

# Organic Square

## 目次

### 特別講座

フルオラス試薬 .....	1 ~ 3
ピッツバーグ大学 松儀 真人・デニス カレン	
フルオラステクノロジー社 長島 忠道	

### フルオラスケミストリー

フルオラス試薬 .....	4
親電子型フッ素化剤「エフプラス」 .....	5 ~ 6
その他のフッ素化試薬 .....	6 ~ 7

### グリーンケミストリー

パラジウム炭素エチレンジアミン複合体 .....	8
(Pd 3.5 ~ 6.5%)	
三次元空孔を持つ水溶性パラジウム錯体 .....	9
TaDiAS .....	16

### 化学物質安全管理支援システム

愛媛大学における	
化学物質管理システムの導入 .....	10 ~ 12
愛媛大学理学部 助手 小原 敬士	
システムアップ応援キャンペーン .....	13

### クロマトグラフィー

プレセップ <sup>®</sup> 脱水、プレセップ <sup>®</sup> けいそう土顆粒状、 プレセップ <sup>®</sup> シリカゲルタイプM&L ...	14 ~ 15
--	---------

## フルオラス試薬

ピッツバーグ大学 松儀 真人・デニス カレン フルオラステクノロジー社 長島 忠道

### 1. はじめに

フルオラス性を利用した有機合成反応や分離技術の概念は最近になって導入されたものであるが、製薬会社などでは新薬探索プログラム等で既に大きなインパクトを与え始めている [1]。一般にフルオロアルキル基でタグ化された有機分子は fluorosolid phase extraction (F-SPE) により容易に他の有機分子から分離することが可能である。フルオラス試薬は固相試薬のように簡単に分離できるが、固相試薬とは異なり通常の溶液反応として取り扱うことができるので、クロマトグラフィーでの単離や、各種スペクトル装置での同定が可能である。

### 2. F-SPE

フルオラス化合物の分離法として、フルオラス溶媒を用いた液-液抽出による分離も応用できるが、小スケールでの最も一般的な分離テクニックは fluorosolid phase extraction (F-SPE) である [2]。この方法ではより少ないフッ素含有率のフルオラス試薬やタグを分離することが可能である。この F-SPE の一般操作は非常に簡単である。反応混合物をフルオラスシリカゲルのチューブもしくはカラムクロマトにチャージした後、まず fluorophobic な溶媒を流すことでノンフルオラスな有機化合物のフラクションを得る。次に fluorophilic な溶媒を流すことでフルオラス化合物のフラクションが得られる。この簡単かつ有益な F-SPE に関する詳細な実験方法及び使用溶媒の情報は web にて容易に入手可能である [3]。

### 3. アミド及びエステル形成反応

フルオラスカルボジイミド 1 [4] やフルオラス2-クロロ-4, 6-ジメトキシトリアジン (CDMT) 2 [5] 及び フルオラス2-クロロピリジニウム塩 (改良型向山試薬) 3 [6] はカルボン酸の活性化剤として知られており、アミドもしくはエステルを収率よく与えることが報告されている (図1)。フルオラスピリジニウム塩 3 を用いたアミドカップリング反応の一例をスキーム 1 に示す。N-ヒドロキシベンゾトリアゾール (HOBt) の存在下で反応は首尾よく進行し、高純度のアミド化合物が高収率で得られる。なお、本反応ではポリマー担持型カーボナートを HOBt の補足剤として用いている。

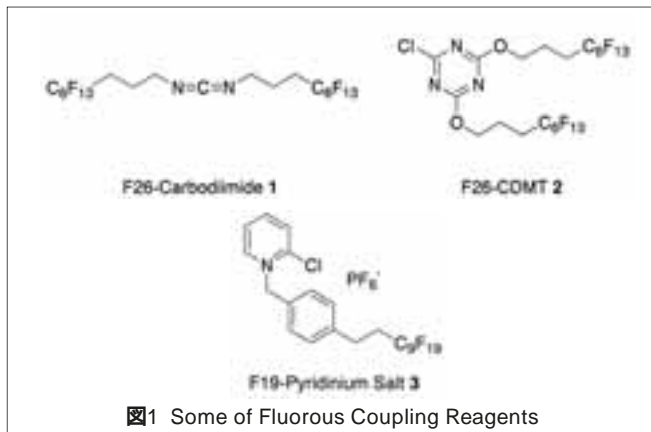
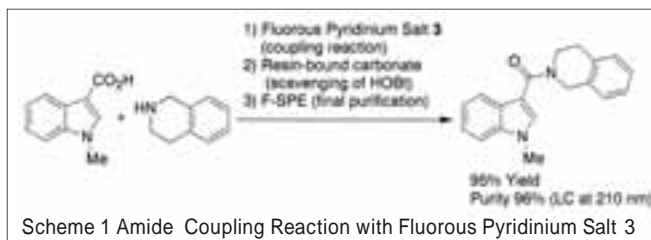


図1 Some of Fluorous Coupling Reagents



Scheme 1 Amide Coupling Reaction with Fluorous Pyridinium Salt 3

### 4. 光延反応

2つのC6F13側鎖を有するアゾジカルボキシレート (F26-DIAD) 4 (図2) を用いる光延反応が最近報告された [7a]。この新しい試薬は C8F17 のフルオラス側鎖を有するトリフェニルフォスフィン (F17-TPP) 5 と共に用いられ、エステル化反応や、フェノール類のO-アルキル化反応等に適用されている (スキーム2) [7a]。反応終了後の F-SPE 処理により全ての試薬と副生成物は効率よく除去され、高純度の目的物のみが得られる。

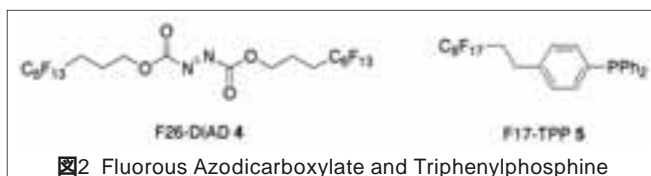
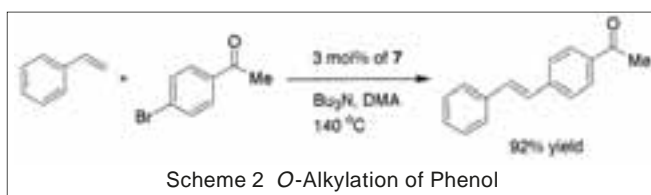


図2 Fluorous Azodicarboxylate and Triphenylphosphine



Scheme 2 O-Alkylation of Phenol

### 5. パラジウム触媒

触媒へのフルオラスタグの導入は、反応混合物からの触媒の容易な分離と回収及び再利用を可能にする [8]。フルオラスタグを有するパラジウム触媒として、フルオラスジクロロビス

(トリフェニルフォスフィン)パラジウム(II) 6 [9]、ビススルフィドパラジウム錯体 7 [10] 及びパラダシクル 8 [11] を図3に示す。これらの触媒はフッ素タグを有しないオリジナルの触媒と同様な触媒活性を示す。ビススルフィドパラジウム錯体 7 を用いるマイクロウエーブ下での Heck 反応は短時間で目的

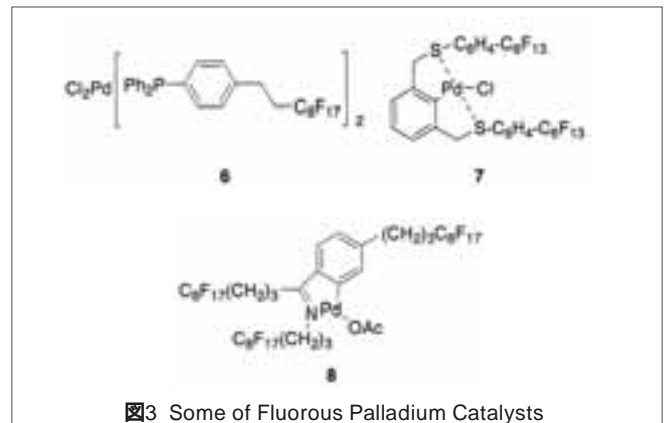
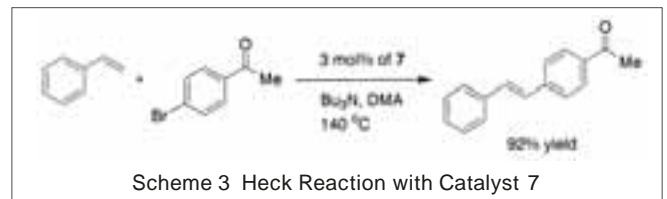


図3 Some of Fluorous Palladium Catalysts

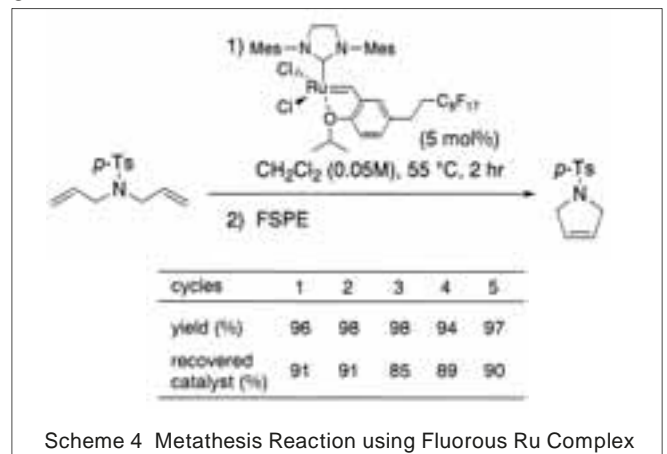
物を収率よく与える (スキーム3)。触媒は簡単に F-SPE により回収され、その後 3 度再使用しても触媒活性の低下は観測されない [10]。



Scheme 3 Heck Reaction with Catalyst 7

### 6. メタセシス反応

メタセシス反応では触媒回収が困難な場合が多い。しかしながらフルオラスルテニウムカルベン錯体を用いる F-SPE を利用すれば非常に簡単に触媒のみを回収し、再使用することが可能になる (スキーム4) [12]。このフルオラス触媒は市販されているフルオラススチレン体と Hoveyda-Grabbs 2<sup>nd</sup> generation から一段階で簡単に合成できる。



Scheme 4 Metathesis Reaction using Fluorous Ru Complex

### 7. フルオラス保護基 (フルオラスタグ)

固相反応では反応速度の低下や、反応が完結しないといった問題が生じることがある。また反応のモニタリングが難しいので注意深い反応条件の最適化が必要とされる。一方、フルオラス保護基 (タグ) を用いる反応は、F-SPE により固相反応のような容易な化合物分離を可能にすると共に、反応自体は均一反応なので簡単に反応進行状況を TLC もしくは GC、HPLC などで確認することができる [13]。図4 にアミン

類もしくはアルコール類のフルオラス保護基を示す( Boc : 9 [14], Cbz : 10 [15], TIPS : 11 [16]。これらの保護基は通常のフッ素鎖を有しない保護基と同様の方法で保護、脱保護が可能である。

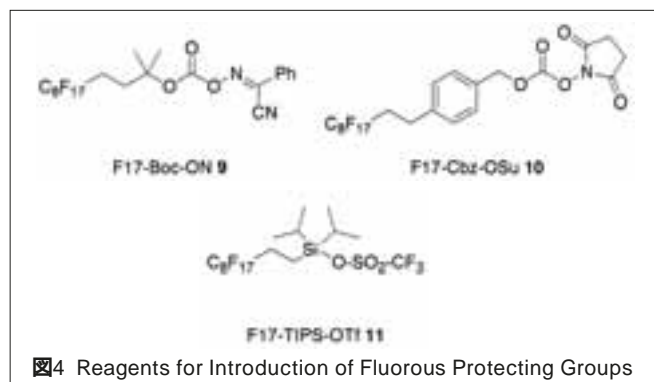


図4 Reagents for Introduction of Fluorous Protecting Groups

## 8. フルオラス補足剤

最近、通常の液相反応において、過剰の基質や試薬さらに

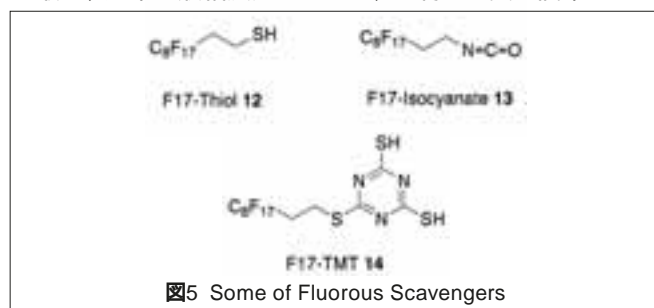
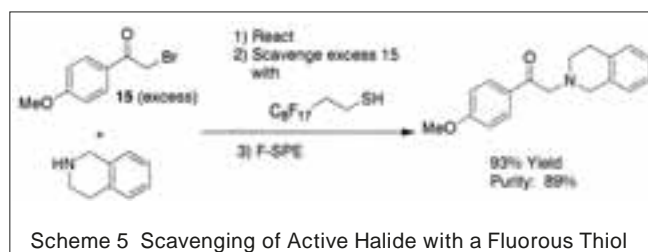


図5 Some of Fluorous Scavengers

は触媒などを除去する為に幾つかのフルオラス補足剤が有効に用いられている [17]。代表的な補足剤として、フルオラスチオール 12 [18]、フルオラスイソシアナート 13 [19]、フルオラスTMT 14 [20] を図5に示す。12 は求核的な補足剤、13 は求電子的な補足剤、14 はパラジウム補足剤として用いられる。一例として 2 級アミンとハロゲン化物 15 との *N*-アルキレーション反応をスキーム 5 に示す。フルオラスチオール 12 は過剰のハロゲン化物 15 の補足剤として効果的に機能する [18b]。



Scheme 5 Scavenging of Active Halide with a Fluorous Thiol

## 9. おわりに

フルオラスケミストリーの分野はここ数年で急速な発展を見せてきた。現在では様々なフルオラス試薬やフルオラスシリカゲル等の関連商品が幾つもの市販されており、研究者が望むものがすぐに使える環境にある。合成反応において目的物の分離が困難な場合には、それを克服する一つの手法としてフルオラス性を利用した反応を是非試していただきたい。

## 参考文献

1. D. P. Curran, in *The Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 128-56(2004).
2. D. P. Curran, in *The Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath), Wiley-VCH, Weinheim, pp. 101-27(2004).
3. See product application note "Fluorous Solid Phase Extraction (F-SPE)" at <http://fluorous.com/download.html>
4. C. Palomo, J. M. Aizpurua, I. Loinaz, M. J. Fernandez-Berridi, L. Irusta : *Org. Lett.*, 3, 2361-2364(2001).
5. a) M. W. Markowicz, R. Dembinski : *Synthesis*, 80(2004).
6. Fluorous CDMT is available from FTI. Cat. No. F026171.
7. a) S. Dandapani, D. P. Curran : *J. Org. Chem.*, 69, 8751(2004).
8. b) Both reagents are available from FTI. Cat. No. F-DIAD, F026100; F17-TPP, F017039. c) For short review on fluorinated Mitsunobu reactions, see: R. Dembinski, Approaches to the Fluorous Mitsunobu Reaction. In *Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 190-202(2004).
9. a) J. A. Gladysz, R. C. da Costa : Strategies for the Recovery of Fluorous Catalysts and Reagents: Design and Evaluation. In *Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 24-40(2004).
10. b) S. Schneider, C. C. Tzschucke, W. Bannwarth : Metal Catalyzed Carbon-Carbon Bond Forming Reactions in Fluorous Biphasic Systems. In *Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 257-272(2004).
11. a) S. Schneider, W. Bannwarth : *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 4142(2000).
12. b) F-TPP  $\text{PdCl}_2$  is available from FTI. Cat. No. F037092.
13. D. P. Curran, K. Fischer, G. Moura-Letts : *Synlett*, 1379(2004).
14. C. Rocaboy, J. A. Gladysz : *Org. Lett.*, 4, 1993(2002).
15. M. Matsugi, D. P. Curran : *J. Org. Chem.*, 2005, in press.
16. a) W. Zhang : Fluorous Protecting Groups and Tags. In *Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 222-235(2004).
17. b) D. P. Curran, Light Fluorous Chemistry - A User's Guide. In *Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 128-155(2004).
18. a) Z. Luo, J. Williams, R. W. Read, D. P. Curran : *J. Org. Chem.*, 66, 4261(2001).
19. b) F17-Boc-ON is available from FTI. Cat. No. F017003.
20. a) D. P. Curran, M. Amatore, D. Guthrie, M. Campbell, E. Go : *J. Org. Chem.*, 68, 4643(2003).
21. b) F17-Cbz-OSu is available from FTI. Cat. No. F017008.
22. a) Z. Luo, Q. Zhang, Y. Oderatoshii, D. P. Curran : *Science*, 291, 1766(2001).
23. b) W. Zhang, Z. Luo, C. H. -T. Chen, D. P. Curran : *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 10443(2002).
24. c) F17-TIPS is available from FTI. Cat. No. F017004.
25. C. W. Lindsley, W. H. Leister : Fluorous Scavengers. In *Handbook of Fluorous Chemistry* (Eds.: J. A. Gladysz, D. P. Curran, I. T. Horvath) Wiley-VCH, Weinheim, Germany, pp. 236-246(2004).
26. a) C. W. Lindsley, Z. Zhao, W. H. Leister, K. A. Strauss : *Tetrahedron Lett.*, 43, 4225(2002).
27. b) W. Zhang, D. P. Curran, C. H. -T. Chen : *Tetrahedron*, 58, 3871(2002).
28. c) Fluorous thiol is available from FTI. Cat. No. F017023.
29. a) W. Zhang, C. H. -T. Chen, T. Nagashima : *Tetrahedron Lett.*, 44, 2065(2003).
30. b) Fluorous isocyanate is available from FTI. Cat. No. F017032.
31. Fluorous TMT is available from FTI. Cat. No. XP017161.

## フルオラス試薬

フルオラスとは親フルオロカーボン性という意味です。フッ素を含む化合物を取り扱う利点は容易な分離精製能にあります。含フッ素化合物は有機溶媒にも水にも混ざりにくいという性質を持っています。ターゲットとなる化合物にこの

フッ素のタグを付けてやれば、フルオラス溶媒を用いる抽出操作や、フルオラスシリカゲルカラムクロマトで簡単にタグなしの化合物群と分離することが出来ます。

## フルオラス樹脂のパックドカラム

コードNo.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
583-79751	801-0027S	FluoroFlash <sup>®</sup> SPE Cartridges, 2 grams, 8 cc tube - Flanged	5本	17,800
			20本	69,000
586-79741	801-0027FL	FluoroFlash <sup>®</sup> SPE Cartridges, 2 grams, 8 cc tube - Flangeless	20本	67,700
—	801-0027RL	FluoroFlash <sup>®</sup> SPE Cartridges, 2 grams, 8 cc tube - Rimless	20本	69,000
586-79763	801-0058S	FluoroFlash <sup>®</sup> SPE Cartridges, 5 grams, 10 cc tube	2本	28,600
			10本	75,000
587-79771	801-0109S	FluoroFlash <sup>®</sup> SPE Cartridges, 10 grams, 60 cc tube	1本	19,300
			5本	75,000
584-79781	801-0209B	FluoroFlash <sup>®</sup> SPE Cartridges, 20 grams, 60 cc tube	2本	67,700
			5本	120,000

## フルオラス化合物

コードNo.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
—	F017003	2-[2-(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl)isopropoxycarbonyloxyimino]-2-phenylacetonitrile (Rf=C8F17)	2g	13,000
			10g	50,000
—	F017008	N-[4-(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl)benzyloxycarbonyloxy]succinimide (Rf=C8F17)	1g	12,500
			10g	87,000
—	F017004	Diisopropyl-(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl)silane (Rf=C8F17)	2g	8,100
			10g	31,000
—	F017023	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecane-1-thiol (Rf=C8F17)	2g	6,500
			10g	25,000
—	F017032	2-(Perfluorooctyl)ethyl isocyanate (Rf=C8F17)	1g	14,000
			2g	25,000
—	F019099	2-Chloro-1-[4-(1H,1H,2H,2H-perfluoro-9-methyldecyl)benzyl]pyridinium hexafluorophosphate	10g	90,000

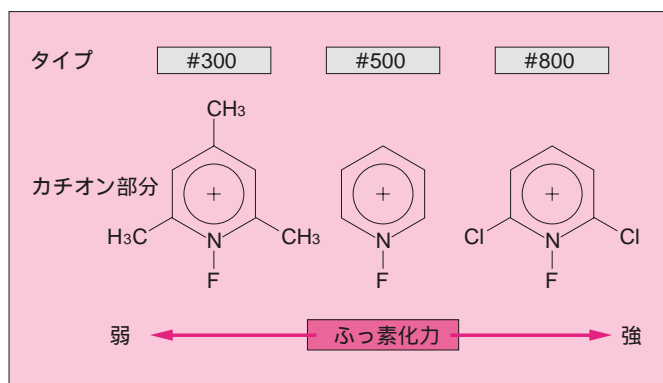
## 関連製品

コードNo.	品名	サイズ	容量	希望納入価格(円)
001-00030	Wakopak <sup>®</sup> Fluofix 120N	4.6mmi.d. x 150mm	1本	55,000
001-00030	Wakopak <sup>®</sup> Fluofix 120E	4.6mmi.d. x 150mm	1本	55,000



## 親電子型フッ素化剤 「エフプラス」

N-フルオロピリジニウム塩は、ピリジン骨格の窒素原子上にN-F結合を有しており、置換基の電子状態によってそのフッ素化力が異なる親電子型フッ素化剤です。フッ素化力を決定するピリジン骨格部分には、3つのシリーズがあります。#300はカルバニオン、#500はビニルエーテル型化合物、#800は芳香族化合物のフッ素化に適したフッ素化剤となっております。現在、アニオン部分がCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>とBF<sub>4</sub><sup>-</sup>の2つのシリーズ(それぞれFP-Tシリーズ、FP-Bシリーズ)を取り揃えております。一般的に、FP-TシリーズはFP-Bシリーズに比べ有機溶媒に対する溶解性に優れ、また、FP-Tシリーズは1mol当りに含まれるフッ素の含有量が高く、経済性に優れたフッ素化剤であるといえます。



### 保存と精製

「エフプラス」シリーズは何れも安定な結晶性の固体ですが、保存する際には空気や水分の混入を避け、冷暗所に保管して下さい。

特にFP-B800、FP-T800は、強いフッ素化力を有している反面、他のシリーズよりも空気中の水分に対して敏感ですので、10 以下での保存をお勧めします。長期間に渡る保管によって、万一、有効フッ素純度が低下した場合は以下の手順で精製することができます。

- 1) 「エフプラス」を室温で、できるだけ少量のアセトニトリルに溶解して下さい。
- 2) 溶液を氷浴で5 以下に冷却した後、攪拌しながらアセトニトリルの1~2倍容量の酢酸エチルをゆっくりと滴下して結晶を析出させて下さい。
- 3) 窒素雰囲気下、析出した結晶をろ過し、デシケーター等を使って十分に減圧乾燥して下さい。尚、再度保存する際にはガラス瓶等の保存容器を乾燥窒素で十分に置換し、密閉して冷暗所に保管して下さい。

### 反応例

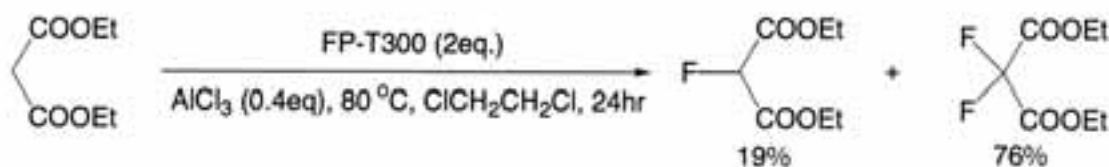
エフプラスは親電子型のフッ素化剤ですので、芳香族類、カルバニオン類、エノールエーテル誘導体等の電子が豊富な基質の選択的フッ素化に利用できます。

通常、FP-Tシリーズを用いて芳香族やエノールエーテルをフッ素化する際には、クロロホルムやジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を用います。

一方、FP-Bシリーズを用いてフッ素化を検討する場合は、アセトニトリルを加え溶解性を上げると良好な結果が得られます。

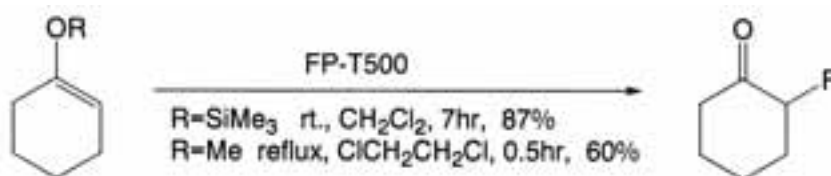
また、カルバニオンのフッ素化には300シリーズ( FP-T300 またはFP-B300 )が適していますが、この際にはTHF等のエーテル系溶媒を使用します。

#### 活性メチレン化合物のフッ素化



マロン酸エステルの場合、ZnCl<sub>2</sub>存在下ではモノフッ素化のみしか起きないが、強いLewis酸であるAlCl<sub>3</sub>を用いると収率よくジフッ素化が進行する。

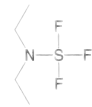
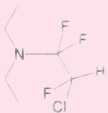
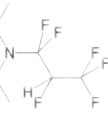
#### エノール化合物のフッ素化

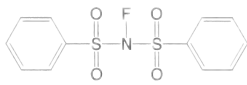
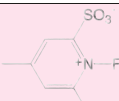
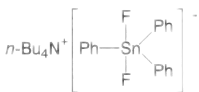


## 親電子型フッ素化剤 エフプラスシリーズ

品名 分子式・分子量 CAS No.	コードNo.	容 量	希望納入価格(円)
<b>F-PLUS B300【N-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium tetrafluoroborate】</b>			
エフテック (FP-B300)	300-06931	10g	10,000
$C_8H_{11}FN \cdot BF_4=226.98$	306-06933	50g	25,000
[109705-14-8]	304-06934	1kg	233,500
<b>F-PLUS B500【N-Fluoropyridinium tetrafluoroborate】</b>			
エフテック (FP-B500)	307-06941	10g	10,000
$C_5H_5FN \cdot BF_4=184.90$	303-06943	50g	25,000
[107264-09-5]	301-06944	1kg	200,000
<b>F-PLUS B800【N-Fluoro-2,6-dichloropyridinium tetrafluoroborate】</b>			
エフテック (FP-B800)	304-06951	10g	10,000
$C_5H_3Cl_2FN \cdot BF_4=253.79$	300-06953	50g	25,000
[140623-89-8]	308-06954	1kg	266,500
<b>F-PLUS T300【N-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium triflate】</b>			
エフテック (FP-T300)	301-06961	10g	13,500
$C_9H_{11}F_4NO_3S=289.25$	307-06963	50g	33,500
[107264-00-6]	305-06964	1kg	400,000
<b>F-PLUS T500【N-Fluoropyridinium triflate】</b>			
エフテック (FP-T500)	308-06971	10g	13,500
$C_6H_5F_4NO_3S=247.17$	304-06973	50g	33,500
[107263-95-6]	302-06974	1kg	366,500
<b>F-PLUS T800【N-Fluoro-2,6-dichloropyridinium triflate】</b>			
エフテック (FP-T800)	305-06981	10g	13,500
$C_6H_3Cl_2F_4NO_3S=316.06$	301-06983	50g	33,500
[130433-68-0]	309-06984	1kg	466,500

## その他のフッ素化試薬

品名 分子式・分子量 CAS No.	コードNo. (メーカーコード)	容 量	希望納入価格(円)	
<b>Calcium fluoride</b>				
$CaF_2=78.07$	031-08551	100g	2,400	
[7789-75-5]	033-08555	500g	4,800	
<b>Cesium fluoride</b>				
$CsF=151.90$	031-17162	25g	5,000	
[13400-13-0]	035-17165	500g	40,000	
<b>Diethylaminosulfer trifluoride【DAST】</b>				
$C_4H_{10}F_3NS=161.19$		041-26051	5g	12,000
[38078-09-0]		049-26052	25g	36,000
<b>N,N-Diethyl(2-chloro-1,1,2-trifluoroethyl)amine【Yarovenko's Reagent】</b>				
$C_6H_{11}ClF_3N=189.61$		(17330)	5g	8,600
[357-83-5]		(17330)	25g	30,700
		(17330)	100g	96,000
<b>N,N-Diethyl-1,1,2,3,3,3-hexafluoropropylamine【Ishikawa's Reagent】</b>				
$C_7H_{11}F_6N=223.16$		(16738)	25g	15,600
[309-88-6]		(16738)	100g	55,800

品名 分子式・分子量 CAS No.	コードNo. (メーカーコード)	容 量	希望納入価格(円)
<b><i>N</i>-Fluorobenzenesulfonimide</b> C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> FNO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> =315.34 [133745-75-2]		( 6185 ) 5g 10g 50g	9,000 13,100 52,500
<b><i>N</i>-Fluoro-4,6-dimethylpyridinium-2-sulfonate</b> C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> FNO <sub>3</sub> S=205.21 [147541-01-3]		( 19184 )	1g 75,000
<b><i>N</i>-Fluoro-4-methylpyridinium-2-sulfonate</b> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> FNO <sub>3</sub> S=191.18 [147540-88-3]		( 19185 )	1g 37,500
<b><i>N</i>-Fluoro-5-(trifluoromethyl)pyridinium-2-sulfonate</b> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> S=245.15 [147541-08-0]		( 19186 )	1g 27,500
<b><i>N</i>-Fluoro-6-(trifluoromethyl)pyridinium-2-sulfonate</b> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> F <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> S=245.15 [147541-03-5]		( 19187 )	1g 45,000
<b><i>N</i>-Fluoro-4,6-bis(trifluoromethyl)pyridinium-2-sulfonate</b> C <sub>7</sub> H <sub>2</sub> F <sub>7</sub> NO <sub>3</sub> S=313.15 [147541-03-5]		( 19188 )	1g 90,000
<b>Hydrogen fluoride-pyridine (70%HF)</b> C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> FN=99.11 [32001-55-1]		534-73561	100g 11,100
<b>Potassium hydrogen fluoride</b> KHF <sub>2</sub> =78.10 [7789-29-9]		166-03792 160-03795	25g 500g 2,600 7,300
<b>Potassium fluoride (spray dried)</b> KF=58.10 [7789-23-3]		166-13241 168-13245	100g 500g 2,900 5,700
<b>Sodium fluoride</b> NaF=41.99 [7681-49-4]		192-01972 194-01971 196-01975	25g 100g 500g 1,600 3,100 7,300
<b>Tetrabutylammonium difluorotriphenylstannate</b> C <sub>34</sub> H <sub>51</sub> F <sub>2</sub> NSn = 630.48 [139353-88-1]		576-63451	1g 24,100
<b>Tetra-<i>n</i>-butylammonium dihydrogentrifluoride, 50% w/w solution in dichloromethane</b> C <sub>16</sub> H <sub>38</sub> F <sub>3</sub> N=301.48 [99337-56-1]		( 17891 ) ( 17891 )	1g 5g 6,700 23,000
<b>Tetrabutylammonium fluoride trihydrate</b> C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> FN·3H <sub>2</sub> O=315.52 [87749-50-6]		208-10931	10g 8,300
<b>Tetrabutylammonium tetrafluoroborate</b> C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> BF <sub>4</sub> N=329.28 [429-42-5]		536-77982	25g 17,300
<b>Triethylamine trihydrofluoride</b> C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> F <sub>3</sub> N=161.21 [73602-61-6]		575-56831	100g 12,300
<b>Xenon difluoride</b> F <sub>2</sub> Xe=169.30 [13709-36-9]		( 16703 ) ( 16703 )	1g 5g 25,800 92,200

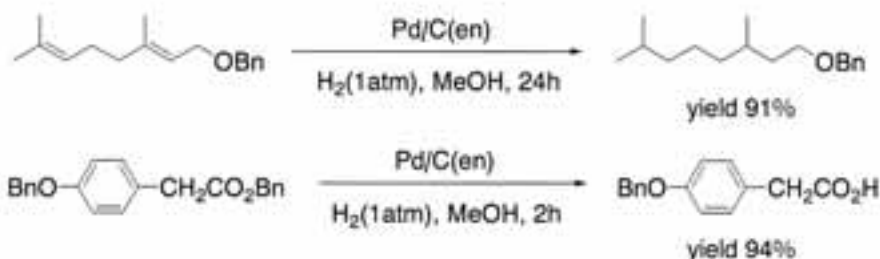
## パラジウム炭素-エチレンジアミン複合体 (Pd3.5 ~ 6.5%)

Pd/C(en)はPd/CのPdとエチレンジアミンが約1:1の割合で複合化した不均一触媒です<sup>1)</sup>。中性条件下、様々な官能基を選択的に接触還元することが可能です。反応後は濾過するだけで簡単に除去することができます。また、通常のPd/Cに見られるような発火性を示さず、保存安定性を有する優れた還元触媒であり、工業的レベルでの展開が期待されます。

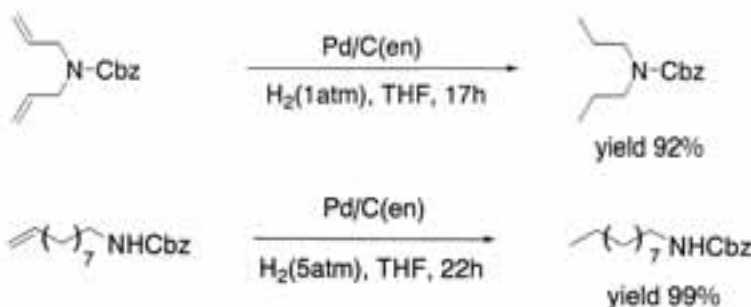
Pd/C(en)を用いた接触還元では、保護基であるベンジルエーテル<sup>2)</sup>、脂肪族アミンのCbz(benzyloxycarbonyl)基<sup>2),3)</sup>、*o*-TBDMS(*t*-butyldimethylsilyl)基<sup>4)</sup>、エポキシド<sup>5)</sup>およびベンジルアルコール<sup>6)</sup>の還元を抑制しながら、オレフィン、アジド、ニトロ、ベンジルエステル、芳香族ハロゲンなどの官能基を容易に還元することが可能です<sup>1)</sup>。

### 反応例

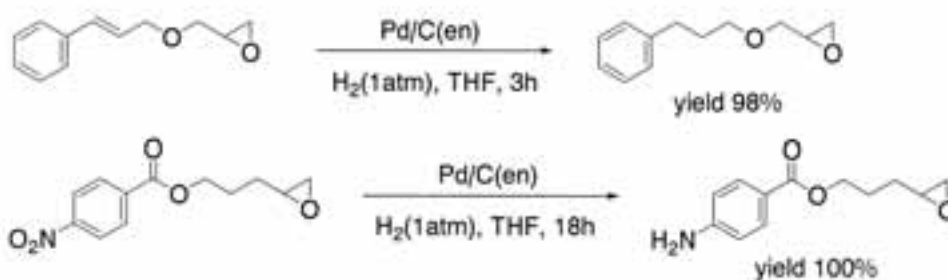
#### ベンジルエーテル基存在下での選択的還元反応<sup>2)</sup>



#### Cbz基存在下での選択的還元反応<sup>2),3)</sup>



#### エポキシド化合物の選択的還元反応<sup>6)</sup>



コードNo.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
163-21441	Palladium-Activated Carbon Ethylenediamine Complex (Pd 3.5 ~ 6.5%)	有機合成用	1g	4,000
169-21443			5g	13,500

### 参考文献

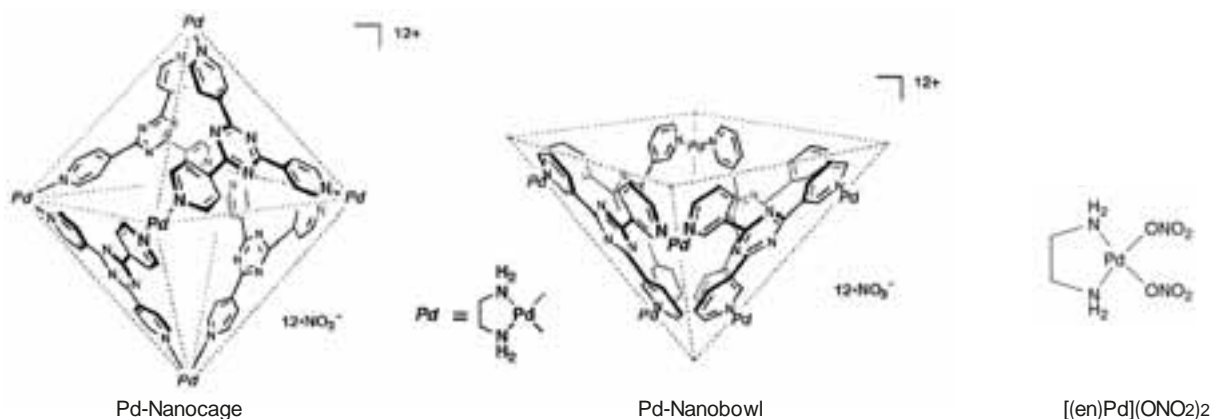
- 1) 佐治木弘尚, 廣田耕作: 有機合成化学協会誌, 59, 109 (2001)
- 2) H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota: *J. Org. Chem.*, 63, 7990 (1998)
- 3) K. Hattori, H. Sajiki, K. Hirota: *Tetrahedron*, 56, 8433 (2000)
- 4) K. Hattori, H. Sajiki, K. Hirota: *Tetrahedron Lett.*, 41, 5711 (2000)
- 5) H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota: *Chem. Eur. J.*, 6, 2200 (2000)
- 6) H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota: *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 4043 (1998)



## 三次元空孔を持つ水溶性パラジウム錯体

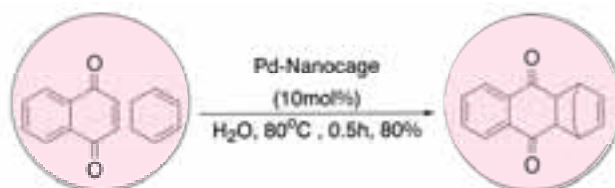
三次元的に閉じた構造を持つ化合物は骨格の内部に外界から孤立した特異な空間を有しており、このような空間に取り込まれた分子には、新規な物性や反応性が期待されます。Pd-Nanocage<sup>1),4)</sup>及びPd-Nanobowl<sup>5),6)</sup>は、遷移金属への配位結合を駆動力とする自己集合によって、瞬時にかつ定量的に構築されたナノサイズの空孔を持った新しい

タイプの三次元錯体です。この三次元錯体空孔では、孤立空間の形状や大きさを利用した特異な反応、有機分子の特異的な抱接、水中での有機合成反応場としての利用等が可能です。ご好評をいただいておりますPd-NanocageにPd-Nanobowlと三次元錯体を構築するためのビスの役割をもつ[(en)Pd](ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>の2品目を追加いたしました。

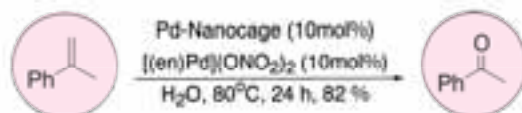


### 反応例

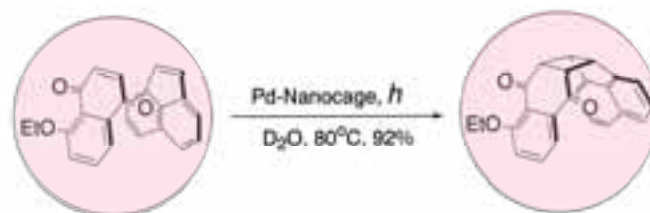
#### Diels-Alder反応



#### Wacker型酸化反応



#### 異種分子間[2+2]光環化反応



コードNo.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
160-20471	Palladium-Nanocage	有機合成用	1g	23,000
165-21761	Palladium-Nanobowl	有機合成用	200mg	( 10,000 )
161-21763			1g	( 35,000 )
052-07341	(Ethylenediamine)dinitratopalladium(鏽)	有機合成用	200mg	( 8,000 )
058-07343	略名: [(en)Pd](ONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		1g	( 30,000 )

### 参考文献

- 1) D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, M. Fujita : *Nature*, 378, 469( 1995 )
- 2) T. Kusukawa, M. Fujita : *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, 3142( 1998 )
- 3) H. Ito, T. Kusukawa, M. Fujita : *Chem. Lett.*, 598( 2000 )
- 4) M. Yoshizawa, Y. Takeyama, T. Okano, M. Fujita : *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 3243( 2003 )
- 5) M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Fumaki, K. Ogura, K. Yamaguchi : *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37, 2082( 1998 )
- 6) S.-Y. Yu, T. Kusukawa, K. Biradha, M. Fujita : *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 2665( 2000 )

## 愛媛大学における化学物質管理システムの導入

愛媛大学理学部 助手 小原 敬士

大学の化学系の研究室といえば、薄暗い部屋の至る所にフラスコ・試験管や怪しげな試薬瓶が散乱し、そこに眼鏡をかけ無精ひげを生やした背の高い白衣の人物がゆらりと現れる... そんなところを思い浮かべる。これはおそらく1970年代頃までの実際のイメージが小説やドラマで広まったためであろう。しかし、現在そのような状態の研究室が実在したら...それは笑えない話である。

大学における安全衛生管理の問題が近年大きな話題となっている。これは、国立大学が「国立大学法人」という組織に移行し、企業と同じ取扱を受けることになったにもかかわらず、これまでの大学における安全衛生管理が企業と比較してずさんであるとの危機感があるからである。実のところ、「国立大学法人」となったからといって、器も中身も大きく変わったわけではないが、安全衛生管理の法的な扱いが企業と同等となったことは確かである。それは、「労働安全衛生法」とそれに付随する「細則」の適用である。

「化学物質」＝「試薬」は、医歯系・理工学系学部を持つ大学ならば必ず多量に保有されている。大学における化学物質の管理は、これまで個々の研究室・研究者の自主性に任せられ、きっちりと管理している研究室もあれば、ずさんを通り越して無管理状態の研究室も存在する。大学法人に「事業所」として企業と横並びの管理が義務づけられた以上、このような状態を放置することはもはや許されない。愛媛大学では、法人化に伴う安全衛生管理見直しの一環として、2003年度に法人化に先駆けて「化学物質管理システム」の全学導入を決定し、2004年度から本格運用を開始した。本稿では、本システムの導入に至る経緯とシステム運用の概略について紹介する。



## 1. 「安全・環境」と大学法人を巡る背景

これまで大学は文部科学省の管轄で、一般事業者(企業)とは異なる管理体制にあった。そのためか、大学は企業と比較して法遵守・安全管理に対する認識が甘いことが再三指摘されてきた。2004年4月の大学法人化にともない、大学の労働安全衛生管理は「労働安全衛生法」に基づいて行うこととなり、一般事業者と横並びの取扱となった。つまり「労働基準監督署(労基署)」の管轄のもと一般事業者と全く同じ基準で法規制・罰則適用がなされる。従って、企業では許されない「危険・ずさん」な状態が大学で許されるということは今後あり得ない。企業で環境・安全に関して多大な予算と手間を費やしていることは周知のことであり、それだけ労働安全衛生管理が企業存続の根幹に関わることを

示している。また、昨今のマスメディアや一般市民の環境・安全問題への高い関心は無視できない要素である。大学も企業同様、周辺住民から危険と疑われる状態では今後成り立たない。学内の安全管理が不十分と見なされた大学は、当然志望する学生数が減少するだろうし、存続に関わる問題となっていくであろう。早急に安全管理体制を見直し、短期間で企業水準まで引き上げねばならない。

大学の構成員は教職員と学生(院生)であり、企業とは異なる特殊な事情にある。このことは、危険な作業や物質に関して専門知識を持つ者が多いというあいまいな感覚を生み、十分な安全対策がなされないまま危険な作業が行われてきた。しかし実際には、大学でも重大な事故が起こっており、安全対策の改善が急務であることは明かである。学生は「労働安全衛生法」の適用対象とはならないが、教員と同じ環境で教育を受け研究を行っている以上、同様の取扱を受けなければならない。ところで、現在の大学生が以前と比較して「危険」に対して無頓着になっていると感じるのは筆者だけではないだろう。おそらく、家庭を含めた生活環境で危険が著しく減少したために、危険に対する対処を体験学習する機会がなくなったことによるのではないかと想像する。危険が内在する作業をそういう学生が(もちろん教職員もだが)行う際には、企業で行われているように、十分な安全対策と事前の教育を施す必要があるのは言うまでもない。しかし、多くの企業からご批判を受けるように、現状の大学での安全教育は不十分であり、新卒者は企業で初歩から徹底的に再教育しなければ現場に出せない。今後、安全に教育・研究を行うために、また卒業後社会に学生を送り出す機関として、早急に安全教育を充実し、可能な限り企業と大学の安全教育・安全環境のギャップを是正する必要がある。

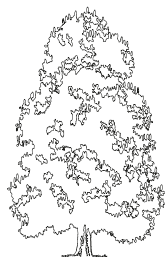
## 2. なぜ化学物質をデータベース化しなければならないのか

大学において、「化学物質」いわゆる「試薬」はどのように管理されているだろうか。法律により規制を受ける主要な化学物質は、「毒物及び劇物取締法」の毒劇物、「消防法」の危険物、「労働安全衛生法」の特定化学物質と有機溶剤、「化管法(PRTR法)」の対象物質である。これらは全て正しく安全に管理されているだろうか。「適正に管理せよ」との指示だけで、あとは個々の研究室・研究者の自主性に任せられているところがほとんどではないだろうか。大学構成員の「法律の知識」と「安全管理に関する認識」が充分であればまだしもだが、現時点で各法規について熟知している教職員がどの程度いるのか。何らかの違法行為があってから法規制を「知らなかった」という「言い訳」は教職員にも大学にも認められない。大学に事業者として責任がある以上、法の遵守と安全という観点で管理体制を再度見直す必要がある。

大学の特に化学系の研究室には、大量の試薬が保管され

ている。研究の内容・対象・研究者が頻繁に変わるという大学独特の事情があり、多種類の試薬が小中量ずつ多数の試薬瓶で存在する。常態として予算が充分でないことも一因ではあるが、必要量以上の「多量購入」により生じた余剰な試薬が、「いつか使うかも知れない」ために「過去の遺産」として実際には使われないまま蓄積していく。調査してみると、保管試薬の内8割以上が不要なストックで、中には昭和40年以前の試薬がごろごろしているというケースもあった。これが大量の試薬が並び怪しげな化学研究室を形成する一因である。このような状態は事故・災害発生時のリスクも伴う。愛媛大学は、2000年の芸予地震により多くの建物・研究設備が被害を受けた。このとき上階に位置する研究室では、試薬棚が倒れたり机上の試薬瓶の落下が起こった。幸い出火や人的被害はなかったが、多すぎる試薬の保有と不適切な管理がいかに危険であるか身をもって体験した。不要な試薬の処分による保管量の徹底した削減、余分な試薬は買わない・持たない体制、保有試薬の有効利用の促進が今後必要とされる。

このような状況下で、大学は、大学内に存在する毒劇物・危険物・PRTR対象物質等を全て把握し、それが適正に管理されていることをいつでも外部に対して証明できなければならない。適正に管理していない研究室が一つでもあれば、最悪の場合、事業所として「是正勧告」「操業停止処分」を受ける可能性がある。これは今後の大学の存続に関わる問題である。一方で、大学では大幅な人員の削減が余儀なくされており、そのため管理業務の一元集中化が急務とされている。毒劇物・PRTR管理物質についても、これまでの台帳管理とそのコピーを集計するという形態では、もはや対応が困難である。これまでの記録簿による管理を電子化し、大幅な労力とコストの削減を目指す必要がある。以上の理由から、大学が事業管理者の責任として、「誰がどこでなにをどのくらい使用し、保管しているか」「どのような危険がどこに存在するか」を正確かつ可能な限りリアルタイムに把握するためには、「化学物質の種類・量・出入り」をデータベース化し、一元的に集中管理する以外に方法はない。これは論理的な帰結であり、多くの大学が法人化を機に同様のシステムを導入したが、または検討中である。



### 3. 化学物質管理システムとその意義

愛媛大学では、インフォグラム社製の化学物質管理支援システム「Chemical Design」を導入し2004年度から本格運用を開始した。これに先立ち、2002年度末、理学部化学系の教員による自主的な安全衛生管理改善活動の一環として、理学部長裁量経費によりシステムを試験的に導入し1年間

小規模で運用評価した。その結果を踏まえて、法人化準備に伴う安全衛生管理体制改善の一環として全学採用となった。システムの詳細な説明は省略するが、簡単に言えば、コンビニなどの「商品流通在庫管理システム」と同じであると考えてよい。それぞれの試薬をビン毎にバーコード（ID番号）で管理し、その場所・内容と出入りについて変更があるごとにWEB経由で中央サーバーのデータベースに記録する。ユーザーはシステムを利用するためにユーザーIDを持ち、使用ごとにシステムにログインしてバーコードまたはIDをもとに試薬情報を登録すればよい。サーバーに蓄積されたデータは、いつでも管理者により集計できる。

#### 管理用IDラベルの例



このWEB型データベースの利点は、システム管理が1台のサーバーのみですみメンテナンスが容易であること、利用者は初期導入コスト及び管理負担がないことである。一方で、ネットワークを通じた情報のやりとりは、セキュリティ面での不安があることも事実である。愛媛大学では、総合情報メディアセンターの全面的な支援により、サーバーのハード・ソフト・セキュリティの管理を本学のネットワーク管理規定に従い可能な限り厳重に行っている。しかし、セキュリティに関しては、システムの実際の運用管理とユーザーの協力が重要であることは言うまでもない。

本システムでは、電子カタログを用いて化学物質を登録すると、対象物質に適用される「法規制」がすぐにわかるように工夫されており、法規制に従った「入手・使用・廃棄量」の管理が容易に行えるようになっている。また、「化学物質安全データシート(MSDS)」が電子カタログから検索・閲覧でき、使用する化学物質に関する危険性・取扱上の注意についての知識を得ることができる。分厚い法律や試薬の特性に関する書籍を実際に熟読し、それに対応した措置を取ることと比較して、構成員の負担をあまり多くせず法的に厳正な「化学物質」の管理を行うことが可能である。このシステムの利用者は、化学物質の法規制や適正な取扱について徐々に学習することができる。これは大学生(院生)に対する教育としても意義がある。このシステムの導入は、化学物質に関する安全教育と安全衛生管理を体験させる教育的意義を含んでいる。

### 4. 管理体制・運用のルール

このようなシステムの管理法には、大学独自の事情により様々な体制があるだろう。愛媛大学での運用法を少し述べておこう。労働安全衛生法やPRTR法は「事業所」単位の管理を規定しているが、愛媛大学では「部局」単位の管理を前提とした体制となっている。部局の代表として選任された部局等管理者は、システムのほとんど全ての権限を持ち、毒劇物・PRTR対象物質の集計を始めとして化学物質管理の窓口となる。その上位にあるアドミニストレーターは部局等管理者とサーバーの設定・管理及びシステム固有の問題



を処理する。実際に試薬の登録を行う一般ユーザーは、全て個人が特定できるような独立のIDで管理されている。このようなシステムでは、必ず講座の共通IDや大学院生共通のIDといった仮想的なIDを作製したくなるが、それを運用規則によって完全に禁止している。その理由は、システムへの記録が「管理台帳」と同等とみなされ、毒物・劇物の管理台帳に「共通利用者」などと記入することが許されないことにある。システムには、毒劇物・危険物・PRTR対象物質の登録を義務づけ、他の規制のない一般試薬の登録は義務づけず利用者の自由としている。

#### 5. 化学物質データベースをいかに利用するか

作りあげた化学物質データベースを有効に使わない手はない。愛媛大学では、蓄積されたデータベースから必要な情報を抽出し、安全・災害予防に役立てることを企画している。

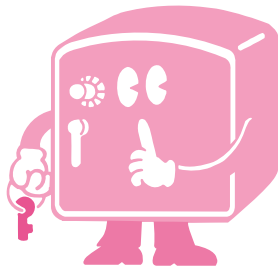
例えば、

**危険物・毒物の所在マッピング**：注水により発火・爆発する可能性がある危険物や散乱により重大な危険が想定される毒物の所在を定期的にマッピングすることにより、地震・火災等の非常時を想定した消防・防災に役立てる。

**排水・PRTR管理**：データベースが整えば、PRTR報告が必要な化学物質が限定され報告内容は限られてくる。絞り込まれた対象物質を取り扱う者だけに報告を依頼すればよくなり、無関係な研究室には問い合わせする必要がない。

**試薬の移管・共通化による有効利用**：共通或いは遊休の試薬はデータベースで容易に検索できるので、それが必要な利用者は購入することなく保管者から移管を受け使用することができる。

今後も数多くの応用が期待できるであろう。役に立つデータベースが構築されることは大学の財産になる。



#### 6. ユーザー獲得のためには？

愛媛大学では、全学で利用可能なシステムとその運用体制が整い、利用者の獲得と実際の安定した運用管理という段階に入った。しかし、どのような有用なシステムも利用されなければ無駄に終わってしまう。では、ユーザーの利用促進にはどうすればよいだろうか？企業ならば、安全管理のための規則として、業務命令による事実上の利用強制が可能である。しかし、これは「研究と教育の自由」を基盤としてきた現状の大学では反発もあってなかなか難しい。予算措置や手続きの簡略化など、利用者と未利用者で差が現れる措置を講じるのも手段の一つではあるが、基本的に、その意義を説き、納得して利用していただくというスタンスを取らざるを得ない。利用しやすい環境を整え、わかりやすくユーザーのメリットを広報する必要もある。愛媛大学では、説明会の実施のほか、システムに関する「よくある質問(FAQ)」

を作製し、WEB掲示板に公開し、ユーザーの理解促進に努めている。

システム導入の前後には、構成員から多くのご意見をいただいた。多数の方には説明会等でその意義と必要性についてご理解いただけたように思う。しかし一方で、なぜ今更データベース化しなければならないかというご意見のみならず、研究の秘匿が漏れる、毒劇物の所在が漏れる、面倒である、「このようなシステムの導入は有害だ」との批判もいただいた。反論させていただけば、先に示したようにこの種のデータベースの必要性は時代の流れである。確かにこれまで行われていなかった業務が増えるのであるから、面倒に感じるには違いないが、安全管理のため、「コンビニのバイトが日々行っている程度の作業」が必要となっただけである。また、「教育・研究の自由」が「法の遵守・安全衛生管理」に優先すると考えるのは間違いである。大学という組織の構成員である以上、法に沿って大学が定めた安全衛生管理の規則には従うべきである。「試薬管理情報」の取扱に慎重を要するのは確かだが、「特許につながる研究の情報」や「個人情報」のように秘匿性が守られなければならないものとは本質的に異なり、必要なら外部に公開可能でなければならない。研究内容の機密保持や盗難防止を理由に毒物・劇物・危険物等の保有情報を隠しておきたいという論理は成立しない。

メーカーや本学の担当者を含めシステムの運用に携わる人々には、多大なご努力をいただいている。それでも、システムが浸透し本格的に有用なものとなるのに5年程度はかかるであろうと筆者は見ている。人が新しいシステムになじむにはそのくらいの期間は必要であろう。まず始めること、そして長期間をかけても正しく運用されるようにねばり強く育てていく覚悟が必要だと考える。

#### おわりに

大学の安全問題について学内で語ると必ず、「これまで大丈夫だったから…」という発言が特に責任ある「教授」クラスから聞かれることは極めて残念である。企業で「部長・工場長・研究所長」がこのような発言をすることはあり得ないし、もしあれば大問題となる。これまで大学では安全に関して十分な投資がされてこなかったことは確かで、それが安全衛生環境の不整備の一因ではあるが、「物」をいかに改善したとしても、大学構成員の認識を改善しない限り、どのような有用なシステムを備えても有効に働かない。

最近、某局のTVドラマで実験室(国立大でも化学系でもなく生物系ではあるが)を見て、よく管理されたいきれいなものであるのに驚いた。大学の実験室のイメージがお茶の間を通じて改善されることは、大変喜ばしいことである。そして、現実もそうありたいと切に願う次第である。

最後に、法人化前に大学の安全問題や試薬管理システムの考え方について詳しくご教示ご指導いただいた、東京工業大学炭素循環エネルギー研究センター玉浦教授、理工学研究科海津教授、他関係者の方々にこの場をお借りして深く感謝いたします。

## CHEMICAL DESIGN Ver3.0

## システムアップ応援キャンペーン

「そろそろ本気で取り組まないと……」  
と、考えているアナタに!!

表計算ソフト(MS-Excelなど)や簡易データベースソフト(FileMaker、MS-Accessなど)を活用して毒劇物管理を行っているものの、システム自体が陳腐化して使い勝手が悪くなり、操作性に対する不満が増大している。

研究室内のシステム全体を把握することが困難となり、システム自体の安全性確保が難しくなってきた。また、トラブル発生時の対応にも時間がかかっている。

最近の環境変化(環境や健康に対する教員、学生の意識の高まりや各種法令の制定など)を踏まえ、管理範囲を有機溶媒や一般試薬にも拡大したいと考えている。

和光も応援させていただきたい... ですから...

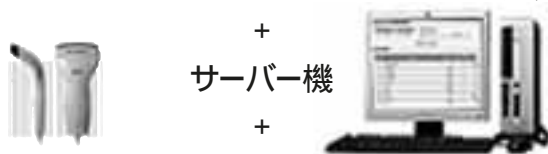
目的に応じた4つの導入パックをご用意しました!!

## 1ライセンスパック

(1研究室5クライアント程度)

研究室に専用のPCを置くことができるので外部からの不正アクセスやウイルス感染を予防し管理できます。

## CHEMICAL DESIGN 1ライセンス



サーバー機  
+  
バーコードリーダー - 1台

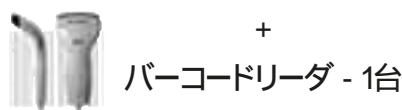
92万円

## ASPパック

インターネット回線を利用してアクセスするだけでシステムを利用できます。

サーバーの管理も必要ありません。  
導入コストも最小限に抑えられます。

## CHEMICAL DESIGN ASP 1ライセンス



サーバー機  
+  
バーコードリーダー - 1台

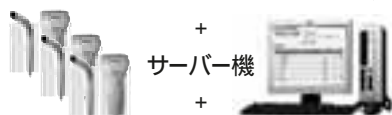
初年度30万円  
(2年目以降は10万円/年)

## 3ライセンスパック

(3研究室15クライアント程度)

3つの研究室で共同で導入いただけます。  
導入後はLANを使ってそれぞれの研究室で個別管理や全体の集計が行えます。

## CHEMICAL DESIGN 3ライセンス



サーバー機  
+  
バーコードリーダー - 3台

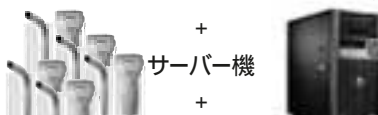
168万円

## 5ライセンスパック

(5研究室30クライアント程度)

5つの研究室で共同で導入いただけます。  
導入後はLANを使ってそれぞれの研究室で個別管理や全体の集計が行えます。

## CHEMICAL DESIGN 5ライセンス



サーバー機  
+  
バーコードリーダー - 5台

248万円

完全Web & Win,Mac対応 ソフトウェア



周辺機器例  
[オプション]





## 精製関連製品その1

合成反応は、創薬をはじめ幅広い分野で行われています。反応後は通常カラム分離やTLC、液-液分配、脱水、固相抽出など様々な精製処理が行われます。今号からシリ

ーズで、弊社が販売しております各種精製関連製品をご紹介します。

### Presep® 脱水

液-液分配 脱水 固相抽出 分析・分取(HPLC,カラムクロマト,TLC)

## 水と有機溶媒との分離が容易

シリンジタイプカラム(外筒)と筒状カラム(内筒)を組み合わせた、二重構造の前処理カラムです。内筒側面へ縦長のスリットを入れ、疎水性メンブランフィルターを取り付けています。

有機溶媒はフィルターを透過しますが、水は透過できな

いことから、水と有機溶媒の分離が達成されます。

酢酸エチルのような、比重の軽い溶媒と水を分離するのに適しています。またハイスループット処理への展開が期待できます。シリンジタイプとプレートタイプがあり、処理検体数、容量によってお選びいただけます。



### 仕様

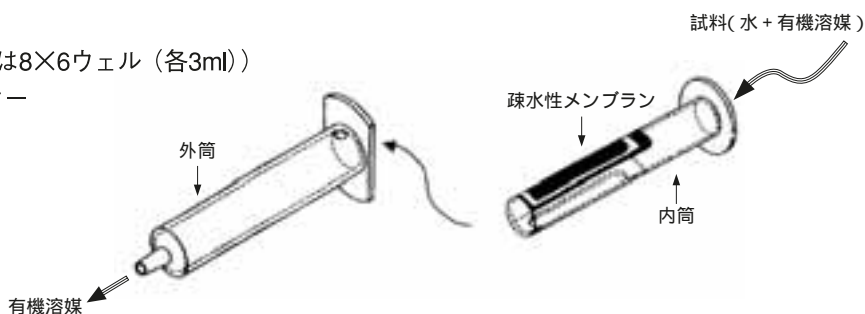
- 外筒 ポリプロピレン製カラム
- 内筒 ポリプロピレン製カラム  
(プレセップ®脱水,48ウェルプレートは8×6ウェル(各3ml))
- フィルター テフロン製メンブランフィルター

### 使用方法

水・有機溶媒の混合液を内筒へ添加します。  
自然落下によるろ過を推奨します。

### 使用上のご注意

非水溶性有機溶媒(酢酸エチル、ヘキサン、ジエチルエーテルなど)の分離に有効です。  
水溶性有機溶媒を対象とした場合、十分な分離が行えない場合があります。  
長時間放置することで、フィルターと水がなじみ、水がフィルターを通過することがあります。



コードNo.	品名	外筒	内筒	規格	容量	希望納入価格(円)
299-40451	プレセップ®脱水	6ml	5ml	有機合成用	100個	40,000
293-59901	プレセップ®脱水(30ml)	30ml	25ml	有機合成用	50個	照会
299-44351	プレセップ®脱水,48ウェルプレート		3ml	有機合成用	10個	照会

### Presep® けいそう土、顆粒状

液-液分配 脱水 固相抽出 分析・分取(HPLC,カラムクロマト,TLC)

## 液-液抽出、有機溶媒-水混合相の水分除去に有効

顆粒状けいそう土を充てんした前処理用シリンジ型カラムです。水系試料をけいそう土カラムに保持させた後、有機溶媒を流すことで、けいそう土の表面上で液-液分配抽出が行われます。カラム内での処理のため、分液ロートや

試験管を用いた場合に比べ、効率の良い液-液抽出が可能です。

各種カラムサイズを取り揃えていますので、試料の量にあわせて選択ください。

## 特 長

短時間での抽出が可能  
溶媒使用量の低減が可能  
回収率・再現性に優れた手法

## 用 途 例

コンビナトリアルケミストリー  
有機溶媒中の微量の水分（液滴）  
の除去



## 仕様・規格

カラム容量	充てん剤量	保持容量
6ml	1g	水1ml
15ml	2g	水2ml
25ml	4.5g	水5ml

外 観	粒度分布	乾燥減量
白色顆粒状	0.5 ~ 1.4mm : 60%以上	2.0%以下

コードNo.	品 名	規 格	容 量	希望納入価格(円)
292-35051	プレセップ® けいそう土、顆粒状（カラム容量6ml）	試料前処理用	100本	22,000
298-35151	プレセップ® けいそう土、顆粒状（カラム容量15ml）	試料前処理用	100本	24,000
294-35251	プレセップ® けいそう土、顆粒状（カラム容量25ml）	試料前処理用	100本	26,000

## Presep® シリカゲル タイプM&L

液 - 液分配 脱水 固相抽出 分析・分取 (HPLC, カラムクロマト, TLC)

## フラッシュクロマトグラフ用カラム

フラッシュクロマトグラフィー装置で用いられるシリンジ型カートリッジです。

液通りがよく分離能の高い粒子径のシリカゲルを充てんしており、フラッシュクロマトグラフィーで効率よく精製を行う事が可能です。処理量の異なる2種類のサイズを揃えており、接続はいずれも他のプレセップ製品と同じサイズのルーアーフィッティングタイプです。

また着脱が容易な専用カラムホルダーをご用意しております。併せてご利用ください。



## 仕 様

品 名	充てん剤	粒子径	充てん量	カートリッジ内体積
プレセップ® シリカゲル タイプL	Wakogel FC-40	20-40 $\mu$ m	30g	70ml
プレセップ® シリカゲル タイプM	Wakogel FC-40	20-40 $\mu$ m	11g	25ml

コードNo.	品 名	容 量	希望納入価格(円)
293-44251	プレセップ® シリカゲル タイプL	10個× 2	25,000
299-44253		10個×10	照会
297-44151	プレセップ® シリカゲル タイプM	10個× 2	20,000
291-44154		10個×10	照会

## カラムホルダー類※)

コードNo.	品 名	規 格	容 量	希望納入価格(円)
291-45151	Presep Silicagel Type M Column Holder	試料前処理用	1個	20,000
299-44851	Presep Silicagel Type L Column Holder	試料前処理用	1個	26,000
297-45251	Presep Silicagel Type M Filter	試料前処理用	10個	2,000
295-44951	Presep Silicagel Type L Filter	試料前処理用	10個	2,000
293-45351	Presep Silicagel Type M O-ring	試料前処理用	10個	4,000
295-45051	Presep Silicagel Type L O-ring	試料前処理用	10個	5,000

※)Filter、O-ringはHolderの付属部品です。Holder 1個につき各1個添付されています。

## 不斉相間移動触媒

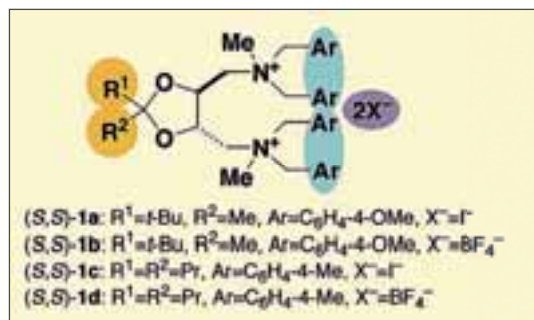
## TaDiAS (Tartrate-derived Diammonium Salt)

東京大学大学院薬学系研究科の柴崎研究室において分子内に二つの4級アンモニウム塩を配置した不斉相間移動触媒であるTaDiAS (Tartrate-derived Diammonium Salt) が開発されました。

TaDiAS は2つの4級アンモニウム塩が協同的に作用し不斉空間内でアニオンを位置固定化することによって高い不斉収率を得ることができると考えられています。

$\alpha$ -アミノ酸誘導体の不斉アルキル化反応においてヨウ化物塩である**1a**, **1c**が高い触媒活性、高エナンチオ選択性を発現します。また、 $\alpha$ -アミノ酸誘導体のマイケル反応でもテトラフルオロホウ素塩である**1b**, **1d**により高い触媒活性、高エナンチオ選択性を発現します。<sup>1)2)</sup>

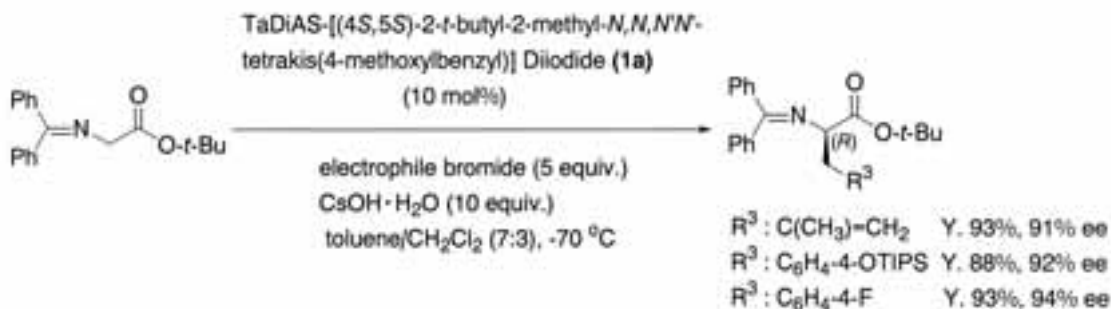
## 構造式



## Phase Transfer Catalysts



## 反応例

 $\alpha$ -アミノ酸誘導体の不斉アルキル化反応

コードNo.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
208-16151	TaDiAS-[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2- <i>t</i> -butyl-2-methyl- <i>N,N,N'</i> -tetrakis(4-methoxybenzyl)]Diiodide	有機合成用	100mg	8,500
201-16141	TaDiAS-[(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2- <i>t</i> -butyl-2-methyl- <i>N,N,N'</i> -tetrakis(4-methoxybenzyl)]Diiodide	有機合成用	100mg	8,500
202-16171	TaDiAS-[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> )-2,2-dipropyl- <i>N,N,N'</i> -tetrakis(4-methoxybenzyl)]Bis(tetrafluoroborate)	有機合成用	100mg	8,500
205-16161	TaDiAS-[(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-2,2-dipropyl- <i>N,N,N'</i> -tetrakis(4-methoxybenzyl)]Bis(tetrafluoroborate)	有機合成用	100mg	8,500

## 参考文献

- 1) T. Shibuguchi, Y. Fukuta, Y. Akachi, A. Sekine, T. Ohshima, M. Shibasaki : *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9539 (2002).
- 2) T. Ohshima, V. Gnanadesikan, T. Shibuguchi, Y. Fukuta, T. Nemoto, M. Shibasaki : *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11206 (2003).

本文に記載しております試薬は、試験・研究の目的にのみ使用されるもので、「医薬品」、「食品」、「家庭用品」などとして使用できません。記載価格は本体価格のみで消費税は含まれておりません。

## 和光純薬工業株式会社

本社 〒540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 TEL.(06)6203-3741(代表)  
 支店 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町四丁目5番13号 TEL.(03)3270-8571(代表)

E-mail : org@wako-chem.co.jp

URL : http://www.wako-chem.co.jp

フリーダイヤル: 0120-052-099 フリーファックス: 0120-052-806



古紙配合率100%再生紙を使用しています

05307学01R