もある。

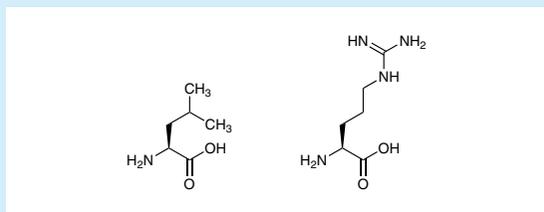


ビオローゲン

白

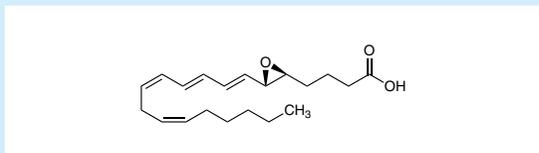
多くの有機化合物は白または無色であるが、「白」を語源とするものも存在する。ラテン語で白は「albus」であり、「アルバム」(もとは「白い掲示板」の意味)などもこれを語源とする。ここから、卵白は「albumen」と呼ばれるようになり、そこに含まれるタンパク質はアルブミンと名付けられた。

またアミノ酸のひとつであるロイシンは、白い結晶として得られたため、ギリシャ語で「白」を意味する「leukos」からとって名付けられている。似たような由来のアミノ酸としてはアルギニンがあり、こちらは銀白色に輝く結晶であったため、やはりギリシャ語で「銀」を意味する「argyros」から命名された。これは、銀の元素記号 Ag のもとでもある。



ロイシン (左) とアルギニン (右)

ギリシャ語の leukos は、白血球 (leukocyte) の名のもとともなった。ここから派生して、ロイコトリエンやインターロイキンなど、多くの生体物質が命名されている。その他にも、生物学の世界では「leuko」の接頭語を冠するものが多いようだ。



ロイコトリエン A4

その他の色

ある特定の色でなく、様々な色合いを示すことから名付けられたものもある。たとえばイリジウムは、その塩類が虹のように多彩な色であったことから、ギリシャ神話の虹の女神であるイリスにちなんだ名前だ。

同じような名付けられ方をした金属に、クロムがある。やはりその塩類が多様な色を持っていたために、ギリシャ語で「色」を表す「chroma」から採られた名前だ。この chroma から来ている用語は多く、クロマトグラフィ、クロミズム (外部からの刺激による色彩の可逆的変化)、クロモゾーム (染色体) といった言葉がここから派生している。

色彩の名前にちなんだ元素や化合物名を紹介してきた。筆者の知識不足でここから漏れたものも多いはずで、いかに化学と色が密接な関係にあるかわかる。そして有機 EL, クロミズム, 蛍光試薬など、色彩に基づく研究の裾野は、さらに拡大している。色の名を冠する化合物も、今後なお増えてゆくことだろう。手塩にかけて創り出した化合物を命名するのは、化学者にとって大きな喜びのひとつだが、名付けの際にはこうした先人たちの事例を参考にしてみてはいかがだろうか。

執筆者紹介

佐藤 健太郎 (Kentaro Sato)

[ご経歴] 1970年生まれ、茨城県出身。東京工業大学大学院にて有機合成を専攻。製薬会社にて創薬研究に従事する傍ら、ホームページ「有機化学美術館」(<http://www.org-chem.org/youki/youki.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」の罫」(光文社)、「炭素文明論」(新潮社) など。

[ご専門] 有機化学

科学クラブを訪ねて

～福島県立福島高等学校スーパーサイエンス (SS) 部～

はじめに

TCIメールでは、国内外で活躍する中高等学校の科学クラブの活動を紹介しています。第四回目では関東を飛び出して東北地区に足を延ばすことにしました。今回は、東北地区の中核高校の一つであり、化学を含む幅広い科学分野において多数の受賞歴を持つ、福島県立福島高等学校スーパーサイエンス (SS) 部にスポットを当てたいと思います。

同校は、2007年4月に「第1期スーパーサイエンスハイスクール (SSH)」の指定を受け、2012年4月からの第2期SSHでは福島県の中核的拠点として「コアSSH」にも指定されています。さらに、これまでにSSH指定校となった福島県内の連携校で構成されている「ふくしまサイエンススクールコミュニティ (FSC)」の中核校でもあります。同校SS部はこれらの活動も担っています。

2011年3月の東日本大震災では、同校は化学実験室の入った校舎を含む計2棟が使用できなくなる大きな被害を受けました。同年8月から仮設校舎が使用できるようになり、2013年度は1・2年生がこの仮設校舎で学生生活を送っています。取材に伺った11月29日は、仮設校舎横に2014年8月完成を目指した新校舎の建設が進められていました。玄関先でSS部化学班顧問の橋爪先生の出迎えを受け、仮設校舎内の実験室に案内されました。活動中の生徒の表情は明るく、努力により震災を乗り越えている様子が伝わってきました。



橋爪先生とSS部化学班の集合写真(弊社試薬もご利用頂いております)

福島県立福島高等学校 SS 部の紹介

福島高校 SS 部は、物理・化学・生物・地学・数学の各班から構成しており、部員は全学年で生徒 66 名（うち化学班 20 名）、顧問 15 名（うち化学班 3 名）で活動しています。震災直後には、学校グラウンドを 3 m 間隔で放射線を測定して、雨水がたまる箇所の放射線値が高いことを確認し、さらに遮蔽や土壌再生まで試みた SS 部の調査・研究はマスコミ等でも報道されました。また、コア SSH 校としての取り組みの活動も SS 部は担っています。そこで今回は、「ダイコン由来の生分解性プラスチックの合成」の様なユニークな研究をしている化学班を取材させていただきました。

2012-2013 年度の研究活動受賞実績

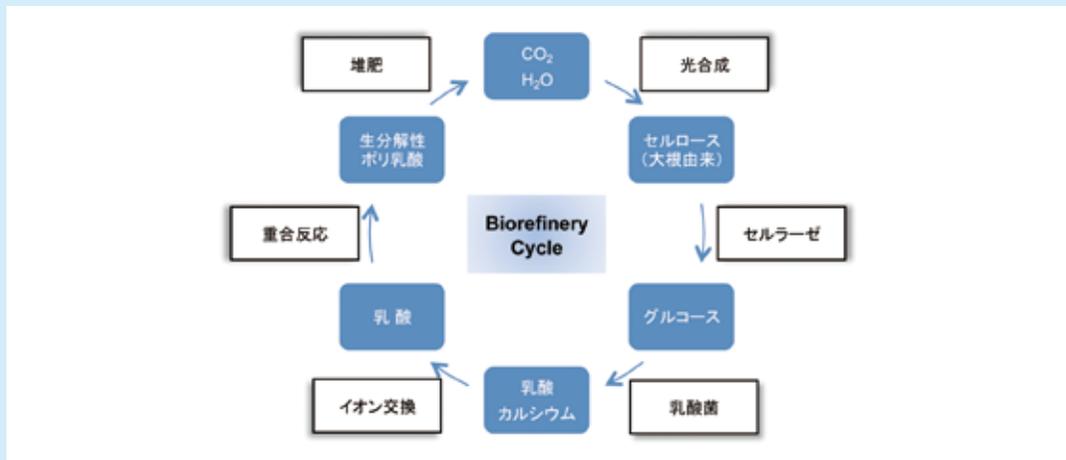
◇第 9 回高校化学グラウンドコンテスト (2012 年 11 月, 大阪市立大)

<http://www.gracon.jp/gracon2012/HOME.html>

ポスター賞・シュプリング賞 (桑嶋翼君, 斉藤ちひろさん, 須田朋美さん)

「バイオマスとしての大根の可能性を探る - 「ダイコン」および「たくあん」を用いた生分解性プラスチックの合成をめざして -」

石油代替としての生物資源 (バイオマス) が近年注目されています。本研究では、大根にバイオマスとして価値の高いセルロース、乳酸菌などが含まれていることに着目し、大根から生分解性ポリ乳酸を合成しています。本法は、大根を原料とするプラスチックの循環型生産システム (バイオリファインリー, Biorefinery) といえます。この大根由来ポリ乳酸には着色があるので、生成する乳酸の純度を上げて白色のポリ乳酸を得ることを目標に、研究を引き継いだ後輩たちが現在も改良を進めています。これらの成果は様々な大会で発表されています。



大根バイオリファインリー概要図

◇日本地球惑星科学連合 2012 年大会・高校生セッション (2012 年 5 月, 幕張メッセ)

http://www.jpogu.org/meeting_2012/news_0523.html

優秀賞「放射能汚染の対策」

◇平成 24 年度スーパーサイエンスハイスクール・全国生徒研究発表会 (2012 年 8 月, パシフィコ横浜)

http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/24/08/1324293.htm

優秀賞「放射能汚染の対策」

◇プラズマ・核融合学会 第 11 回高校生シンポジウム (2013 年 8 月, 東京大学)

<http://www.jspf.or.jp/introduction/event/130808/index.html>

優秀賞 (大山のぞみさん, 鈴木真由さん, 伊藤翔太君, 中山大悟君)「プラズマのらせん運動」

2012-2013 年度のコングレ参加受賞実績

- ・化学グランプリ 2012 銅賞 (高3 田中光さん)
- ・物理チャレンジ 2012 第2 チャレンジ (全国 80 名) 進出 1 名
- ・数学オリンピック 2012 予選 北海道・東北地区優秀賞 4 名
- ・化学グランプリ 2013 東北ブロック表彰 (東北地区上位 10 名入り) 2 名
- ・日本生物学オリンピック 2013 銀賞 (高3 清野晃平君), 敢闘賞 (高3 渡邊凌人君)

スーパーサイエンスハイスクール (SSH) について

文部科学省 SSH サイト (2013 年度)

報道発表: http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/25/03/1331269.htm

概要図: http://www.mext.go.jp/b_menu/houdou/25/03/_icsFiles/afieldfile/2013/03/12/1331269_6.pdf

文部科学省は、将来の国際的な科学技術関係人材を育成するため、先進的な理数教育を実施する高等学校等を「スーパーサイエンスハイスクール」(SSH)として指定しています。SSHの指定を受けた学校では、各学校で作成した計画に基づき、学習指導要領によらない独自のカリキュラムによる授業や、大学・研究機関等との連携、地域の特色を生かした課題研究など様々な取り組みを積極的に行っています。2013年度(平成25年度)SSH指定校数は全国201校、この中で地域中核的拠点になる高等学校がコアSSH校に指定されています。

ふくしまサイエンスコミュニティ (FSC) について

http://www.fukushima-h.fks.ed.jp/index.php?action=pages_view_main&page_id=35

福島高校がコアSSH指定校になったのに伴い、これまでにSSH指定校となった福島県内の連携校で構成されている「ふくしまサイエンススクールコミュニティ」(FSC)が創設され、活動しています。活動テーマとして、「課題研究、サイエンスコミュニケーション活動の推進」「福島復興人材の育成」「福島理数系セミナーの実施」「グローバル人材の育成」を掲げています。続いて2013年のFSC活動内容について、化学分野を中心に紹介します。

FSC 海外研修 2013 年

台湾研修 (3月19～23日)

会津・会津学鳳・安積・磐城・相馬・福島の6高校より30名の生徒が参加した研修で、台湾の高級中学(日本で言う高校)・大学・博物館を訪問しています。福島側と台湾側の双方の生徒たちが顔を合わせ、サイエンスに関するトピックスを英語で発表し合ったそうです。台湾高級中学生は親日的で、かつ明るく積極的だったそうで、彼らの英語力の高さには多くの生徒たちが危機感を持ったそうです。

イギリス研修 (7月16～28日)

釜石・古川黎明・仙台第二・相馬・会津・会津学鳳・安積・磐城・福島の9高校より21名の生徒の参加で実施されました。震災後の状況報告や研修への抱負など、英語によるプレゼン・ワークショップ、イギリス高校生との交流を図り、さらに博物館見学なども行っています。来年度は、初の試みとしてイギリスの高校生を東北地方に招待し、ワークショップを開催することを予定しています。

FSC 理数系セミナー 化学

第1回 (6月29日, 安積高校)

安積、会津学鳳、福島の3高校から50名ほどの生徒が参加して実施されました。このセミナーでは横浜国立大学理工学部で機能性色素の研究をされている松本真哉先生を招いて量子化学の講義

が開催されたほか、化学グランプリ（兼・化学オリンピック予選）に向けた事前学習も行われました。
第2回（7月6～7日，福島高校合宿所，実験室）

合宿型式（1泊2日）で、仙台第二、安積、福島の3高校から50名ほどの生徒が参加して実施されました。初日は気体と分子構造についての問題演習と講義を、2日目は化学グランプリの過去問である乾電池の分析が行われました。合宿型式のため生徒間交流の場にもなったそうです。



FSC 理数系セミナー（化学）合宿
（2013/7/6-7，福島高校・仮設校舎内実験室）

化学特別セミナー「分子科学のパイオニアをめざす君に」（10月15日，福島大学）

http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/IOCF/activities/activities_001.html

国際有機化学財団（IOCF）との共催で、福島県内外の高校生150名と教員20名が参加して、有機化学に焦点を当てた高校生講座を開催しています。井上正之先生（東京理大）、上村大輔先生（神奈川大）、松田建児先生（京都大）、および根岸英一先生（Purdue 大学）の各先生が講師を務めた講義が開かれました。さらに、高校生による有機化学研究発表「ベンザインの合成を目指して」（福島高校 SS 部化学班）、「カルパノンの全合成 II」（磐城高校化学部）も行われました。先生の講演終了後には多数の質問が寄せられ、講座終了後も先生を囲む参加者の輪が見られたそうです。本記事取材のときにも生徒から「刺激になりました！」という感想を聞くことができました。

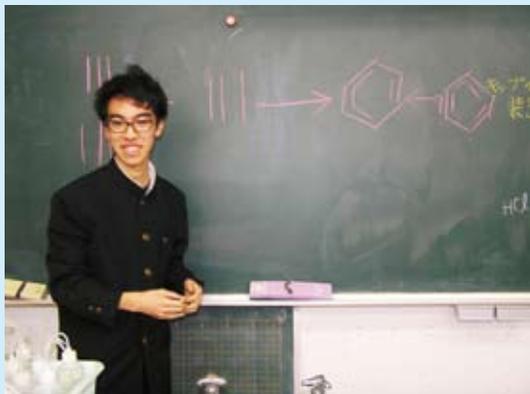


国際有機化学財団（IOCF）と FSC 共催の化学特別セミナー（2013/10/15，福島大）
根岸英一先生（Purdue 大学 H. C. Brown 特別教授）による遷移金属触媒の講義の様子

おわりに

今回、初めて公立3年制高校を取材させていただきました。取材へ向かう東北新幹線の車中で、6年制中高一貫高に比べて活動期間が短いこと、および震災の影響などの不安が頭を過りました。ですが、生徒の笑顔がこれらの不安を全て杞憂なものに変えてくれました。特に、FSCの活動にはとても頭が下がる思いを抱きました。

生徒から「新しい方法でベンザインを合成してみよう」という新研究テーマの“熱い”話を聞きました。FSC化学特別セミナーでも、根岸先生を始めとする大学の先生方の前で“堂々”と発表してきたそうです。橋爪先生は「意欲だけは買おう」と笑って聞いていました。科学（化学）の進歩において、一見無鉄砲な実験が予期せぬ結果を出し得ることは歴史が証明しています。先生の指導の下、周りに気を配りながら安全に実験してもらえればと思っています。福島復興と、福島高校SS部のご活躍とご発展を期待しています。新しい出会いと発見を求めて、今後も中・高校などの学校科学クラブのご紹介を続けていく予定です。



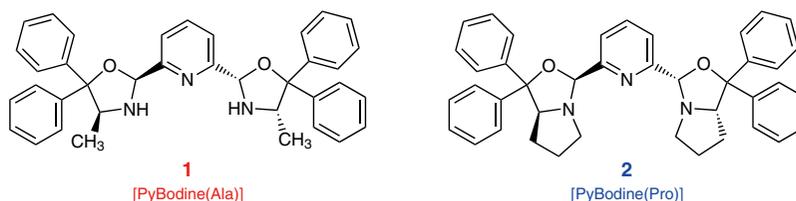
触媒的不斉 [3+2] 環化付加反応に有用な ビスオキサゾリジンピリジン配位子

B4227 2,6-Bis[(2*S*,4*S*)-4-methyl-5,5-diphenyloxazolidin-2-yl]pyridine (**1**)

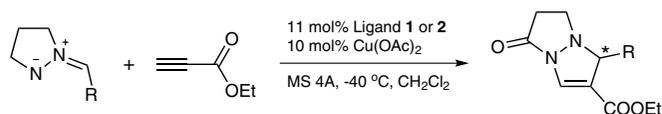
50mg 12,000円

B4228 2,6-Bis[(2*S*,5*S*)-4,4-diphenyl-1-aza-3-oxabicyclo[3.3.0]octan-2-yl]pyridine (**2**)

50mg 12,000円



ビスオキサゾリジンピリジン (=PyBodine) 配位子は荒井らにより開発された三座配位子で、アミノ酸から誘導される光学活性ヒドロキシアミンから合成可能なため、様々な不斉環境をデザインすることが可能です。荒井らは独自に開発した固相担体と円偏光二色性 (CD) 検出を用いる迅速解析システムにより、種々のアミノ酸由来光学活性ヒドロキシアミンから合成された PyBodine 配位子について、反応性および立体選択性を評価しています。その結果、アラニン由来の配位子 **1** とプロリン由来の配位子 **2** が、酢酸銅 (II) と組み合わせることで、アゾメチンイミンと末端アルキンとの触媒的不斉 [3+2] 環化付加反応に有効であることを見出しています。この反応では、配位子 **1** を用いると *R* 体の *N,N*-二環性ピラゾリジノンが高エナンチオ選択的に得られます。一方、配位子 **2** を用いた場合には *S* 体が得られるため、配位子 **1** と **2** は相補的に用いることが可能です。



Ligand 1 or 2	R	Time (h)	Yield (%)	ee (%)
1	Ph	28	99	94 (<i>R</i>)
2	Ph	47	88 ^a	76 (<i>S</i>)
1	<i>p</i> -Me-C ₆ H ₄	19	81	90 (<i>R</i>)
1	<i>p</i> -F-C ₆ H ₄	19	77	89 (<i>R</i>)
1	<i>o</i> -C ₆ H ₁₁	27	99	88 (<i>R</i>)

a) The reaction was carried out without MS 4A.

文献

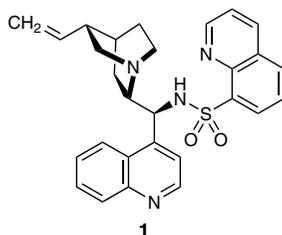
Development of a tailor-made bis(oxazolidine)pyridine–metal catalyst for the [3+2] cycloaddition of azomethine imines with propiolates

T. Arai, Y. Ogino, T. Sato, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7776.

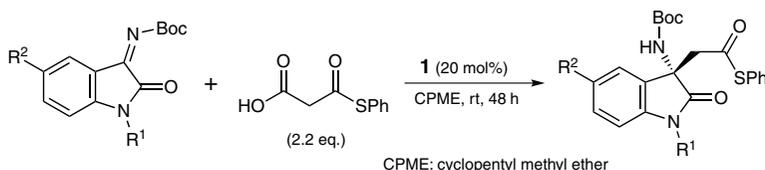
ヘテロアレーンスルホニル化キナアルカロイドアミン触媒 / Heteroarenesulfonyl Cinchona Alkaloid Amine Catalyst

C2728 *N*-[(9*S*)-8 α -Cinchonan-9-yl]quinoline-8-sulfonamide (1)

100mg 14,300 円



中村らはヘテロアレーンスルホニル化キナアルカロイドアミン触媒, *N*-[(9*S*)-8 α -シンコナン-9-イル]キノリン-8-スルホンアミド (1) を開発し, それを用いたケチミン類への脱炭酸型エナンチオ選択的マンニッヒ反応について報告しています。それによれば, 触媒量の 1 の存在下, ケチミンにマロン酸ハーフチオエステルを反応させることにより, 高エナンチオ選択的に対応する β -アミノカルボニル化合物が得られます。 β -アミノカルボニル化合物は医薬品, 農薬などの基本骨格として重要な化合物であり, 生理活性物質である AG-041R 合成への展開も可能です。



Entry	R ¹	R ²	Yield (%)	ee (%)
1	Me	H	91	83 (S)
2	CH ₂ =CHCH ₂	H	92	81 (S)
3	(EtO) ₂ CHCH ₂	H	71	80 (S)
4	Me	Me	80	80 (S)

実験例 (Entry 1) :

ケチミン (0.038 mmol, 10.0 mg) および 1 (0.008 mmol, 3.9 mg) の CPME (0.5 mL) 溶液にマロン酸ハーフチオエステル (0.084 mmol, 16.4 mg) を加え, 48時間攪拌する。溶媒を留去した後, 残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 80 : 20) で精製することにより, (S)-体の生成物が白色固体として得られる (14.3 mg, Y. 91%)。

文献

- Heteroarenesulfonyl cinchona alkaloid amine catalyst and method for the preparation of β -aminocarbonyl compound thereby
中村修一, 柴田哲男, 原範之, 国立大学法人名古屋工業大学, 特開 2013-112673.
- Enantioselective synthesis of AG-041R by using *N*-heteroarenesulfonyl cinchona alkaloid amides as organocatalysts
N. Hara, S. Nakamura, M. Sano, R. Tamura, Y. Funahashi, N. Shibata, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9276.

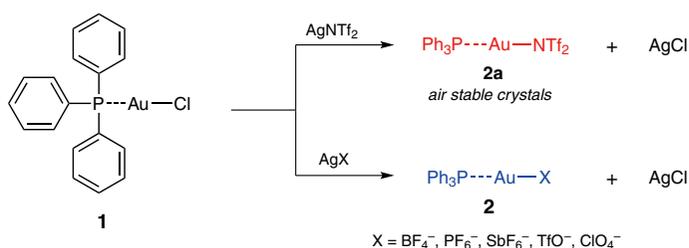
カチオン性金 (I) 錯体の調製に有用な一価金錯体

T2994 (Triphenylphosphine)gold(I) Chloride (1)

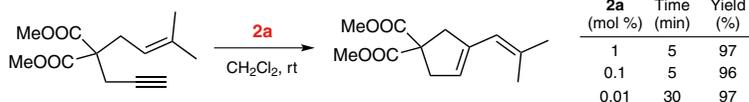
200mg 9,600 円 1g 29,800 円

(トリフェニルホスフィン)金(I)クロリド(1)は空气中で安定な一価の金錯体であり、銀塩を作用させることで反応活性なカチオン性金(I)錯体(2)を与えます。近年、不飽和結合へのヒドロアミノ化や、エンインの環化異性化反応など、2を活性種とした合成反応が多く報告されており、用いる銀塩の種類により反応性も異なることが知られています。AgBF₄、AgSbF₆といったフッ素含有の銀塩から調製されたカチオン性金(I)錯体は非常に不安定なため、用時調製してそのまま反応に用います。一方、フッ素フリーのAgNTf₂から調製されるカチオン性金(I)錯体(2a)は安定で、結晶として単離することも可能です。この錯体は多くの有機溶媒に可溶で反応性も高いため、他のカチオン性金(I)触媒に対し、より少ない量(0.1 mol%)でエンインの環化異性化反応が進行することが大きな特徴です。カチオン性金(I)錯体を触媒とする有機合成反応は現在も活発に研究が進んでおり、1はそのプレ錯体として非常に有用です。

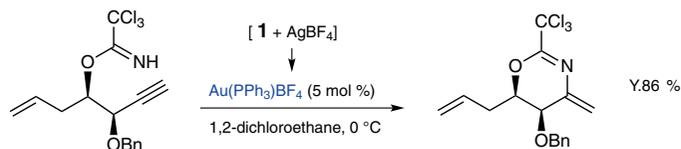
General Preparation of Active Gold(I) Species 2



Cycloisomerization of Enyne



Intramolecular Hydroamination



文献

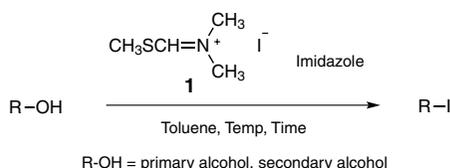
- 1) Phosphine gold(I) bis-(trifluoromethanesulfonyl)imidate complexes as new highly efficient and air-stable catalysts for the cycloisomerization of enynes
N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133.
- 2) Gold(I)-catalyzed intramolecular hydroamination of alkyne with trichloroacetimidates
J.-E. Kang, H.-B. Kim, J.-W. Lee, S. Shin, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3537.
- 3) Catalytic carbophilic activation: catalysis by platinum and gold π acids
A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410.

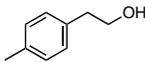
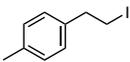
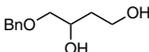
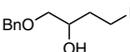
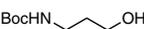
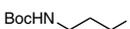
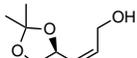
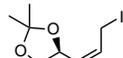
扱いやすい求核的ヨウ素化試薬 / A Convenient Nucleophilic Iodinating Reagent

D4340 *N,N*-Dimethyl-*N*-(methylsulfonylmethylene)ammonium Iodide (1)

5g 7,000 円 25g 24,500 円

N,N-ジメチル-*N*-(メチルスルファニルメチレン)アンモニウムヨージド (1) は Porter らによって開発された求核的ヨウ素化試薬です。一級および二級アルコール類を対応するヨウ化物へと変換し、難しいとされるアリリックアルコールのヨウ素化においても相当するヨウ化アリルを与えます。一級アルコール類との反応性は二級アルコール類より大幅に高いため、分子内に一級および二級水酸基を有するジオール類の反応では、一級水酸基を選択的にヨウ素化することが可能です。トリフェニルホスフィンを用いるヨウ素化では副生するホスフィンオキシドがしばしば精製の妨げになりますが、本反応ではそのような問題もなく容易に精製作業を行うことができます。そのため、1 は非常に扱いやすいヨウ素化試薬といえます。



Alcohol	Temp (°C)	Time (min)	Product	Yield (%)
	85	90		92
	85	120		86
	85	60		82
	85	120		82
	55	150		71

実験例：2-(4-メチルフェニル)エタノールのヨウ素化

2-(4-メチルフェニル)エタノール (102 mg, 0.75 mmol) のトルエン溶液 (3.5 mL) を 85 °C に加温し、これに *N,N*-ジメチル-*N*-(メチルスルファニルメチレン)アンモニウムヨージド (260 mg, 1.12 mmol) とイミダゾール (25 mg, 0.37 mmol) を加え、85 °C で 90 分攪拌する。反応液を室温に戻し、減圧しながら溶媒を留去することで粗精製品を得る。これをフラッシュカラムクロマトグラフィー (SiO₂; ペトロール) で精製すると 1-ヨード-2-(4-メチルフェニル)エタンが無色透明液体で得られる (170 mg, Y. 92%)。

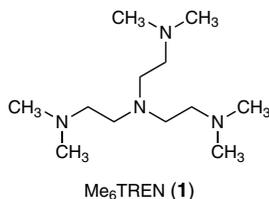
文献

Selective conversion of alcohols into alkyl iodides using a thioiminium salt
A. R. Ellwood, M. J. Porter, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7982.

原子移動ラジカル重合に有用な多座配位子 / Multidentate Ligand for Atom Transfer Radical Polymerization

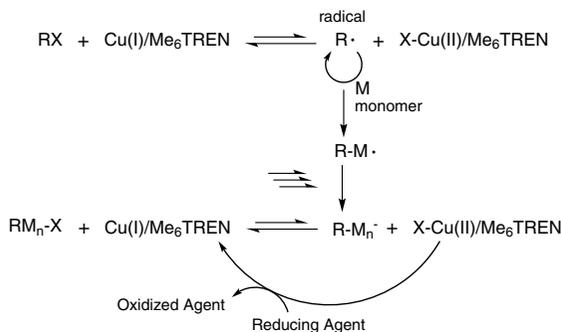
T2898 Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (1)

1g 8,400円 5g 28,800円



トリス [2-(ジメチルアミノ) エチル] アミン (Me₆TREN, 1) は原子移動ラジカル重合 (ATRP) に有用な多座配位子です。ATRP は金属触媒を用いる重合反応であり、高分子の分子量、分子量分布など精密制御を可能にします。例えば、一価銅に多座配位子 1 を配位させた銅 (I) 錯体は高い活性を示します。続いてハロゲン化アルキルの一電子還元によりラジカル種が生成すると、モノマーとの重合が開始します。一方、一電子酸化を受けた二価銅と 1 からなる銅 (II) 錯体は、ハロゲン原子移動を伴う一電子還元により、ポリマー成長末端を休止種 (ドーマント種) にします。この一連の反応の繰り返しにより、ATRP は完結します。

この重合では、わずか数 ppm の銅触媒で十分な触媒効果が得られます (従来の ATRP の約 1/1000 ~ 1/10000 量)。そのため、研究分野のみならず、工業分野への応用が非常に期待されています。



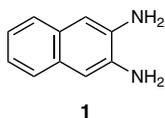
文献

- 1) Activators regenerated by electron transfer for atom transfer radical polymerization of styrene
W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39.
- 2) Synthesis of high molecular weight poly(styrene-co-acrylonitrile) copolymers with controlled architecture
J. Pietrasilk, H. Dong, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6384.
- 3) Use of ascorbic acid as reducing agent for synthesis of well-defined polymers byARGET ATRP
K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1789.
- 4) Diminishing catalyst concentration in atom transfer radical polymerization with reducing agents
K. Matyjaszewski, W. Jakubowski, K. Min, W. Tang, J. Huang, W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 15309.

NO 検出用試薬 / NO Detection Reagent

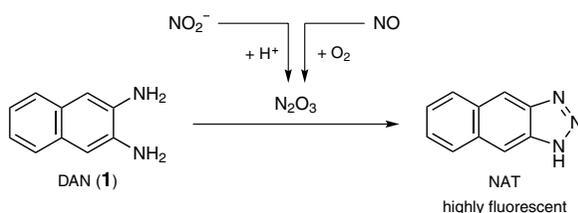
D4101 2,3-Diaminonaphthalene (=DAN) (1)

100mg 4,500 円



一酸化窒素 (NO) は、L-アルギニンが一酸化窒素合成酵素 (NOS) によって L-シトルリンに転換される経路で発生し、生物学的に重要な役割を果たしています¹⁾。

NO は分子状酸素によって亜硝酸 (NO_2^-) へ酸化されます。 NO_2^- は酸性条件下で、NO は酸素との相互作用によって、三酸化二窒素 (N_2O_3) を生じます²⁾。 N_2O_3 は 2,3-ジアミノナフタレン (DAN, 1) と反応し、2,3-ナフトリアゾール (NAT) が得られます。NAT は強い蛍光性であるので、1 は NO の蛍光検出に用いられ、多くの改良法が報告されています³⁻⁵⁾ (検出条件の例⁴⁾: Ex. 365 nm, Em. 450 nm)。

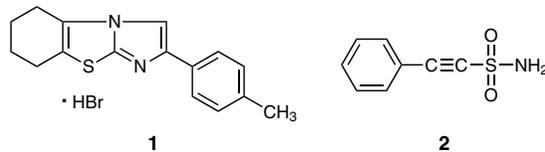


文献

- 1) Nitric oxide and peroxynitrite in health and disease
P. Pacher, J. S. Beckman, L. Liaudet, *Physiol. Rev.* **2007**, *87*, 315.
- 2) Methods to detect nitric oxide and its metabolites in biological samples
N. S. Bryan, M. B. Grisham, *Free Radic. Biol. Med.* **2007**, *43*, 645.
- 3) Improved nitric oxide detection using 2,3-diaminonaphthalene and its application to the evaluation of novel nitric oxide synthase inhibitors
N. Nakatsubo, H. Kojima, K. Sakurai, K. Kikuchi, H. Nagoshi, Y. Hirata, T. Akaike, H. Maeda, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano, *Biol. Pharm. Bull.* **1998**, *21*, 1247.
- 4) Fluorimetric nitrite analysis using 2,3-diaminonaphthalene: an improvement of the method
M.-C. Carré, B. Mahieux, J.-C. André, M.-L. Viriot, *Analisis* **1999**, *27*, 835.
- 5) Use of colorimetric test strips for monitoring the effect of hemodialysis on salivary nitrite and uric acid in patients with end-stage renal disease: a proof of principle
T. M. Blicharz, D. M. Rissin, M. Bowden, R. B. Hayman, C. DiCesare, J. S. Bhatia, N. Grand-Pierre, W. L. Siqueira, E. J. Helmerhorst, J. Loscalzo, F. G. Oppenheim, D. R. Walt, *Clin. Chem.* **2008**, *54*, 1473.

p53 阻害剤 / p53 Inhibitors

C2826 Cyclic Pifithrin- α Hydrobromide (1)	20mg 30,000 円	100mg 95,000 円
P2048 Pifithrin- μ (=2-Phenylethynesulfonamide) (2)	10mg 7,500 円	100mg 52,500 円



p53 (マウスでは Trp53, ヒトでは TP53 として知られています) は, しばしば腫瘍内で不活化される腫瘍抑制タンパク質です¹⁾。p53 の阻害がヒトやマウスの体細胞のリプログラミングの効率を向上させることができるということが明らかにされ²⁻⁷⁾, このタンパク質はこの研究分野において注目されてきました⁸⁾。

ピフィスリンは p53 の阻害剤です。ピフィスリン- α は p53 の転写阻害剤で速やかに環状ピフィスリン- α (1, ピフィスリン- β とも呼ばれています) へ転換されます⁹⁾。ピフィスリン- μ (2) は, 抗アポトーシスタンパク質 Bcl-xL と Bcl-2 の親和性を下げることによる p53 のミトコンドリアへの結合に対する阻害剤として同定されました¹⁰⁾。

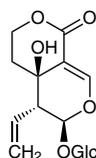
文献

- 1) Assessing *TP53* status in human tumours to evaluate clinical outcome
T. Soussi, C. Bérout, *Nat. Rev. Cancer* **2001**, 1, 233.
- 2) Two supporting factors greatly improve the efficiency of human iPSC generation
Y. Zhao, X. Yin, H. Qin, F. Zhu, H. Liu, W. Yang, Q. Zhang, C. Xiang, P. Hou, Z. Song, Y. Liu, J. Yong, P. Zhang, J. Cai, M. Liu, H. Li, Y. Li, X. Qu, K. Cui, W. Zhang, T. Xiang, Y. Wu, Y. Zhao, C. Liu, C. Yu, K. Yuan, J. Lou, M. Ding, H. Deng, *Cell Stem Cell* **2008**, 3, 475.
- 3) Suppression of Induced pluripotent stem cell generation by the p53-p21 pathway
H. Hong, K. Takahashi, T. Ichisaka, T. Aoi, O. Kanagawa, M. Nakagawa, K. Okita, S. Yamanaka, *Nature* **2009**, 460, 1132.
- 4) The *Ink4/Arf* locus is a barrier for iPS reprogramming
H. Li, M. Collado, A. Villasante, K. Strati, S. Ortega, M. Cañamero, M. A. Blasco, M. Serrano, *Nature* **2009**, 460, 1136.
- 5) Linking the p53 tumour suppressor pathway to somatic cell reprogramming
T. Kawamura, J. Suzuki, Y. V. Wang, S. Menendez, L. B. Morera, A. Raya, G. M. Wahl, J. C. I. Belmonte, *Nature* **2009**, 460, 1140.
- 6) Immortalization eliminates a roadblock during cellular reprogramming into iPS cells
J. Utikal, J. M. Polo, M. Stadtfeld, N. Maherali, W. Kulalert, R. M. Walsh, A. Khalil, J. G. Rheinwald, K. Hochedlinger, *Nature* **2009**, 460, 1145.
- 7) A p53-mediated DNA damage response limits reprogramming to ensure iPSC cell genomic integrity
R. M. Marión, K. Strati, H. Li, M. Murga, R. Blanco, S. Ortega, O. Fernandez-Capetillo, M. Serrano, M. A. Blasco, *Nature* **2009**, 460, 1149.
- 8) p53, stem cells, and reprogramming: tumor suppression beyond guarding the genome
B. T. Spike, G. M. Wahl, *Genes & Cancer* **2011**, 2, 404.
- 9) A chemical inhibitor of p53 that protects mice from the side effects of cancer therapy
P. G. Komarov, E. A. Komarova, R. V. Kondratov, K. Christov-Tselkov, J. S. Coon, M. V. Chernov, A. V. Gudkov, *Science* **1999**, 285, 1733.
- 10) Small-molecule inhibitor of p53 binding to mitochondria protects mice from gamma radiation
E. Strom, S. Sathe, P. G. Komarov, O. B. Chernova, I. Pavlovska, I. Shyshynova, D. A. Bosykh, L. G. Burdelya, R. M. Macklis, R. Skaliter, E. A. Komarova, A. V. Gudkov, *Nat. Chem. Biol.* **2006**, 2, 474.

植物苦味成分 / Plant Bitter Ingredient

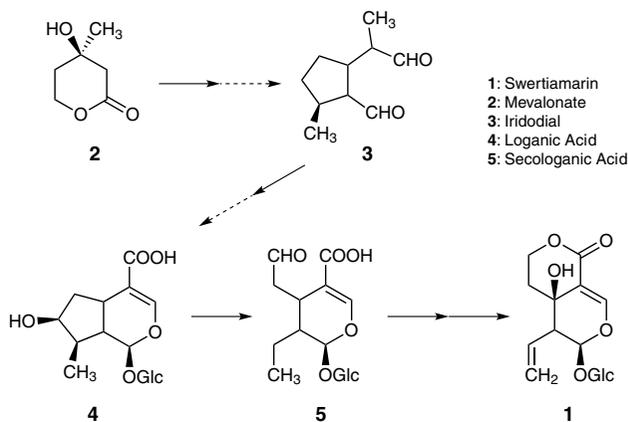
S0897 Swertiamarin (1)

25mg 13,000 円



1

センブリ属植物の苦味の主成分は3つのグループ（イリドイド配糖体、セコイリドイド配糖体、ビフェニル配糖体）に分類されます¹⁾。スウェルチアマリン（1）はセコイリドイド配糖体の一種です¹⁾。1のリンドウ科における主生合成経路はイリドジアルからデオキシロガン酸あるいはロガン酸を経てセコイリドイドに至るものです²⁾。1は抗炎症や抗高脂血症³⁾、抗侵襲作用⁴⁾、肝保護⁴⁾、抗糖尿病^{5,6)}などの効果を示すということが多く報告されています。



1のリンドウ科における主生合成経路²⁾

文献

- 1) Systematic review on xanthenes and others isolates from genus *Swertia*
A. Jamwal, *Int. J. Pharm. Chem. Sci.* **2012**, *1*, 1115.
- 2) Chemotaxonomy and pharmacology of Gentianaceae
S. R. Jensen, J. Schripsema, in *Gentianaceae: Systematics and Natural History*, eds. by L. Struwe, V. A. Albert, Cambridge University Press, Cambridge, **2002**, pp. 573-631.
- 3) Naturally occurring iridoids, secoiridoids and their bioactivity. An updated review, part 3
B. Dinda, D. R. Chowdhury, B. C. Mohanta, *Chem. Pharm. Bull.* **2009**, *57*, 765.
- 4) Naturally occurring iridoids, secoiridoids. An updated review, part 4
B. Dinda, S. Debnath, R. Banik, *Chem. Pharm. Bull.* **2011**, *59*, 803.
- 5) Decrease in serum matrix metalloproteinase-9 and matrix metalloproteinase-3 levels in Zucker fa/fa obese rats after treatment with swertiamarin
H. B. Vaidya, S. Giri, M. Jain, R. K. Goyal, *Exp. Clin. Cardiol.* **2012**, *17*, 12.
- 6) Glycogen phosphorylase-a is a common target for anti-diabetic effect of iridoid and secoiridoid glycosides
H. B. Vaidya, A. A. Ahmed, R. K. Goyal, S. K. Cheema, *J. Pharm. Pharm. Sci.* **2013**, *16*, 530.

製品パンフレット

注目されている分野の製品や、有用な製品グループをまとめ、利用例や参考文献と共にご紹介しています。

新たに、2つのパンフレットを作成しました。ぜひ、ご利用ください。



エステル合成用アルキル化試薬

メチル化試薬
エチル化試薬
プロピル&イソプロピル化試薬
ブチル&tert-ブチル化試薬
その他アルキル化試薬
ジアゾメタン前駆体&等価体



C-H活性化反応

金属触媒
配位子
その他添加剤

ご郵送のお申込みは、ホームページで
PDFファイルもご覧になれます

TCIchemicals.com/ja/jp/pamphlet-tm/

メルマガ“TCIニュース”



隔週発行

- 製品トピックス
 - 新製品
 - 製品パンフレット発行
 - 出展情報
- などを掲載

ぜひ、お申し込みください。

詳細はホームページで ▶ TCIchemicals.com/ja/jp/merumaga-tm/

試薬カタログ



新製品
1,500品

最新版発行しました

TCl Fine Chemicals 2014-2015

試験研究用試薬 約23,000品目収録

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

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

出展のご案内

ぜひお立ち寄りください



日本化学会第94春季年会付設展示会2014

2014年3月27日(木)~29日(土) 名古屋大学・東山キャンパス 体育館

日本薬学会第134年会併催展示会

2014年3月28日(金)~30日(日) 熊本市総合体育館

日本農芸化学会2014年度大会附設展示会

2014年3月28日(金)~30日(日) 明治大学 生田キャンパス

第13回国際バイオテクノロジー展

2014年5月14日(水)~16日(金) 東京ビッグサイト

オンラインカタログ

構造式, 品名(和・英), 分子式, CAS番号, キーワード,
弊社製品コードからの検索が可能です。

www.TCIchemicals.com/ja/jp/

ご注文・カタログの ご請求は

最寄りの弊社製品取扱店へ

お問い合わせは

○ご注文・カタログのご請求に関して

東京化成販売(株) Tel:03-3668-0489 Fax:03-3668-0520
大阪営業所 Tel:06-6228-1155 Fax:06-6228-1158

○製品に関して

学術部 Tel:03-5640-8857 Fax:03-5640-8868
E-mail: information@TCIchemicals.com



東京化成工業株式会社

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町4-10-2 www.TCIchemicals.com/ja/jp/

本文に掲載した化学品は試薬であり、試験・研究用のみに使用するものです。化学知識のある専門家以外の方の使用はお避ください。

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ご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