

Organic
Square

目次

特別講座

光学活性ジアミノホスフィンオキシド配位子
の開発と不斉反応への応用 1~3
千葉大学大学院薬学研究院
助手 根本哲宏・教授 濱田康正

グリーンケミストリー

高分子カルセラド型パラジウム触媒 PI Pd 4
ポリマー固定化オスミウム触媒 Os IC-1 5
18-クラウン-6 担持イオン性液体 6
希土類トリフラート 7
キラル相間移動触媒 Maruoka Catalyst 8
貴金属担持触媒 / 金属除去剤 10~11

取扱いメーカー情報

High Force Research 社 12

クロマトグラフィー

プレセップ® シリーズ、
シリカゲル 70 プレートシリーズ 14~15

その他

反応文献紹介 9
Molecular Networks 社
Cheminformatics ソフトウェア 13
化学物質安全管理支援システム 16
Chemical Design キャンペーン

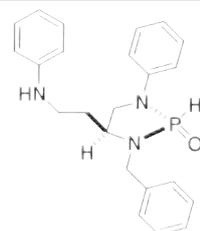
光学活性ジアミノホスフィンオキシド配位子の開発と不斉反応への応用

千葉大学大学院薬学研究院 助手 根本哲宏・教授 濱田康正

2級ホスフィンオキシドやホスホン酸誘導体 ($R_1R_2P(=O)H$) は、空気中において極めて安定な5価リンオキシド化合物であり、特徴的な性質として、(1)互変異性化による3価のリン化合物 (R_1R_2POH) との平衡反応が存在すること、(2)5価—3価の変換プロセスにおいて、リン原子上の立体化学が保持されること、(3)遷移金属が存在すると、平衡により生じた3価のリン化合物が配位子として機能し安定な錯体を与えること、が一般に知られている。そのような背景のもと近年、空気中にて安定な2級ホスフィンオキシドやその類縁体を前駆体として利用し、反応系中での互変異性化により配位子としての機能を与え、それらを遷移金属触媒反応へと応用する方法論に大きな注目が集まっており、¹⁾最近では、キラル2級ホスフィンオキシドを利用した触媒的不斉反応も報告されている。²⁾

筆者らも、高い実用性、利便性を備えた不斉リン配位

子の開発を行うにあたり、5価リンオキシド類の高い空気安定性に注目した。その際、キラル2級ホスフィンオキシドに比べて多彩な構造修飾が可能であると考えられる、環状キラルジアミノホスフィンオキシド類をターゲット骨格として選択した。本稿では、筆者らの研究グループが開発に成功した、アスパラギン酸を原料とする、リン原子上に不斉中心を有するキラルリン配位子： (S,R_p) -Ph-DIAPHOX (図1) を用いる不斉触媒反応に関して紹介する。

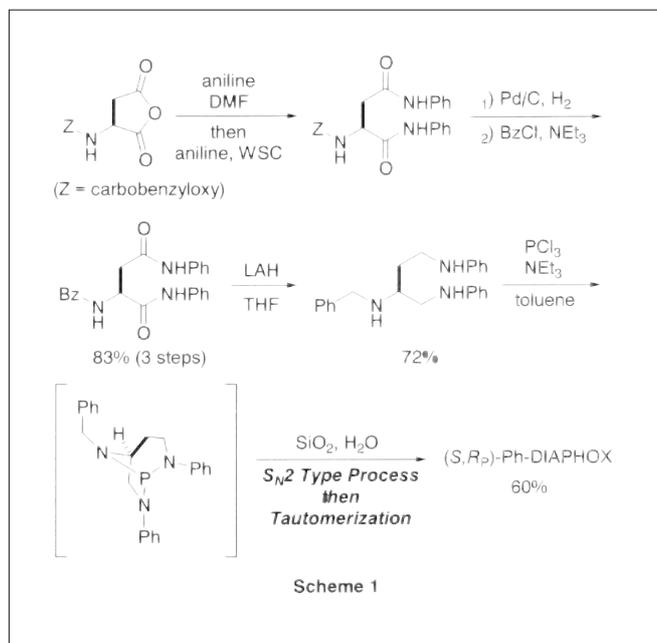


(S)-L-Aspartic Acid-Derived
P-Chirogenic Diaminophosphine Oxide:
(S,R_p)-Ph-DIAPHOX

図 1

1. (S,Rp)-Ph-DIAPHOX の合成

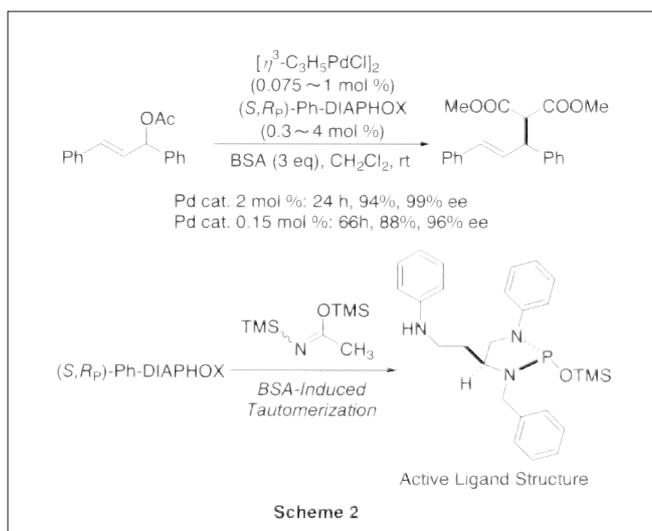
スキーム 1 に (S,Rp)-Ph-DIAPHOX の合成法を示す。L-アスパラギン酸より調製される *N*-Z-アスパラギン酸無水物に対して、アニリンによる求核的な開環反応を行い、さらに同一反応系中に縮合剤、及びアニリンを添加することでジアニリド体へと導いた。その後、Z 基の脱保護、ベンゾイル化を行うことで、トリアミド体へと変換し、続く水素化アルミニウムリチウムを用いた還元によりトリアミン体を合成した。トリアミン体からジアミノホスフィンオキシドへの変換は、まず三塩化リンとトリアミンとの反応によりトリアミノホスフィン体を生成させる。その後、シリカゲル存在下、水と反応させることで、リン原子上での S_N2 タイプの置換反応により酸素原子をジアステレオ選択的に導入し、生成したジアミドホスファイト型化合物の互変異性化により最終的に (S,Rp)-Ph-DIAPHOX を白色固体として得る。本変換に関しては、得られたトリアミノホスフィンをシリカゲルカラムに直接マウントし、溶出中にジアミノホスフィンオキシドへと変換させながら同時に精製することも可能である。



2. Pd 触媒を用いる不斉アリル位アルキル化反応³⁾

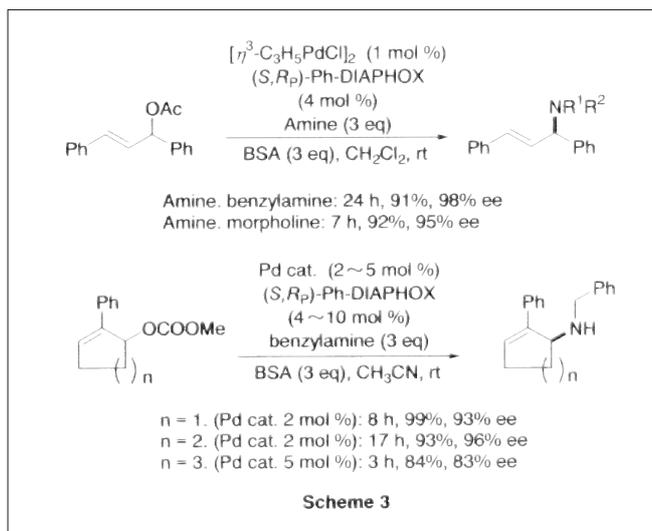
まず、得られたジアミノホスフィンオキシド配位子を、1,3-ジフェニルアリルアセテートのマロネート求核剤によるアリル位置換反応に応用することで、不斉配位子としての機能評価を行った(スキーム 2)。2 mol % の Pd 触媒、及び 4 mol % の (S,Rp)-Ph-DIAPHOX 存在下、種々の塩基を用いて検討を行ったところ、*N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) を用いた場合に特異的に反応が進行することがわかり、室温にて反応を行うことで収率 94%、99% ee にて目的物を得る事に成功した。さらに本触媒反応は、触媒量を 0.15 mol % にまで低減しても、大幅な収率、選択性の低下を伴う事なく、目的物が得られることがわかった。BSA を用いた場合に選択的に反応が進行したことから、NMR、MS 等を用いて、その役割について詳細に調べた結果、(S,Rp)-Ph-DIAPHOX の互変異性化により生成

するジアミドホスファイト型化合物が、BSA によりトリメチルシリル化された化合物が活性配位子として機能していることが明らかとなった。

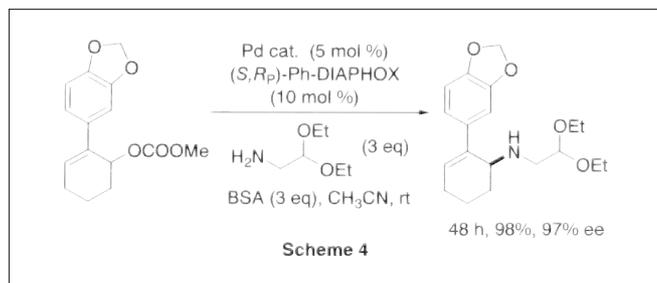


3. Pd 触媒を用いる不斉アリル位アミノ化反応⁴⁾

本配位子は、不斉アリル位アミノ化反応においても極めて有効である。不斉アリル位アルキル化反応と同様の反応条件下、求核剤としてベンジルアミンを用いて反応を行った結果、収率 91%、98% ee にて目的のキラルアミン体を得る事に成功した。求核剤としては 1 級アミン、2 級アミンの双方とも利用可能である。さらに、不斉アリル位アミノ化反応の基質として、環状のアリルカーボネートを用いて検討を行った結果、本触媒条件は 2 位に芳香環置換基を持つ基質に関して極めて有効であることがわかった。溶媒としては、アセトニトリルを用いた場合に反応性、選択性ともに良好な結果を与えることがわかり、種々の環状アリルカーボネート、及びアミン求核剤に適用可能である(スキーム 3)。



2 位に芳香環置換基を持つ環状アリルカーボネートのアリル位アミノ化反応は、森らにより達成された数種のアルカロイド合成の鍵反応として利用されている。⁵⁾ 本触媒条件を対応する反応系に適用した結果、既存のキラル配位子を大幅に上回る選択性にて目的物が得られた(スキーム 4)。

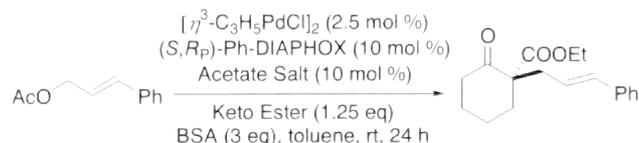


4. Pd 触媒を用いる不斉 4 級炭素構築反応⁶⁾⁷⁾

アリル位置換反応において、 α -モノ置換の β -ケトエステルを求核剤として利用した場合には、不斉 4 級炭素の構築が可能となる。そこで、シクロヘキサノン誘導体を求核剤とするシンナミルアセテートのアリル位置換反応を行った (Table 1)。Pd 触媒、(S,Rp)-Ph-DIAPHOX、及び BSA 存在下、トルエン溶媒中にて反応を行ったが、反応性、選択性とも満足のいく結果は得られなかった。しかしながら、種々の酢酸塩の添加を検討した結果、触媒量の酢酸亜鉛を添加した場合にエナンチオ選択性が飛躍的に向上することがわかり、室温にて反応させることで収率 99%、エナンチオ選択性 92% ee にて不斉 4 級炭素を有する目的物を得る事に成功した。不斉増幅実験や反応速度論解析等を用いた反応機構解析の結果、本反応の活性触媒は、Pd-配位子の 1:2 錯体であることがわかった。また、酢酸亜鉛の添加がエナンチオ選択性を大きく向上させる要因としては、炭素-炭素結合形成段階における、配位子側鎖の窒素原子、及びエノラート間での酢酸亜鉛を介した相互作用 (Secondary Ligand-Substrate Interaction)⁸⁾ に起因することがわかった (図 2)。³⁾

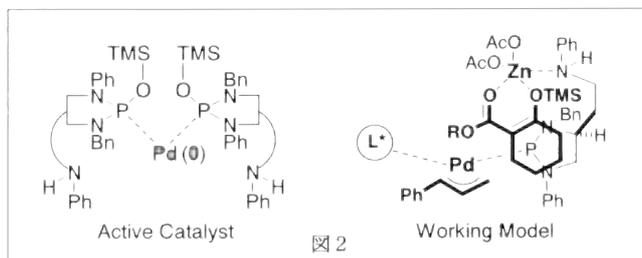
本触媒条件は、0.5 ~ 5 mol % の Pd 触媒存在下、室温にて円滑に反応が進行する。求核剤としては、5 ~ 8 員環を

Table 1. Asymmetric Construction of Quaternary Carbon

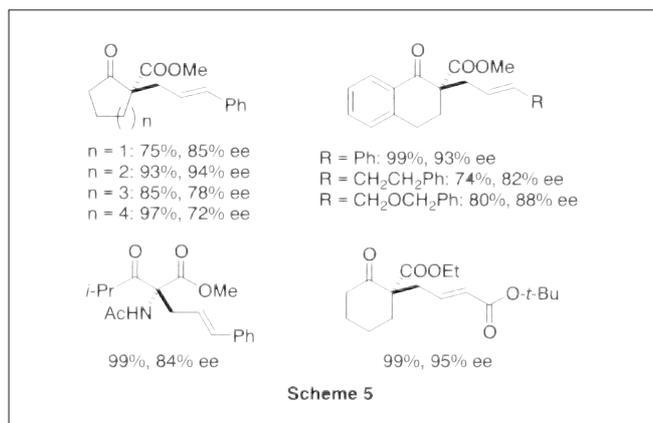


entry	acetate salt	yield	ee
1	—	10%	53% ee
2	<i>n</i> -Bu ₄ NOAc	21%	18% ee
3	LiOAc	53%	8% ee
4	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	99%	66% ee
5	In(OAc) ₃	17%	71% ee
6	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	81%	89% ee
7	Zn(OAc) ₂	80%	91% ee
8 ^a	Zn(OAc) ₂	99%	92% ee

^a 1.5 eq of keto ester and 4 eq of BSA were used.



有する β -ケトエステル、 α 位に窒素官能基を有する鎖状 β -ケトエステル、アリルアセテートとしては、 γ -アリール置換、 γ -アルキル置換の基質をはじめとして、 γ -アセトキシ- α,β -不飽和カルボン酸誘導体も利用可能であり、幅広い基質一般性を有する (スキーム 5)。



5. おわりに

以上に示したように、Pd 触媒と (S,Rp)-Ph-DIAPHOX、BSA を組み合わせた不斉触媒を利用することで、様々なキラル素子の合成が可能である。これらのエナンチオマーに関しては、D-アスパラギン酸より得られる (S,Rp)-Ph-DIAPHOX を用いることで同様に合成可能である。(S,Rp)-Ph-DIAPHOX は、不活性雰囲気下での取扱い等の細かいケアを全く要しない、高い利便性を備えた不斉配位子であり、今後、様々な不斉合成の場面において利用されることを期待している。

参考文献

- N. V. Dubrovina, A. Börner : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5883 (2004).
- a) X.-B. Jiang, A. J. Minnaard, B. Hessen, B. L. Feringa, A. L. L. Duchateau, J. G. O. Andrien, J. A. F. Boogers, J. G. de Vries : *Org. Lett.*, **5**, 1503 (2003). b) J. Bigeault, L. Giordano, G. Buono : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4753 (2005).
- T. Nemoto, T. Masuda, T. Matsumoto, Y. Hamada : *J. Org. Chem.*, **70**, 7172 (2005).
- T. Nemoto, T. Masuda, Y. Akimoto, T. Fukuyama, Y. Hamada : *Org. Lett.*, **7**, 4447 (2005).
- 森らは、5 mol % の Pd 触媒、及び 5 mol % の (S)-BINAPO を用いて反応を行うことにより、収率 82%、74% ee にて目的物を得ることに成功している。T. Nishimata, Y. Sato, M. Mori : *J. Org. Chem.*, **69**, 1837 (2004).
- T. Nemoto, T. Matsumoto, T. Masuda, T. Hitomi, K. Hatano, Y. Hamada : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 3690 (2004).
- T. Nemoto, T. Fukuda, T. Matsumoto, T. Hitomi, Y. Hamada : *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1504 (2005).
- a) T. Hayashi, K. Kanehira, T. Hagihara, M. Kumada : *J. Org. Chem.*, **53**, 113 (1988). b) M. Sawamura, H. Nagata, H. Sakamoto, Y. Ito : *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2586 (1992).

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
043-29671	(S,Rp)-Ph-DIAPHOX	有機合成用	100mg	10,000
049-29673			500mg	35,000

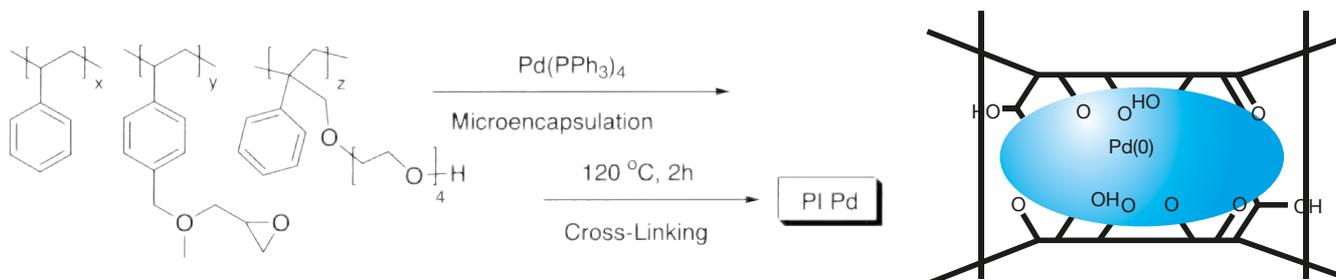
高分子カルセランド型パラジウム触媒

PI Pd

Polymer-Incarcerated Palladium

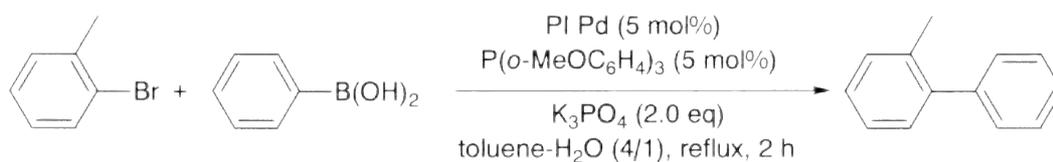
PI Pd は架橋型有機高分子化合物にパラジウム金属を物理的に担持した固定化触媒です。耐溶剤性に優れ、接触還元反応、アリル化反応、鈴木-宮浦反応等のカップリン

グ反応に使用することができ、高い反応活性を示します。また、反応後は濾過するだけで回収・再使用ができます。



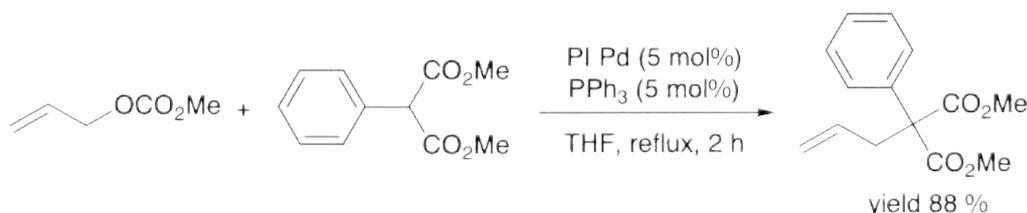
反応例

鈴木-宮浦反応²⁾

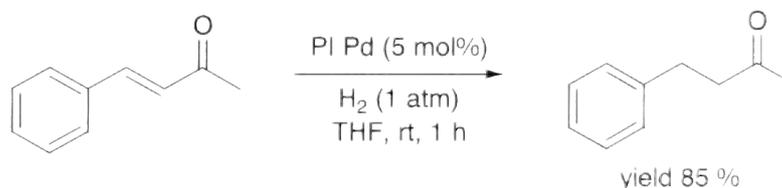


Run	1	2	3	4	5
Yield (%)	83	88	85	85	83

アリル位置換反応¹⁾



接触還元反応¹⁾³⁾



コードNo.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
168-21991	PI Pd (Pd abt.3%)	有機合成用	1g	8,000
164-21993			5g	27,000

参考文献

- 1) R. Akiyama, S. Kobayashi : *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3412 (2003).
- 2) K. Okamoto, R. Akiyama, S. Kobayashi : *Org. Lett.*, **6**, 1987 (2004).
- 3) K. Okamoto, R. Akiyama, S. Kobayashi : *J. Org. Chem.*, **69**, 2871 (2004).

酸化オスミウム、固定化触媒 1 (Os IC-1)

耐溶剤性の高いポリマーに吸着させた酸化オスミウム

酸化オスミウム (VIII) は、オレフィンをジオールへ変換する最も優れた試薬の一つであり様々な需要があるものの、実際の工業プロセスとしての成功例はほとんどありませんでした。これは、酸化オスミウム (VIII) の毒性が高く、高価であり、揮発性を有するため取り扱いが難しく、さらに地球環

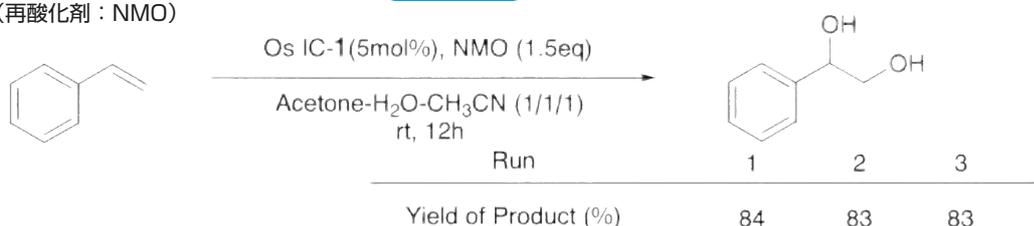
境に与える影響や負荷も懸念されたからです。今回、耐溶剤性の高いポリマーに酸化オスミウム (VIII) を吸着させることでその揮発性と毒性を低減した安価な固定化触媒 (Os IC-1) をご用意しました。そのため様々な反応溶媒で使用可能になり、反応条件の設定がしやすくなりました。

● 特 長 ●

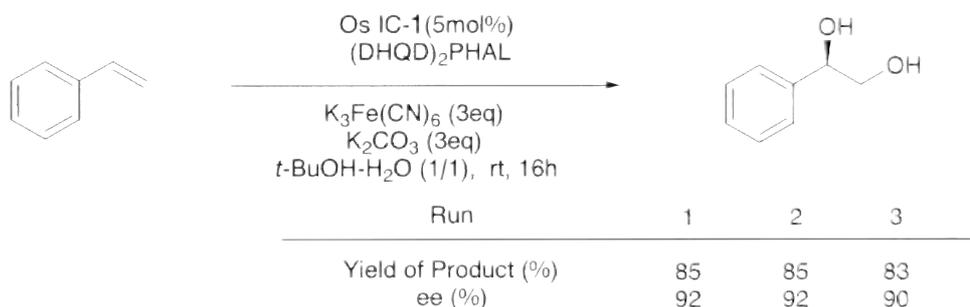
- 繰り返し使用が可能
- 揮発性を抑制することで毒性、刺激臭を低減
- 反応物との分離が容易
- 耐溶剤性が高いため種々の反応溶媒が使用可能

反応例

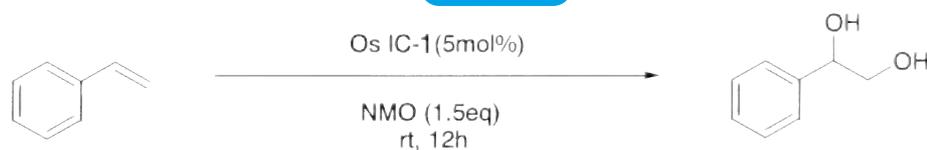
スチレンのジオール化 (再酸化剤: NMO)



スチレンのジオール化 (再酸化剤: $K_3Fe(CN)_6$)



使用溶媒例



Entry	Solvent	Yield(%)
1	water-THF (1/1)	85
2	water- $CHCl_3$ (1/1)	73
3	water-AcOEt (1/1)	81
4	water-toluene- CH_3CN (1/1/1)	88

使用する反応基質や反応条件によっては、オスミウムが溶出する場合があります。

コードNo.	品 名	略 名	規 格	容 量	希望納入価格(円)
153-02581	Osmium Oxide, Immobilized Catalyst 1	OS IC-1	有機合成用	5g	13,000
151-02582				25g	50,000

● 「酸化オスミウム、固定化触媒 1」の工業的な供給と、ジオール化の受託合成も行っております。また、お客様のご要望にお応えできるよう用途に合わせた固定化酸化オスミウムを各種取り揃えていますのでご相談下さい。

18-クラウン-6 担持イオン性液体

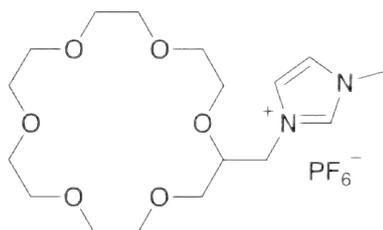
1-(2-Methyl-18-crown-6)-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate

クラウンエーテル類は、金属カチオンと安定な錯体を形成し化学的に安定なアニオンを発生させることにより、有機反応を触媒する性質を持っています。また、イオン性液体は不揮発性、高イオン伝導性、触媒活性を示すイオンのみから構成される有機液体で有機溶媒と混和しないため、回収・再利用が可能です。

18-クラウン-6 担持イオン性液体は、クラウンエーテルが

有する触媒作用とイオン性液体が有する有機溶媒との不混和作用を示します。この触媒を用いたイオン性液体溶媒中酢酸カリウムの臭化ベンジルへの求核置換反応では、目的物が高収率で得られます。この反応液をエーテル等で抽出し、残ったイオン性液体を乾燥するだけで再使用することができます。

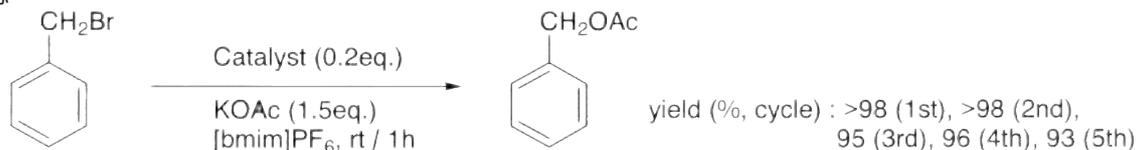
構造式



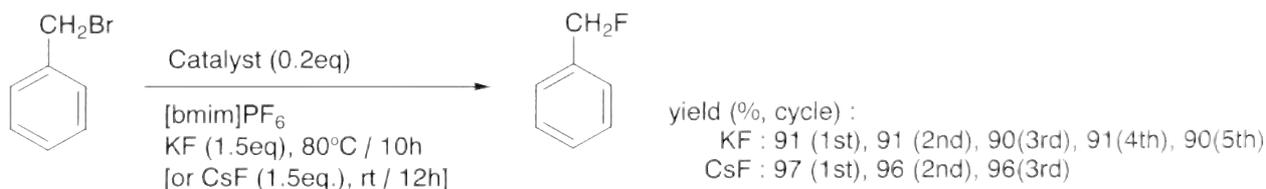
1-(2-Methyl-18-crown-6)-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate

反応例

アシル化反応



フッ素化反応



● 操作方法 ●

1-(2-メチル-18-クラウン-6)-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (50mg, 0.1mmol, 0.2eq) と 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート (5ml) (80°C, 5 時間真空ポンプで乾燥) の混合液に反応基質 (0.5mmol) と反応試薬 (0.75mmol) を加え、各温度、時間で攪拌する。反応終了後、エーテルで抽出し、濃縮して目的物を得る。

● 触媒の回収・再使用法 ●

反応終了後、エーテル抽出で残った 1-(2-メチル-18-クラウン-6)-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェート と 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロホスフェートの混合物 (約 5ml) にジクロロメタン (10ml) と水 (1ml) を投入し室温で 4 時間攪拌する。有機層を減圧下 80°C で 5 時間乾燥し次の反応に使用する。

コードNo.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
134-14981	1-(2-Methyl-18-crown-6)-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate	有機合成用	100mg	8,000
130-14983			500mg	28,000

希土類トリフラート

グリーンケミストリーにおいては、有機溶媒をなるべく使用しない、または環境に負荷の少ない物質を選択することが重要になります。従来は有機溶媒中で行なわれる反応

が水中で行なえるとすれば、環境への負荷は大幅に低減されます。希土類トリフラートは、水溶液中で使用可能なルイス酸触媒として、多くの反応に利用されています。

	品名	分子式・分子量 CAS No.	コードNo.	容量	希望納入価格(円)
new	Lanthanum Trifluoromethanesulfonate	(CF ₃ SO ₃) ₃ La=586.11	126-05231	5g	6,500
		[52093-26-2]	124-05232	25g	20,000
	参考文献	1) S. Kobayashi : <i>Synlett</i> , 689(1994). 2) J. Inanaga, Y. Yokoyama, T. Hanamoto : <i>Tetrahedron Lett.</i> , 34 , 2791(1993). 3) J. H. Forsberg, V. T. Spaziano, T. M. Balasubramanian, G. K. Liu, S. A. Kinsley, C. A. Duckworth, J. J. Poteruca, P. S. Brown, J. L. Miller : <i>J. Org. Chem.</i> , 52 , 1017(1987).			
new	Neodymium Trifluoromethanesulfonate	(CF ₃ SO ₃) ₃ Nd=591.45	147-08301	5g	5,500
		[34622-08-7]	145-08302	25g	21,000
	Scandium(III)Trifluoromethanesulfonate	(CF ₃ SO ₃) ₃ Sc=492.16	195-11391	1g	7,000
		[144026-79-9]	191-11393	5g	24,000
	参考文献	1) S. Kobayashi, I. Hachiya, M. Araki, and H. Ishitani : <i>Tetrahedron Lett.</i> , 34 , 3755(1993). 2) S. Kobayashi : <i>Synlett</i> , 689(1994).			
new	Thulium Trifluoromethanesulfonate	(CF ₃ SO ₃) ₃ Tm=616.14	205-16421	5g	10,000
		[141478-68-4]	203-16422	25g	39,000
new	Ytterbium(III)Trifluoromethanesulfonate <i>n</i> -Hydrate	(CF ₃ SO ₃) ₃ Yb · nH ₂ O	254-00521	5g	5,300
		=620.25 (as anhyd.)	252-00522	25g	17,500
		[54761-04-5]			
	参考文献	1) S. Kobayashi, I. Hachiya, T. Takahori : <i>Synthesis</i> , 371(1993). 2) S. Kobayashi, I. Hachiya : <i>J. Org. Chem.</i> , 59 , 3590(1994). 3) S. Kobayashi : <i>Synlett</i> , 689(1994).			

その他の金属トリフラート

	品名	分子式・分子量 CAS No.	コードNo.	容量	希望納入価格(円)
new	Copper(II) Trifluoromethanesulfonate	(CF ₃ SO ₃) ₂ Cu=361.68	038-19671	5g	6,000
		[34946-82-2]	036-19672	25g	18,000
	参考文献	1) Y. Nakamura, R. Matsubara, H. Kiyohara, S. Kobayashi : <i>Org. Lett.</i> , 5 , 2481(2003).			
new	Iron(II) Trifluoromethanesulfonate	(CF ₃ SO ₃) ₂ Fe=353.98	099-05351	5g	5,000
		[59163-91-6]	097-05352	25g	18,000
	Lithium Trifluoromethanesulfonate 和光一級(97+%)	CF ₃ SO ₃ Li=156.01	128-03792	25g	6,300
		[33454-82-9]			
	Potassium Trifluoromethanesulfonate 和光一級(97+%)	CF ₃ SO ₃ K=188.17	167-15312	25g	7,300
		[2926-27-4]			
	Sodium Trifluoromethanesulfonate 和光一級(95+%)	CF ₃ SO ₃ Na=172.06	193-10052	25g	7,300
		[2926-30-9]			
	Silver Trifluoromethanesulfonate 和光一級(97+%)	CF ₃ SO ₃ Ag=256.94	195-10931	10g	8,000
		[2923-28-6]	191-10933	50g	32,000
	参考文献	1) S. Koto, T. Sato, N. Morishima, S. Zen : <i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 53 , 1761(1980). 2) V. Pozsgay, T. Ohgi, S. M. Hecht : <i>J. Org. Chem.</i> , 46 , 3761(1981).			
new	Zinc Trifluoromethanesulfonate	(CF ₃ SO ₃) ₂ Zn=363.55	266-01861	10g	6,000
		[54010-75-2]	262-01863	50g	20,000

Maruoka Catalyst

分子デザインの容易なビナフチル環を二つ有するスピロ型光学活性アンモニウム塩であるキラル相間移動触媒が京都大学の丸岡教授によって考案されました。

この3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromideは α -アミノ酸誘導体の不斉アルキル化反応において高い触媒活性、高エナンチオ選択性を発現します¹⁾。

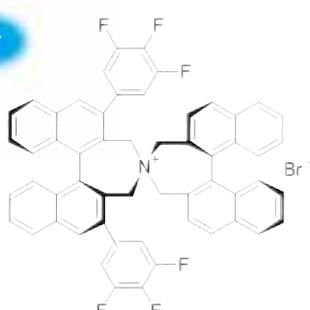
また、3,5-Bistrifluoromethylphenyl-NAS Bromideではグリシン誘導体とアルデヒドとのアルドール反応により生理活性ペプチドの重要なキラルユニットとなる β -ヒドロキシ- α -アミノ酸誘導体を高収率で得ることができます。さらに、主生成物であるエリトロ異性体が高エナンチオ選択的に得られることが見出されました²⁾。

構造式

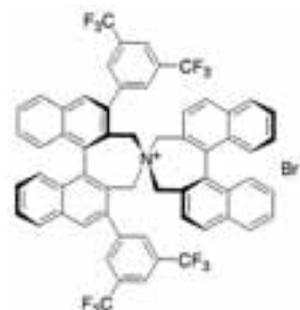


(*R,R*)-3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromide
Maruoka catalyst *RR*-Trifluorophenyl Br Form

new



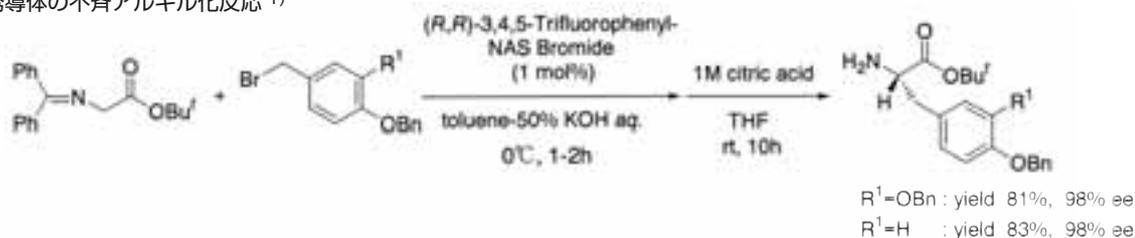
(*S,S*)-3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromide
Maruoka catalyst *SS*-Trifluorophenyl Br Form



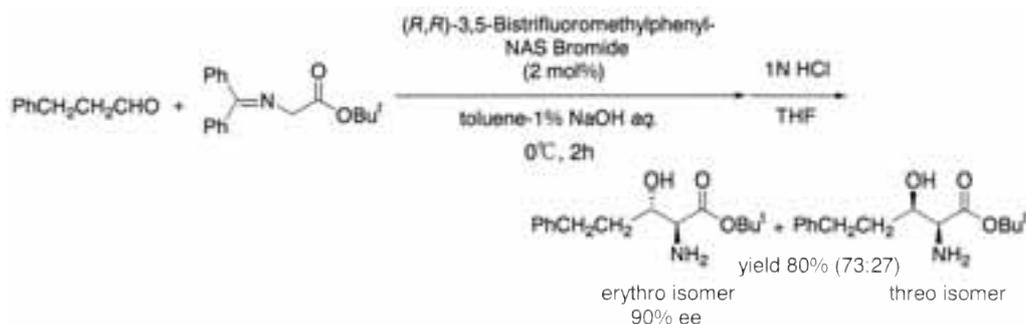
(*R,R*)-3,5-Bistrifluoromethylphenyl-NAS Bromide
Maruoka catalyst *RR*-Bistrifluoromethylphenyl Br Form

反応例

α -アミノ酸誘導体の不斉アルキル化反応¹⁾



β -ヒドロキシ- α -アミノ酸誘導体への直接不斉アルドール反応²⁾



コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
201-15921	(R,R)-3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromide	有機合成用	100mg	30,000
207-15923			500mg	照会
201-16401	(S,S)-3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromide	有機合成用	100mg	30,000
207-16403			500mg	照会
029-14921	(R,R)-3,5-Bistrifluoromethylphenyl-NAS Bromide	有機合成用	100mg	30,000
025-14923			500mg	照会

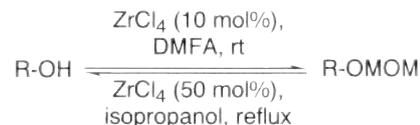
参考文献

- 1) T. Ooi, M. Kameda, H. Tannai, K. Maruoka : *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8339 (2000).
- 2) T. Ooi, M. Taniguchi, M. Kameda, K. Maruoka : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4542 (2002).

反応文献紹介

塩化ジルコニウム (IV) を用いたアルコールの MOM 保護・脱保護

これまでアルコールの MOM 保護、脱保護は化学量論量の高価な試薬、高い反応温度や強いプロトン酸条件が必要であった。本法は $ZrCl_4$ とホルムアルデヒドジメチルアセタール (DMFA) を用いて室温下で効率よく MOM エーテルを得ることができる。また MOM エーテルは、同じ $ZrCl_4$ を用い IPA 中還流することで効率よく脱保護できる。(反応 18 例)

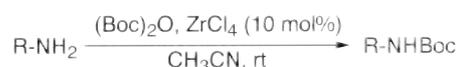


G. V. M. Sharma, K. Laxama Reddy, P. Sree Lakshmi and Palakodety Radha Krishna : *Tetrahedron Letters*, **45**, 9229 (2004).

コード No. (メーカーコード)	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
265-00672	Zirconium(IV) Chloride	—	25g	2,900
525-94752	Acetylaldehyde Dimethyl Acetal	—	25g	3,800

塩化ジルコニウム (IV) を用いたアミンの Boc 保護

アセトニトリル中、 $ZrCl_4$ 触媒存在下、アミンと $(Boc)_2O$ を室温で作用させることによって、従来法に比べ短時間 (数分) かつ高収率でアミンの Boc 化が進行する。(反応 19 例)

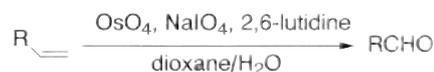


G. V. M. Sharma, J. Janardhan Reddy, P. Sree Lakshmi and Palakodety Radha Krishna : *Tetrahedron Letters*, **45**, 6963 (2004).

コード No. (メーカーコード)	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
047-19262	Di- <i>t</i> -Butyl Dicarboxylate	—	25g	4,200
049-19261			100g	11,000
041-19265			500g	38,000
265-00672	Zirconium(IV) Chloride	—	25g	2,900

OsO_4-NaIO_4 を用いたオレフィンの酸化的開裂

OsO_4-NaIO_4 を用いたオレフィンの酸化的開裂は、酸化が進行しすぎてアルデヒドを高収率で得ることができない。本法は 2,6-ルチジンを添加することにより、アルデヒドを収率よく得ることができる。(反応 5 例)

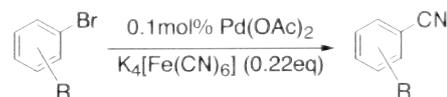


Wensheng Yu, Yan Mei, Ying Kang, Zhengmao Hua and Zhendong Jin : *Organic Letters*, **6**, 3217-3219 (2004).

コード No. (メーカーコード)	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
153-00401	Osmium(VIII) Oxide	和光特級	100mg	2,600
159-00403			500mg	6,900
157-00404			1g	10,000
197-02402	Sodium Periodate	試薬特級	25g	1,700
199-02401			100g	4,000
191-02405			500g	14,000
—	2,6-Lutidine, 98+%	—	25ml	3,700
—			100ml	5,300
(5717)			500ml	16,400

Pd 触媒を用いたアリルハライド類のシアノ化

DMAc 中、 $Pd(OAc)_2$ 触媒存在下、種々のアリルハライド類と毒性の無いフェリシアン化カリウムを作用させることによって、対応するシアノ体を高収率 (83 ~ 93%) で得ることができる。



Steven A. Weissman, Daniel Zewge and Cheng Chen : *J. Org. Chem.*, **70**, 1508-1510 (2005).

コード No. (メーカーコード)	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
163-07141	Palladium(II) Acetate	和光特級	1g	5,600
169-07143			5g	21,000
161-07142			25g	93,000
(A16946)	Potassium ferricyanide, 99%	—	250g	2,900

貴金属担持粉末触媒

Precious Powder Metal Catalysts

高性能・高活性な触媒はスペシャリティケミカル（精密化学、電子材料など）やライフサイエンス（医薬品及び中間体など）の分野にて、環境規制と製造コスト削減要望と共に

に一層高まっています。以下7種類の貴金属担持粉末触媒は、それらの分野で頻りに用いられる反応に幅広く適応しております。

反応例

二重結合の水添



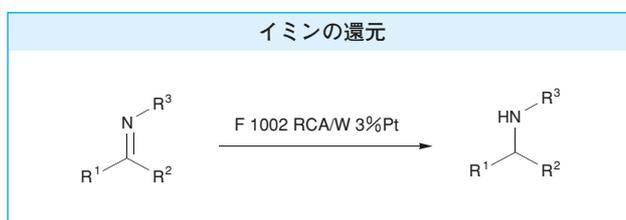
芳香族環の水添



脱ベンジル反応



イミンの還元



ニトロ基の還元



選択水添反応



不均化反応



コード No.	品名	用途	容量	希望納入価格(円)
327-81641	5% Palladium on Activated Carbon, Degussa type E101 O/W 5%Pd	不均化、還元アミノ化 等	5g	3,500
325-81642	(wetted with ca.55% water)		25g	11,000
324-81651	5% Palladium on Activated Carbon, Degussa type E101 NE/W 5%Pd	脱保護、脱ベンジル化 等	5g	3,500
322-81652	(wetted with ca.55% water)		25g	11,000
321-81661	5% Palladium on Activated Carbon, Degussa type E1533 R/W 5%Pd	ニトロ基の還元、ニトリル基の還元 等	5g	3,500
329-81662	(wetted with ca.55% water)		25g	11,000
328-81671	5% Palladium on Activated Carbon, Degussa type E1002 NN/W 5%Pd	C=C 結合の水添、脱ハロゲン反応 等	5g	3,500
326-81672	(wetted with ca.55% water)		25g	11,000
325-81681	3% Platinum on Activated Carbon, Degussa type F1002 RCA/W 3%Pt	イミンの還元、ヘテロ環の水添 等	5g	4,000
323-81682	(wetted with ca.55% water)		25g	12,000
322-81691	1% Platinum on Activated Carbon, Degussa type F1002 RAU/W 1%Pt	選択水添(ハロゲンの脱離を抑制)	5g	3,500
320-81692	(wetted with ca.55% water)		25g	10,000
325-81701	5% Rhodium on Activated Carbon, Degussa type G106 NB/W 5%Rh	芳香族環の水添、ニトリルの還元 等	5g	8,000
323-81702	(wetted with ca.55% water)		25g	26,000

(unit weight excludes weight of water)

Deloxan®

Metal Scavengers (organofunctional polysiloxanes)

特に医薬工業の分野において反応液中に混在する溶出貴金属は、高価な貴金属のロス及び製品への汚染といった深刻な問題を引き起こします。以下 2 種類の Deloxan® は貴金属種 (Rh, Pd, Pt, Ir, Ru, Ag, Au 等) 及びその他の遷

移金属種 (Ni, Cu, Bi, Ga, Fe 等) を定量的に効率良く吸着し、また貴金属を回収する事ができることから、それらの問題の有効な解決策となります。

● 特長 ●

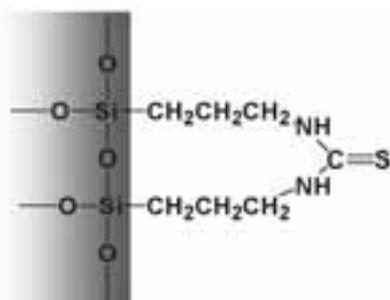
- ・ 溶液中のほとんどの遷移金属を1~5ppm以下まで除去する事ができます。
- ・ 酸化物、ゼロ価、コロイド状の金属も除去可能です。
- ・ 一般的な全ての溶媒 (水系、極性・非極性有機溶剤) にて使用可能です。
- ・ 幅広いpH域で使用可能です (pH=0~12.5)。ただし、強塩基、強酸化剤の存在下では使用できません。
- ・ 使用温度域は20~90℃ですが、通常の場合、温度が高いほど吸着速度は速くなります。
- ・ Deloxan®による基質の吸着ロス、溶液中への汚染はほとんどありません。
- ・ Deloxan®は50~70%含水晶として供給しております。

● 使用方法 ●

溶液中に適量のDeloxan®を入れ、20~90℃で5~10分程度攪拌し、その後濾過してください。Deloxan®の乾燥重量に対して約1wt%の金属を吸着する事ができます。濾過後の溶液中の金属含有量がまだ高い場合は、Deloxan®の使用量を増やす、温度を上げる、攪拌時間を長くする、のいずれかの方法によりさらに金属含有量を下げられる可能性があります。水と混和しない有機溶媒中で用いる際は、Deloxan®に含有されている水をあらかじめアルコール等の溶媒で置換しておく、溶媒のDeloxan®への含浸性が良くなります。

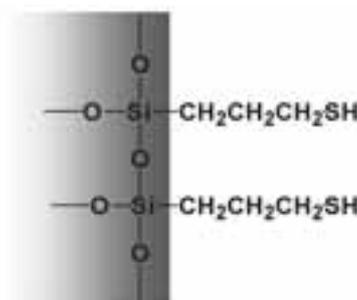
Deloxan® THPII

Functional group: thiourea



Deloxan® MP

Functional group: mercapto



コード No.	品 名	用 途	容 量	希望納入価格(円)
325-83521	Metal Scavenger, Degussa type Deloxan® MP	重金属の除去	5g	8,000
323-83522			25g	25,000
328-83511	Metal Scavenger, Degussa type Deloxan® THP II	重金属の除去	5g	8,000
326-83512			25g	25,000

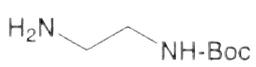
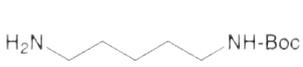
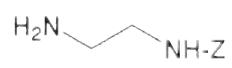
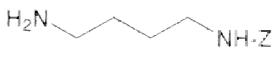
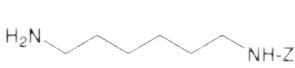
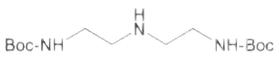
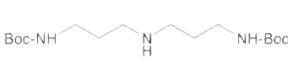
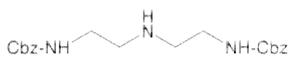
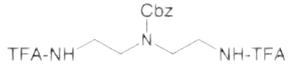
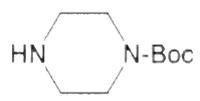
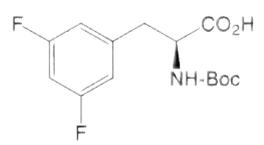
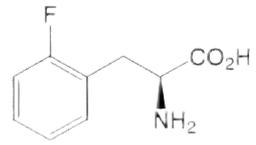
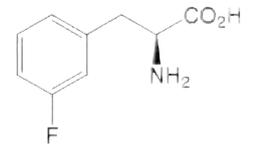
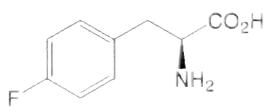
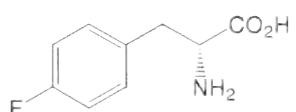
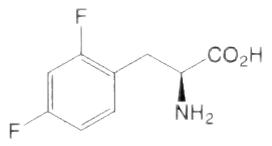
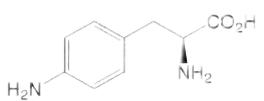
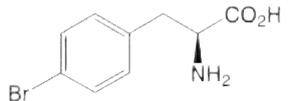
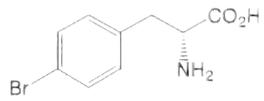
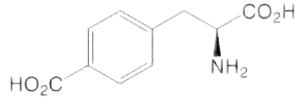
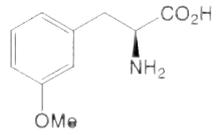
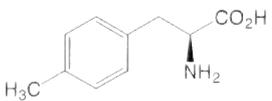
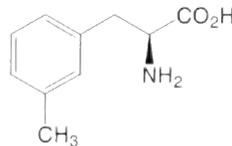
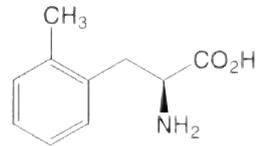
★ Deloxan®はdegussa社の登録商標です。(unit weight excludes weight of water)

High Force Research 社

High Force Research 社は、イギリスの化学品メーカーで、多価アミノ基を有する化合物や特殊アミノ酸を提供しております。

製品内容については、製品表を準備しておりますの

で、ご希望の方は是非お問い合わせ下さい。なお、メーカーの web サイト <www.High Force Research.com>でも検索は可能ですので、是非ご覧ください。

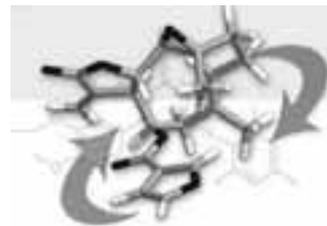
			
メーカーコード 501, C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₂ N-Boc-1,2-Diaminoethane	メーカーコード 502, C ₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ N-Boc-1,3-Diaminopropane	メーカーコード 503, C ₉ H ₂₀ N ₂ O ₂ N-Boc-1,4-Diaminobutane	メーカーコード 504, C ₁₀ H ₂₂ N ₂ O ₂ N-Boc-1,5-Diaminopentane
			
メーカーコード 509, C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ N-Z-Diaminoethane·HCl	メーカーコード 510, C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O ₂ N-Z-1,3-Diaminopropane·HCl	メーカーコード 511, C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ N-Z-1,4-Diaminobutane	メーカーコード 512, C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ N-Z-1,6-Diaminohexane
			
メーカーコード 506, C ₁₄ H ₂₉ N ₃ O ₄ N,N-DiBoc-Diethylenetriamine	メーカーコード SP2, C ₁₆ H ₃₃ N ₃ O ₄ N,N-DiBoc-Dipropylenetriamine	メーカーコード PA124, C ₂₀ H ₂₅ N ₃ O ₄ N,N-BisCbz-Ethylenetriamine	メーカーコード PA110, C ₁₆ H ₁₇ F ₃ N ₃ O ₄ N,N'-BisTFA-N''-Cbz-Ethylenediamine
			
メーカーコード 505, C ₉ H ₁₃ N ₂ O ₂ N-Boc-Piperazine	メーカーコード PA79, C ₁₄ H ₁₇ F ₂ NO ₄ N-Boc-(3,5-Difluoro)-L-Phenylalanine	メーカーコード PA72, C ₉ H ₁₀ FNO ₂ 2-Fluoro-L-Phenylalanine	メーカーコード PA73, C ₉ H ₁₀ FNO ₂ 3-Fluoro-L-Phenylalanine
			
メーカーコード PA74, C ₉ H ₁₀ FNO ₂ 4-Fluoro-L-Phenylalanine	メーカーコード PA75, C ₉ H ₁₀ FNO ₂ 4-Fluoro-D-Phenylalanine	メーカーコード 114, C ₉ H ₉ F ₂ NO ₂ 2,4-Difluoro-L-Phenylalanine	メーカーコード PA49, C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ 4-Amino-DL-N-Boc-Phenylalanine
			
メーカーコード 101, C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂ 4-Amino-L-Phenylalanine	メーカーコード PA67, C ₉ H ₁₀ BrNO ₂ 4-Bromo-L-Phenylalanine	メーカーコード PA68, C ₉ H ₁₀ BrNO ₂ 4-Bromo-D-Phenylalanine	メーカーコード 105, C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ 4-Carboxy-L-Phenylalanine
			
メーカーコード 122, C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ 3-Methoxy-L-Phenylalanine	メーカーコード 123, C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ 4-Methyl-L-Phenylalanine	メーカーコード 124, C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ 3-Methyl-L-Phenylalanine	メーカーコード 125, C ₁₀ H ₁₃ NO ₂ 2-Methyl-L-Phenylalanine

Cheminformatics ソフトウェア

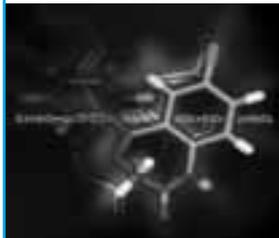
販売元 CTC ラボラトリーシステムズ株式会社

Molecular Networks 社は、ドイツのエランゲン・ニュルンベルグ大学教授であります Johann Gasteiger 博士を中心としたグループによって、精力的に開発された Cheminformatics ソフトウェア群(ファ

イルフォーマット変換ソフトや 2 次元構造からの異性体自動生成プログラム等)を提供しております。1997 年設立以来、現在では世界で約 120 サイトのユーザー様にご利用いただいております。



3次元構造自動生成ソフト



“CORINA”

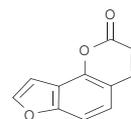
大規模な 3 次元 Chemical データベース構築を目的とした高精度な 3 次元構造自動生成プログラムです。Cambridge Crystallographic Database に登録されている X 線による 3D Conformation を参照し作成された情報テーブルをもとに、信頼性の高い 3D Conformation を高速に計算することを可能にしています。キラル化合物や環状化合物、金属配位化合物などあらゆる化合物に適応しており、最大で 6 万件の構造を含んだ single file を 99% 以上の変換率で変換可能となっております。

“2DCOOR”

数十万の化学構造データセットをもとに 2 次元の化学構造式を整形し、それぞれの構造式を方向を一致させるソフトウェアです。UNIX 使用時のみ、Local やネットワーク越し (http, ftp, gopher, file) の圧縮ファイルを未解凍状態で構造の整形&方向一致させることが可能となっております。

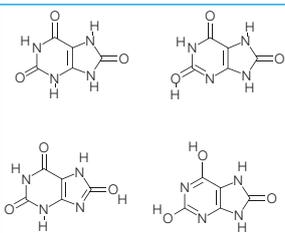
2次元構造整形ソフト

AA-504/20833001



Angelicin(Isopsoralen)

異性体自動生成ソフト

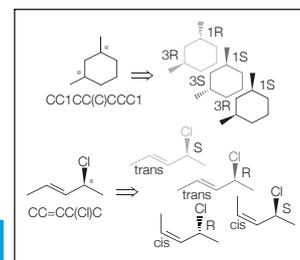


“TAUTOMER”

数十万の化学構造データセットをもとに、化学構造式から予測できる互変異性体を自動生成するソフトウェアです。広範囲の有機化学に適応しており、溶液中で最も可能性が高いと思われる互変異性体のみを生成させることも可能です。また、UNIX 使用時のみ Local やネットワーク越し (http, ftp, gopher, file) の圧縮ファイルを未解凍状態で互変異性体を自動生成することが可能となっております。

“STERGEN”

化学構造式から自動的に立体中心を識別し、立体異性体を自動生成するソフトウェアです。広範囲の有機化学に適応しており、重複した異性体や幾何学的障害のある立体配座を除くことが可能となっております。



“CONVERT”

ファイルフォーマット変換ソフト



入力した複数の異なるファイルフォーマットを自動認識し、ユーザー指定のファイルフォーマットに自動変換するソフトウェアです。対応ファイルフォーマットは 57 種類もあり、SDFFileV3000 にも対応しております。また、UNIX 上でファイルフォーマット変換を行う場合のみ、Local やネットワーク越し (http, ftp, gopher, file) の圧縮ファイルを未解凍状態で指定ファイルフォーマットへ変換することが可能となっております。

精製関連製品その2

合成反応は創薬をはじめ幅広い分野で行われています。今回は前回に引き続き合成後の精製に用いられる各種精製関連製品をご紹介します。

プレセップ® シリーズ

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

固相抽出用カートリッジ

● 固相抽出法 ●

固相抽出法とは、固相(固定相)を用い様々な成分を含む試料中から特定の目的成分のみを選択的に抽出し、分離・精製を行う手法のことです。従来から用いられている液-液抽出法と比較し、

- 1) 分離操作が簡単で、しかも短時間で操作が行える。
- 2) 濃縮効果が大きく、しかも少量の溶媒で操作が行える。
- 3) 自動化が容易で、しかも再現性よく操作が行える。

といった利点があります。目的化合物に応じ固定相を選択することで効率的に合成後の精製が行えます。

(3) 担体の種類と量

担体の種類	粒子径	担体量/個	
		プレセップ®-C	プレセップ®
シリカゲル	75 ~ 150 μm	800mg	—
アルミナ	44 ~ 149 μm	1700mg	—
フロリジール	75 ~ 150 μm	950mg	1000mg
Na ₂ SO ₄	—	2300mg	—
C18(ODS)	63 ~ 212 μm	900mg	—
RPP	60 μm	190, 360mg	60, 200, 500mg

【プレセップ®-C シリーズ】

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
294-31851	Presep®-C Silica Gel	試料前処理用	10個×5	25,000
290-32051	Presep®-C Alumina	試料前処理用	10個×5	26,000
290-31951	Presep®-C Florisil	試料前処理用	10個×5	25,000
296-32151	Presep®-C Na ₂ SO ₄	試料前処理用	10個×5	25,000
292-32251	Presep®-C C18 (ODS)	試料前処理用	10個×5	25,000
297-41851	Presep®-C RPP (Short)	試料前処理用	10個×5	39,000
293-41951	Presep®-C RPP (Long)	試料前処理用	10個×3	29,000

【プレセップ® シリーズ】

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
291-44051	Presep® Florisil (1g/6ml)	試料前処理用	10個×5	28,000
294-36851	Presep® RPP (60mg/3ml)	試料前処理用	10個×5	25,000
290-36951	Presep® RPP (200mg/6ml)	試料前処理用	10個×5	32,500
290-37051	Presep® RPP (500mg/6ml)	試料前処理用	10個×5	37,500

シリカゲル70 プレートシリーズ

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

分析、分取用 TLC 用プレート

● 分析用 TLC ●

(1) 特長

- 1) 粒子径がそろったシリカゲルを使用することでスポットの収束性が増し、分離能が向上しました。
- 2) 新規高分子系ポリマーを固着剤として使用することで、耐薬品性が増し剥離に対する耐性が向上しました。
- 3) 蛍光指示薬の有無や異なった蛍光指示薬を使用することで選択性が増し、検出手段が拡大しました。

(2) 種類

- 1) シリカゲル 70FM プレートワコー：赤、緑、青の蛍光物質が添加されています。紫外線(250～400nm)の照射により紫外線吸収を示すスポットのみが、白色地に赤や青など物質固有の色で検出されます。
- 2) シリカゲル 70F₂₅₄ プレートワコー：緑の蛍光物質が添加されています。紫外線(254nm)の照射により紫外線吸収を持つスポットのみが、緑色地に濃淡のある黒色で検出されます。
- 3) シリカゲル 70 プレートワコー：蛍光物質は添加されていません。発色試薬(硫酸、ニンヒドリン、ヨードなど)の噴霧処理により反応するスポットのみが、物質固有の色で検出されます。

● 分取用 TLC ●

- 1) 粒子径がそろったシリカゲルを使用することで分離能が向上し、目的成分の回収率を向上させることができます。
- 2) 固着剤の量を極限まで抑えることで固着剤の除去が容易になり、サンプル処理の手間を軽減することができます。
- 3) シリカゲル層を厚くすることで一回毎のアプライ量が増加し、分取の操作回数を減少させることができます。

● 物性 ●

プレートの種類	分析用 (Silicagel 70シリーズ)	分取用 (Silicagel 70P)
シリカゲルの粒子径	5～15 μm	5～40 μm
シリカゲルの細孔直径	約7nm	
シリカゲルの比表面積	450m ² /g	
シリカゲルの細孔容量	0.8ml/g	
シリカゲル層の厚さ	230～250 μm	700～900 μm
固着剤	高分子ポリマー	
蛍光体	3種、単色、不含	単色蛍光物質

コード No.	品 名	規 格	容 量	希望納入価格(円)
190-08391	Silicagel 70FM Plate-wako	薄層クロマトグラフ用	10 枚入 (5cm×10cm)	2,800
194-08394			100 枚入 (5cm×20cm)	21,000
196-08393			25 枚入 (20cm×20cm)	13,600
193-08401	Silicagel 70F ₂₅₄ Plate-wako	薄層クロマトグラフ用	10 枚入 (5cm×10cm)	2,600
193-08406			200 枚入 (5cm×10cm)	23,100
197-08404			100 枚入 (5cm×20cm)	18,900
199-08403			25 枚入 (20cm×20cm)	13,100
193-08381	Silicagel 70 Plate-wako	薄層クロマトグラフ用	10 枚入 (5cm×10cm)	2,600
197-08384			100 枚入 (5cm×20cm)	18,900
199-08383			25 枚入 (20cm×20cm)	12,600
195-12871	Silicagel 70PF ₂₅₄ Plate-wako	薄層クロマトグラフ用	10 枚入 (20cm×20cm)	15,000

化学物質安全管理支援システム

システムアップ応援キャンペーン

～ 期間限定 (平成 18 年 3 月末まで) ～

「もう、これ以上は待ったなし...」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...

完全 Web & Win, Mac 対応 ソフトウェア



「Chemical Design Ver.3.0」1 セット (1 研究室分)

+



サーバー 1 式

+



バーコードリーダー 1 台

を、**92万円**で、ご提供します!!

● 目的に応じた 3 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 50クライアント有界)

・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
(96,6万円(税込み))

3ライセンスパック
(3研究室 150クライアント有界)

・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
(176,4万円(税込み))

5ライセンスパック
(5研究室 300クライアント有界)

・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
(260,4万円(税込み))

● 合わせて検討したい...

・電子天秤



定価: 110,000 円～
(株式会社島津製作所)

・ロータリーエバポレーター用
真空制御溶媒回収システム
「Labot-S」



希望納入価格: 468,000 円～
(サニートレーディング株式会社)

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、「医療品」、「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

06107学01R