

**WAKO**

# Organic Square

**No.17**

**October / 2006**

## 目次

### 特別講座

白金族触媒を用いた H-D 交換反応の開発 .....	2
和光純薬工業株式会社 化成品研究所 主任 伊藤 伸浩	

### グリーンケミストリー

酸化オスミウム、固定化触媒 I (Os IC-I) .....	5
Pd/PEI (Palladium-Polyethyleneimine) .....	6
三次元空孔を持つ水溶性金属錯 (Pd-Nanocage、Pd-Nanobowl、Pt-Nanocage、[(en)Pd] (ONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) .....	8
新規メタセシス触媒 .....	9
Ionic Liquid (イオン性液体) .....	10
シングルナノ金属分散液 .....	12
薄層コーティング受託サービス .....	12

### 取扱い製品紹介

Novabiochem 社 NovaPEG® シリーズ固相合成用レジン .....	13
STREM 社 金属スキャベンジング試薬 (Engelhard MSA, Phosphonic S Metals Scavenging Kit) .....	14

### 受託合成

重水素化合物の受託合成 .....	16
-------------------	----

## 白金族触媒を用いた H-D 交換反応の開発

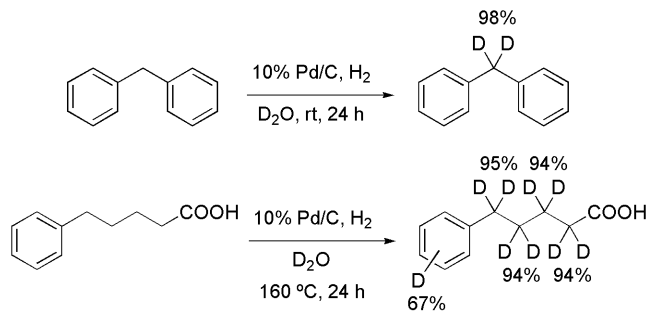
和光純薬工業株式会社 化成品研究所 主任 伊藤 伸浩

重水素標識化合物は構造解析や有機反応機構の解明に利用  
 できるため、様々な研究分野でその有用性が認められている。

1) 特に GC-MS を用いた同位体希釈質量分析法は薬物代謝の  
 研究、食品中の残留農薬や内分泌攪乱物質（環境ホルモン）  
 等の検出に極めて優れた方法であり、その内部標準物質とし  
 て分析対象化合物の重水素標識体を用いるのが理想とされて  
 いる。また最近では重水素化ポリマーが光学材料として注目  
 されている。これは C-H 結合を C-D 結合に変えることで、  
 C-H 結合に由来する赤外吸収振動、および近赤外から可視光  
 域におけるその倍音吸収振動を低減させ、ポリマーの透明性  
 を高めることにより光学損失を低減できるためである。この  
 ように様々な用途が期待される重水素化合物であるが、市販  
 の重水素化合物は高価であり、品揃えも限られている。とこ  
 ろが、H-D 交換反応に関してはこれまでに様々な手法が報告  
 されているものの、過酷な条件や高価な重水素ガス、特殊な  
 装置を必要とするとともに、D 化効率が低いといった問題点  
 を有していた。2) そこで岐阜薬大の佐治木教授が開発した重  
 水を重水素源とする H-D 交換反応に注目し、佐治木教授との  
 共同研究により、低コストで簡便な新規ラベル化法を開発し  
 た。

### 1. Pd/C を用いたベンジル位選択的および不活性メチレン の重水素化<sup>3,4)</sup>

佐治木教授らは重水中、少量の水素存在下、Pd/C を触媒と  
 して室温で反応させると、ベンジル位に選択的に H-D 交換反  
 応が起こることを見出した。また加熱条件で反応させると、  
 不活性であると考えられるベンジル位以外のアルキル炭素上  
 でも H-D 交換が効率的に進行し、重水素化率が反応温度依  
 存的に向上することを明らかにしている (Scheme 1)。本反応  
 は最も安価な重水を重水素源として用い、触媒量の水素を必  
 要とし、中性条件下で反応が進行するといった特徴を有する。



Scheme 1

### 2. Pd/C を用いた複素環化合物の重水素化

医薬品をはじめとする生物活性物質の多くは複素環、芳香  
 環を有することから、これらを効率良く重水素化できれば重  
 水素化ビルディングブロックとしての用途が期待できる。そ  
 こで複素環化合物の重水素化を試みた。Pd/C を触媒として用  
 いるとイミダゾールやピリジン等の誘導体で効率良く H-D 交  
 換反応が進行し、容易に重水素化体を得ることに成功した  
 (Figure 1)。

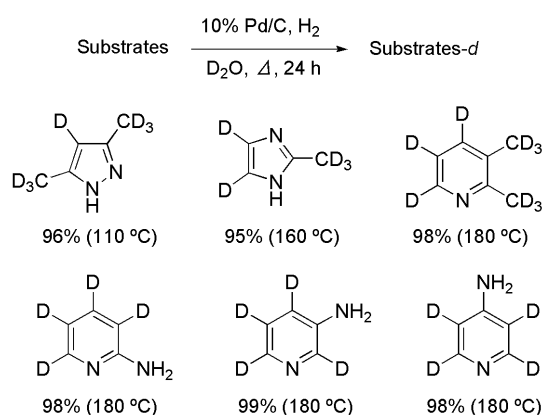


Figure 1

### 3. Pt/C を用いた芳香族化合物の重水素化<sup>5)</sup>

本重水素化法のさらなる適用拡大を目指し、触媒のスクリ  
 ーニングを行ったところ、Pd と同族の Pt/C を用いると芳香  
 環炭素上で効率良く H-D 交換反応が進行することを見出した。  
 例えばフェノールは Pd/C では 180°C の高温条件が必要であ  
 るが、Pt/C を用いると室温でほぼ完全に重水素化された  
 (Table 1)。

Table 1. Comparison of deuterium efficiency of phenol using Pt/C or Pd/C-D<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> system.

Entry	Catalyst	Temp.	D content (%)	Yield (%)
1	5% Pt/C	rt	97-98	63
2	10% Pd/C	80°C	81-85	60
3	10% Pd/C	160°C	98	40

芳香族化合物の置換基効果について検討したところ、フェノール、アニリン誘導体等、電子供与基を有する化合物が穏和な条件で効率良く重水素化された。一方、電子吸引基であるカルボキシル基を有する化合物では、電子供与基を有する化合物に比べ高温条件を必要とし、カルボキシル基の増加とともに重水素化率の低下傾向が見られた。特に強力な電子吸引基であるニトロ基が導入されると重水素化反応を強力に抑制した。また、ハロゲンはH-D交換が抑制されるとともに脱ハロゲン化が進行した。さらにPdやPtの触媒毒となる硫黄含有化合物でもH-D交換反応が進行しにくいことが明らかとなった (Figure 2)。

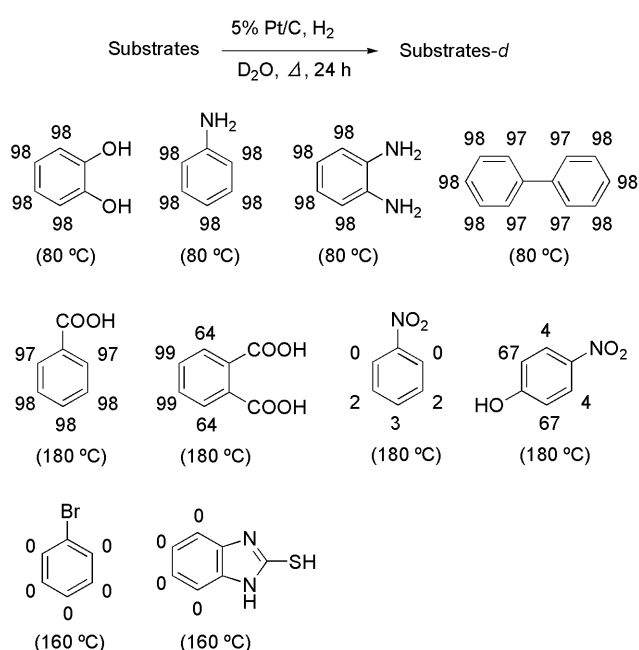
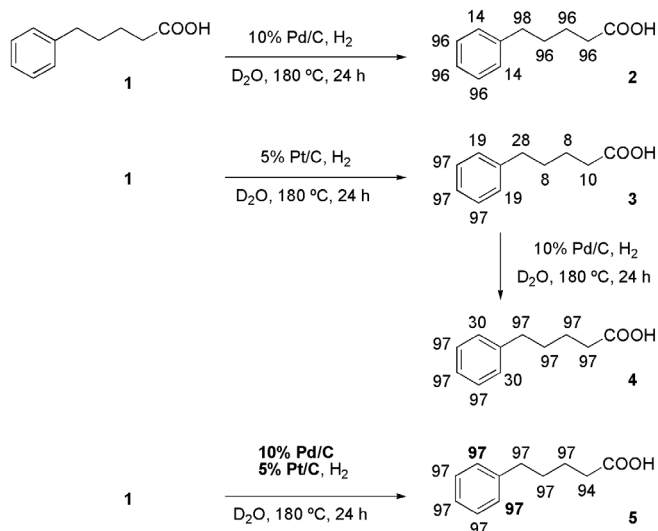


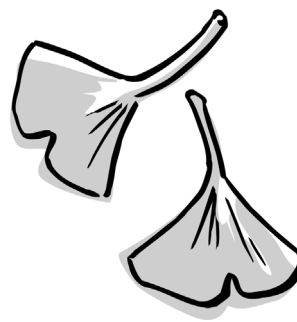
Figure 2

#### 4. Pd/C-Pt/C 混合触媒による相乗効果<sup>6)</sup>

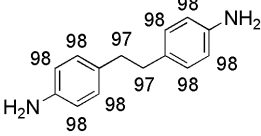
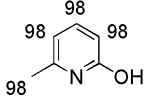
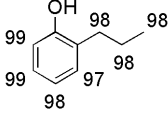
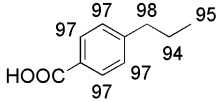
これまでに述べたように触媒に Pd/C を用いると不活性なアルキル炭素上で、Pt/C を用いると芳香環炭素上で効率良くH-D交換反応が進行し、PdとPtでは重水素化されやすい部位が異なることが判明した。そこでそれぞれの触媒活性を生かすべく、アルキル側鎖を有する芳香族化合物についてPd/CとPt/Cを混合して反応させた (Scheme 2)。



5-Phenylvaleric acid (1) について触媒に Pd/C, Pt/C を単独で用いると、Pd/C ではアルキル鎖と置換基のオルト位以外の芳香環上で効率良く重水素化され (2)、Pt/C ではオルト位以外の芳香環上で効率良く重水素化された (3)。何れもオルト位の重水素化率が低くなる傾向が見られたが、おそらくアルキル側鎖の立体障害に起因すると考えられる。一方、触媒に Pd/C と Pt/C を混合して用いたところ、オルト位の重水素化率が飛躍的に向上し、ほぼ完全な重水素化体が得られた (5)。Pt/C を触媒として得られた (3) をさらに Pd/C で反応に付してもオルト位の重水素化率がさほど向上しないことから (4)、Pd/C と Pt/C を混合することで何らかの相乗効果が発現したと考えられる。この相乗効果はアルキル鎖の立体障害を有する他の基質についても発現し、複素環化合物にも適用可能であった (Table 2, entry 2)。さらに金属の担持率の低い触媒、すなわち高度に分散された触媒ほど高活性であることが明らかとなり、10% Pd/C-5% Pt/C の組み合わせでは十分に重水素化されない基質でも、5%または1%担持された触媒を用いることでほぼ完全な重水素化体を得ることに成功した (entries 3 and 4)。

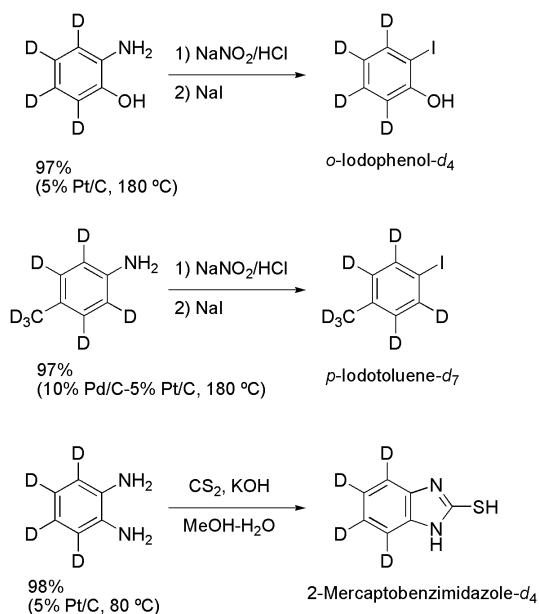


**Table 2.** Deuteration of various substrates using Pd/C-Pt/C-D<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub> system.

Entry	Catalyst	D content (%)	Yield (%)
1	10% Pd/C 5% Pt/C		43
2	10% Pd/C 5% Pt/C		100
3	5% Pd/C 5% Pt/C		84
4	1% Pd/C 1% Pt/C		72

## 5. 重水素化ビルディングブロックへの応用

はじめに述べたように、GC-MS を用いた同位体希釈質量分析法が医薬品の代謝の研究に盛んに用いられるようになり、医薬品の重水素化体が内部標準物質として必要不可欠となっている。それに伴い有用な重水素化された原料、すなわち重水素化ビルディングブロックの需要が高まると考えられる。Figure 1, 2 または Table 2 に示した重水素化合物はほとんど市販されておらず、有用な重水素化ビルディングブロックであるが、その他にもさまざまな官能基を有する重水素化合物をこれまでに述べた方法を駆使して合成することができた。例えば重水素化できなかったハロゲン、硫黄を含有する化合物の場合は、容易に重水素化可能な前駆体から誘導し、合成することに成功した (Scheme 3)。



**Scheme 3**

## 6. おわりに

今回、重水を重水素源とする白金族触媒を用いた H-D 交換反応に関して報告した。今回は割愛させて頂いたが、アミノ酸、<sup>7)</sup>ヌクレオシド、<sup>8)</sup>カルボニル化合物、2 級アルコール類も効率良い重水素化が可能である。本法は一般性が高く、有用な重水素化ビルディングブロックを安価かつ容易に提供できる手法であると考えている。また、近い将来、光学材料として重水素化ポリマー等への応用が期待できる。最後に本研究に際し、多くのご助言、ご指導を頂きました岐阜薬科大学・佐治木教授に感謝いたします。

## 参考文献

1. T. Junk, W. J. Catalo : *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 401 (1997).
2. a) N. H. Werstiuk, T. Kadai : *Can. J. Chem.*, **52**, 2169 (1974). b) T. Junk, W. J. Catalo, J. Elguero : *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6309 (1997). c) S. R. Klei, J. T. Golden, T. D. Tilley, R. G. Bergman : *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2092 (2002). d) S. Matsubara, Y. Yokota, K. Oshima : *Chem. Lett.*, **33**, 294 (2004).
3. H. Sajiki, K. Hattori, F. Aoki, K. Yasunaga, K. Hirota : *Synlett*, 1149 (2002).
4. H. Sajiki, F. Aoki, H. Esaki, T. Maegawa, K. Hirota : *Org. Lett.*, **6**, 1485 (2004).
5. H. Sajiki, N. Ito, H. Esaki, T. Maesawa, T. Maegawa, K. Hirota : *Tetrahedron Lett.*, **46**, 6995 (2005).
6. N. Ito, T. Watahiki, T. Maesawa, T. Maegawa, H. Sajiki : *Adv. Synth. Catal.*, **348**, 1025 (2006).
7. T. Maegawa, A. Akashi, H. Esaki, F. Aoki, H. Sajiki, K. Hirota : *Synlett*, 845 (2005).
8. H. Sajiki, H. Esaki, F. Aoki, T. Maegawa, K. Hirota : *Synlett*, 1385 (2005).

## 酸化オスミウム、固定化触媒 I (Os IC-I)

### 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毒性が高く、揮発性を有するため、触媒の取り扱いが難しく、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。今回、ポリマーに酸化オス


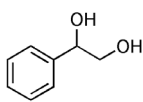
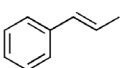
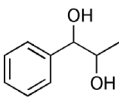
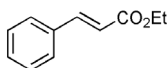
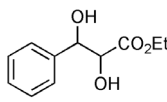

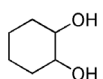
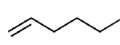
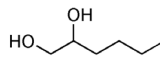
ミウムを固定化させることで酸化オスミウム(VIII)の揮発性と毒性を低減させた取り扱い容易な固定化触媒(Os IC-I)をご用意しました。固定化担体に耐溶剤性の高いポリマーを用いることにより様々な反応溶媒で使用可能になり、反応条件の設定がしやすくなりました。

### 特長

- 繰り返し使用が可能
- 揮発性を抑制することで毒性、刺激臭が低減し取り扱いが容易
- 反応物との分離が容易
- 高い耐溶剤性ため種々の反応溶媒が使用可能

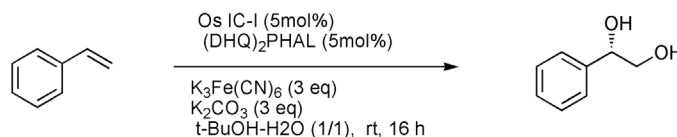
### 反応例

#### 1) オレフィン類のジヒドロキシル化

Olefin	Product	Yield (%)
		1st 84 2nd 83 3rd 83
		80
		75
		85
		82

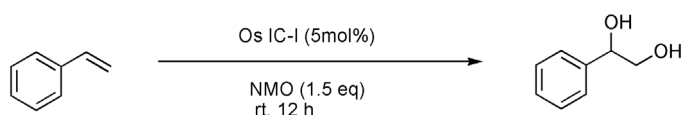
All reactions were carried out using Os IC-I (5 mol%) and NMO in H<sub>2</sub>O-acetone-CH<sub>3</sub>CN (1/1/1) at rt for 12 h.

#### 2) 不斉ジヒドロキシル化



Run	1	2	3
Yield of Product (%)	85	85	83
ee (%)	92	92	90

## 使用可能溶媒



Entry	Solv.	Yield (%)
1	water/THF (1/1)	85
2	water/CHCl <sub>3</sub> (1/1)	73
3	water/AcOEt (1/1)	81
4	water/toluene/CH <sub>3</sub> CN (1/1/1)	88
5	water/acetone (1/10)	80

- 使用する反応基質や反応条件によっては、オスmiumが溶出する場合があります。
- 反応中、摩擦によって樹脂が物理的に破損し性能が劣化する場合がありますので（特にマグネチックスターラーを使用した場合）攪拌速度を落として使用してください。
- 酸化オスmium、固定化触媒 I 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答えできるよう用途に合わせた固定化酸化オスmiumを各種取り揃えていますのでご相談下さい。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
153-02581	Osmium Oxide, Immobilized Catalyst I 略名：Os IC- I	有機合成用	5g	13,000
151-02582			25g	50,000

## Pd/PEI

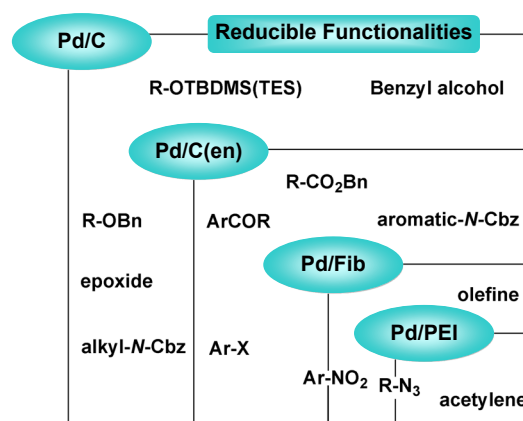
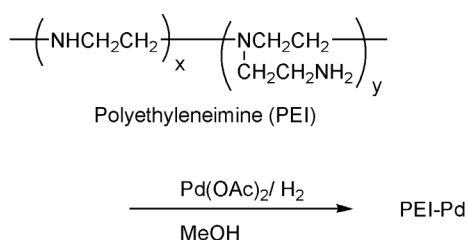
### Palladium-Polyethyleneimine

アルキンからアルケンへの選択的部分水素化は合成化学的のみならず、触媒の選択性発現の観点からも興味を持たれます。一般にアルキンからアルケンへの選択的部分水素化は、極めて難しく鉛を触媒毒として用いた Lindlar 触媒が知られておりますが鉛の毒性により環境負荷が高く、また一置換アルキンには適応できないといった欠点があります<sup>1)</sup>。これらの

問題を解決するため、窒素性塩基を多く含むポリエチレンイミンポリマーをパラジウムの強い触媒毒かつ担体として利用して調整したパラジウム-ポリエチレン触媒 (Pd/PEI) が開発されました<sup>2)</sup>。ご好評を頂いております、Pd/C(en)<sup>3)</sup>、Pd/Fib<sup>4)</sup>と使い分けることにより種々の還元性官能基変換が可能です。

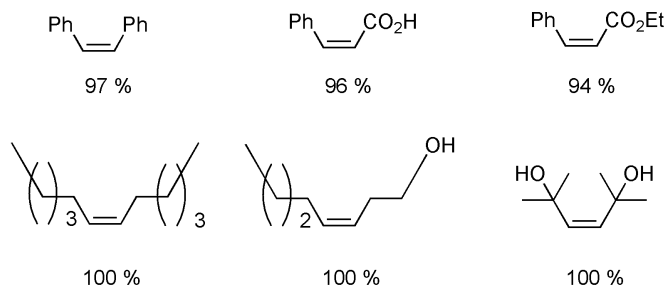
### 特長

- アルキンからアルケンへの選択的部分水素化
- 末端アルキンの部分水素化

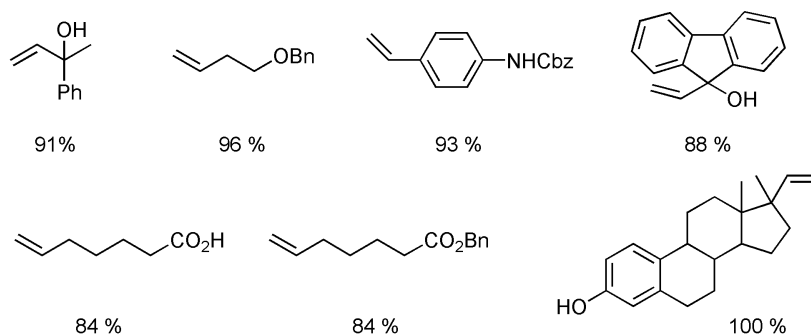


## 反応例

### 1) Partial Hydrogenation of *di*-substituted Alkynes



### 2) Partial Hydrogenation of *mono*-substituted Alkynes



## 参考文献

1. P. N. Rylander, *Hydrogenation Methods*; Academic Press: New York, 1985.
2. 231st ACS National Meeting, Atlanta, GA, United States, March 26-30, 2006 (2006), ORGN-568.
3. H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota : *J. Org. Chem.*, **63**, 7990 (1998).
4. H. Sajiki, T. Ikawa, K. Hirota : *Tetrahedron Lett.*, **44**, 8437 (2003).

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
161-22221	Palladium-Polyethyleneimine 略名 : Pd/PEI	有機合成用	1g	8,000
167-22223			5g	26,000

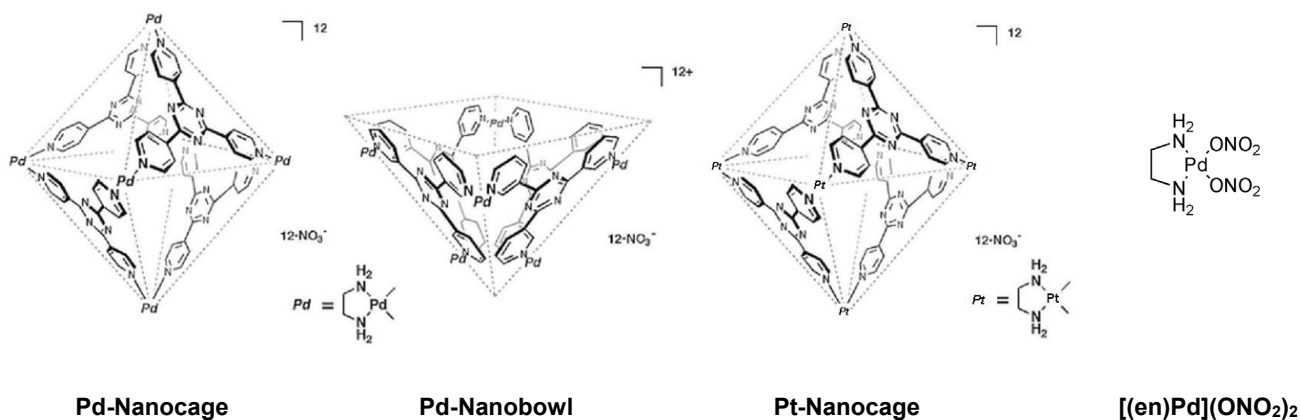
## <関連商品>

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
167-22181	Palladium-Fibroin 略名 : Pd/Fib	有機合成用	1g	4,500
163-22183			5g	14,000
163-21441	Palladium-Activated Carbon Ethylenediamine Complex (Pd 3.5~6.5%) 略名 : Pd/C(en)	有機合成用	1g	4,000
169-21443			5g	13,500
161-21442			25g	40,000
161-15273	Palladium-Activated Carbon (Pd 10%) 略名 : Pd/C	和光一級	5g	4,200
163-15272			25g	12,000
165-15271			100g	40,000

## 三次元空孔を持つ水溶性金属錯体

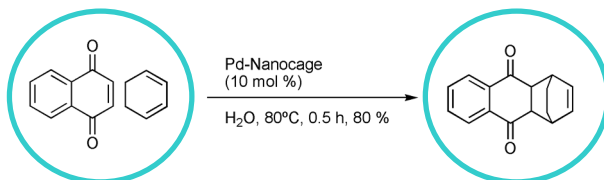
三次元的に閉じた構造を持つ化合物は骨格の内部に外界から孤立した特異な空間を有しており、このような空間に取り込まれた分子には、新規な物性や反応性が期待されます。Pd-Nanocage<sup>1)-4)</sup>、Pd-Nanobowl<sup>5), 6)</sup>及び Pt-Nanocage<sup>7)</sup>は、遷移金属への配位結合を駆動力とする自己集合によって、瞬時にかつ定量的に構築されたナノサイズの空孔を持った新し

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包接、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、Pd-Nanobowl、[(en)Pd](ONO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>に続き比較的、酸や塩基に安定な Pt-Nanocage を追加いたしました。

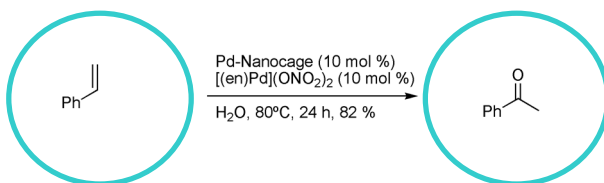


## 反応例

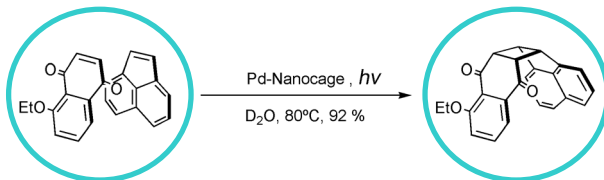
### Diels-Alder 反応



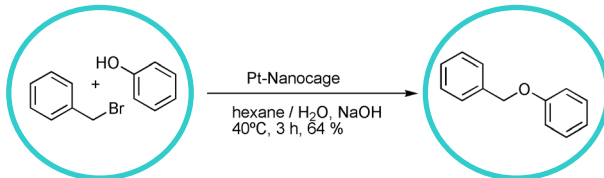
### Wacker 型酸化反応



### 異種分子間[2+2]光環化反応



### 縮合反応





## 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).
7. F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita : *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8561 (1998).

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 (II) 略名 : [(en)Pd](ONO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	有機合成用	200mg	8,000
058-07343			1g	30,000
161-21741	Platinum-Nanocage	有機合成用	100mg	12,000
167-21743			500mg	45,000

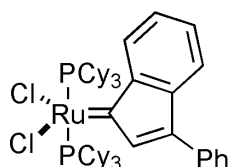
## 新規メタセシス触媒

メタセシス触媒はオレフィンのみに反応し、オレフィンの組み替えによってC-C結合を形成する効率的で有用な触媒です。医薬品、高分子、新素材などの工業的製法への応用が期待されています。

本触媒は空气中で安定であり、RCM(閉環メタセシス)反応において高い活性を示します<sup>1)</sup>。

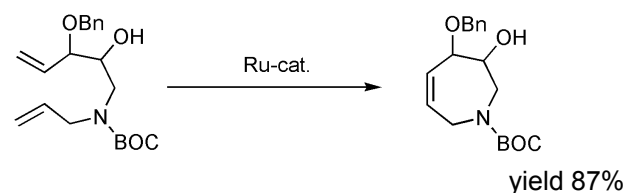
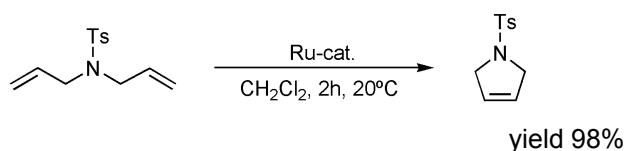
RCM 反応は非常に複雑な構造を持つ天然物の全合成において、鍵反応としてその威力を発揮します<sup>2)</sup>。

### 構造式



Cas No. 250220-36-1  
C<sub>51</sub>H<sub>76</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru = 923.07

### 反応例



コードNo.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
041-29971	Dichloro(3-phenyl-1H-inden-1-ylidene)bis-(tricyclohexylphosphine)ruthenium(IV)	有機合成用	1g	10,000
047-29973			5g	40,000

\* cooperated with Umicore

## 参考文献

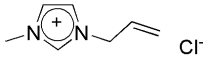
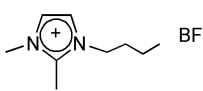

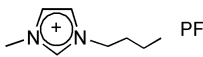
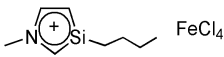
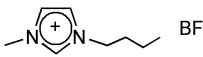
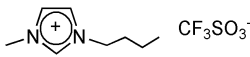
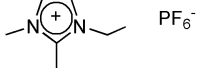
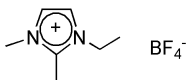
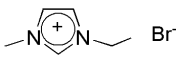
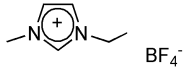
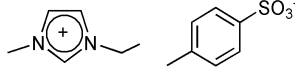
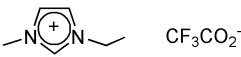
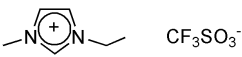
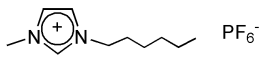
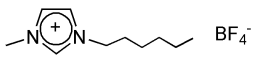
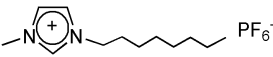
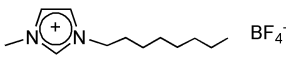
1. A. Fürstner, et al. : *Chem. Eur. J.*, **4811**, 7 (2001).
2. A. Fürstner, et al. : *Chem. Eur. J.*, **320**, 9 (2003).

## Ionic Liquid (イオン性液体)

イオン性液体は、イミダゾリウム、ピロリジニウムなどの陽イオンと、ハロゲン、トリフラートなどの陰イオンから成る塩です。不揮発性、高イオン伝導性、触媒活性を示すイオ

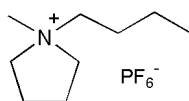
ンから構成され、抽出のための溶媒や電池用の電解質としての利用が注目されています。

### Imidazolium

<p>1-Allyl-3-methylimidazolium Chloride</p>  <p>液体 [65039-10-3] 013-20491 5g 9,000 011-20492 25g 35,000</p>	<p>1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium Tetrafluoroborate</p>  <p>液体 [402846-78-0] 329-87181 5g 7,000 327-87182 25g 25,000</p>	<p>1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride</p>  <p>mp 67°C [79917-90-1] 027-15201 5g 3,500 025-15202 25g 8,000</p>	<p>1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate</p>  <p>液体 [174501-64-5] 024-15211 5g 6,500 022-15212 25g 19,000</p>
<p>1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrachloroferrate(III)</p>  <p>液体 [359845-21-9] 327-86401 5g 7,000 325-86402 25g 21,000</p>	<p>1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate</p>  <p>液体 [174501-65-6] 027-15181 5g 5,000 025-15182 25g 15,000</p>	<p>1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate</p>  <p>液体 [174899-66-2] 024-15191 1g 5,500 020-15193 5g 19,000</p>	<p>1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphate</p>  <p>[292140-86-4] 326-87191 5g 12,000 324-87192 25g 45,000</p>
<p>1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium Tetrafluoroborate</p>  <p>mp 92°C [-] 050-07401 5g 8,500 058-07402 25g 30,000</p>	<p>1-Ethyl-3-methylimidazolium Bromide</p>  <p>mp 71°C [65039-08-9] 055-07331 5g 4,000 053-07332 25g 12,000</p>	<p>1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate</p>  <p>液体 [143314-16-3] 054-07301 5g 9,500 052-07302 25g 35,000</p>	<p>1-Ethyl-3-methylimidazolium <i>p</i>-Toluenesulfonate</p>  <p>mp 51°C [328090-25-1] 051-07311 5g 7,000 059-07312 25g 25,000</p>
<p>1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoroacetate</p>  <p>液体 [174899-65-1] 057-07411 5g 11,000 055-07412 25g 40,000</p>	<p>1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate</p>  <p>液体 [145022-44-2] 059-07111 10g 2,000</p>	<p>1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate</p>  <p>液体 [304680-35-1] 085-08191 5g 7,000 083-08192 25g 26,000</p>	<p>1-Hexyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate</p>  <p>液体 [244193-50-8] 088-08201 5g 7,500 086-08202 25g 28,000</p>
<p>1-Methyl-3-octylimidazolium Hexafluorophosphate</p>  <p>液体 [304680-36-2] 138-14761 5g 8,000 136-14762 25g 30,000</p>	<p>1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate</p>  <p>液体 [244193-52-0] 135-14771 5g 8,000 133-14772 25g 25,000</p>		

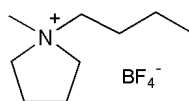
## Pyrrolidinium

1-Butyl-1-methylpyrrolidinium  
Hexafluorophosphate



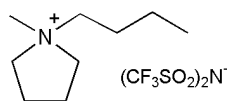
[330671-29-9]  
325-87281 5g 8,500  
323-87282 25g 32,000

1-Butyl-1-methylpyrrolidinium  
Tetrafluoroborate



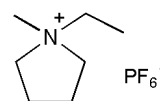
mp 150°C  
[345984-11-4]  
322-87291 5g 8,000  
320-87292 25g 30,000

1-Butyl-1-methylpyrrolidinium  
Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide



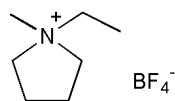
液体  
[223437-11-4]  
027-15441 5g 7,800  
025-15442 25g 28,000

1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium  
Hexafluorophosphate



[121057-90-7]  
321-87261 5g 10,000  
329-87262 25g 39,000

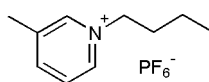
1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium  
Tetrafluoroborate



[117947-85-0]  
328-87271 5g 9,000  
326-87272 25g 35,000

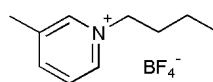
## Pyridinium

1-Butyl-3-methylpyridinium  
Hexafluorophosphate



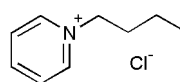
[845835-03-2]  
327-87241 5g 8,500  
325-87242 25g 32,000

1-Butyl-3-methylpyridinium  
Tetrafluoroborate



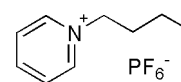
液体  
[597581-48-1]  
324-87251 5g 8,000  
322-87252 25g 30,000

1-Butylpyridinium Chloride



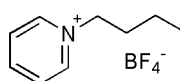
mp 132°C  
[1124-64-7]  
324-87212 25g 9,500  
322-87213 100g 30,000

1-Butylpyridinium Hexafluorophosphate



mp 75°C  
[186088-50-6]  
323-87221 5g 7,500  
321-87222 25g 27,000

1-Butylpyridinium Tetrafluoroborate



液体  
[203389-28-0]  
320-87231 5g 7,000  
328-87232 25g 25,000

情報として室温での物性(液体)もしくは融点を示しております。あくまで参考値であり、規格値ではありません。

## シングルナノ金属分散液

製造元：株式会社マイクロリアクターシステム

マイクロリアクターシステム社のシングルナノ金属分散液は、独自技術により製造された粒子径がシングルナノサイズの高純度コロイド溶液です。粒度分布が狭く均一分散されて

いるので種々の担体、基材に簡単な塗布、侵漬後、乾燥・焼付けにより、優れた触媒活性が期待できます。

### 多孔物質の薄層担持

触媒は、金属粒径が小さくなればなるほど活性が向上しますが、粒子が小さいと凝集しやすくなり、活性が低下する原因となります。そこで通常、アルミナやシリカなど表面積の大きな多孔質物質に触媒金属種を分散させ、活性低下の原因

である凝集を防止・緩和させます。

構造体の表面に薄く担体をコーティングすることにより、無駄がなくなり、触媒金属種の量を格段に少なくすることができます。

### シングルナノ金属分散液一覧表

コード No.	品名	容量	希望納入価格 (円)	備考				
				粒径	濃度	溶媒	保護剤	Na
638-08101	Pt single nanoparticle dispersion	100ml	14,000	3-5nm	10mM	水/EtOH	PVP	Free
635-08111	Au single nanoparticle dispersion	100ml	12,000	3-5nm	10mM	水/NPA	PEI	Free
632-08121	Ag single nanoparticle dispersion	100ml	10,000	3-5nm	10mM	水	PEI	Free
639-08131	Ru single nanoparticle dispersion	100ml	16,000	3-5nm	20mM	水	PVP	Free
636-08141	Rh single nanoparticle dispersion	100ml	40,000	3-5nm	20mM	水/EtOH	PVP	Free
633-08151	Pd single nanoparticle dispersion	100ml	20,000	3-5nm	10mM	水/EtOH	PVP	—
630-08161	Ir single nanoparticle dispersion	100ml	29,000	3-5nm	10mM	水/IPA	PVP	Free

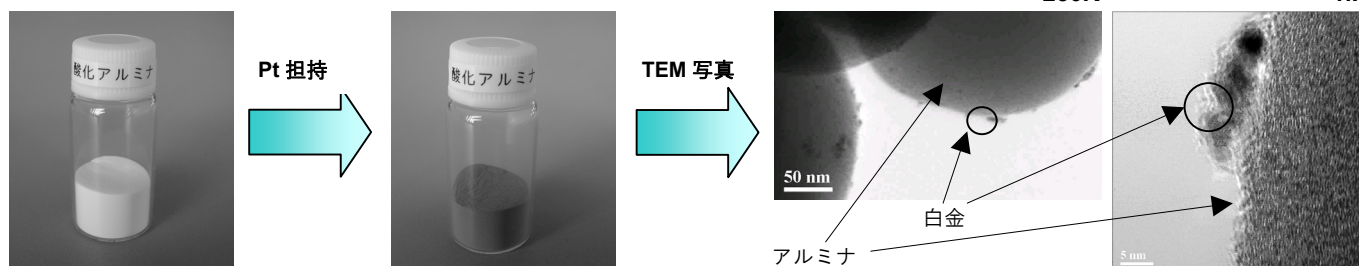
PVP : Polyvinyl pyrrolidone / PEI : Polyethylene imine

記載の価格は貴金属価格の変動によりやむを得ず変更することがありますのでご了承願います。

## 薄層コーティング受託サービス

ご要望の担体にシングルナノ金属を担持しご提供致します。

### 担持例 アルミナに白金を担持



下記のような種々の材料に担持可能です。まずはお気軽にご相談下さい。



※青字は乾燥のみの担持になります。

水中でも使用可能で、ポリスチレンベースに匹敵する高いローディング量

## NovaPEG®シリーズ固相合成用レジン

従来、固相合成用レジンのベースポリマーは、架橋ポリスチレンが一般的に用いられておりました。しかし、ポリスチレンは低極性で、水やアルコールのような極性溶媒中では膨潤が不十分なため、使用が困難でした。

その後、ポリスチレン鎖に高極性の PEG 鎖をグラフトした NovaSyn® や、アクリルアミドに PEG 鎖をグラフトした PEGA をベースポリマーとするレジンが市販されましたが、両者ともローディング量が低く、コストアップになっておりました。また、PEGA には乾燥させると粒子形状を失うという欠点もありました。

NovaPEG®シリーズは 架橋 PEG 以外の構造を含まない新しいタイプのベースポリマーを採用しています。本品はポリ

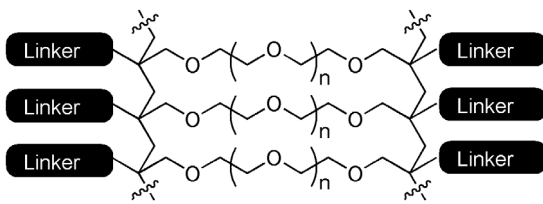
スチレンベースに匹敵する高いローディング量を示し、乾燥に対しても殆ど影響がありません。

さらに、ペプチド合成でこのシリーズのレジンを使用すると、ペプチド鎖やアプロティック溶媒との親和性が高まるため、反応効率が上がるという特長をもっております。

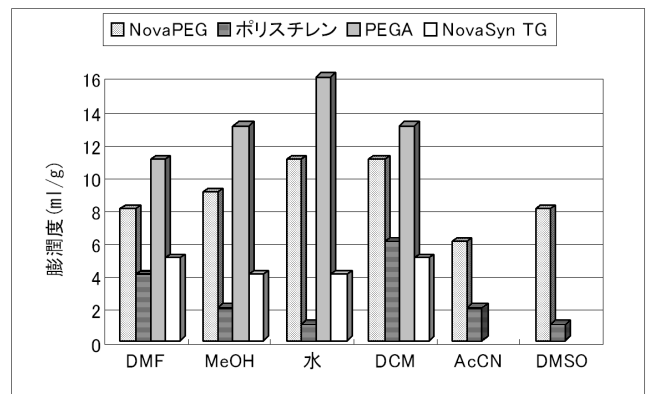
$\beta$ -amyloid (1-42) は合成困難な配列として有名ですが、本シリーズのレジンを使用すると、標準的な Fmoc 固相合成でも純度 91% の crude peptide が得られたという報告<sup>2)</sup>もあります。

Novabiochem®では、NovaPEG®をベースポリマーとして、各種のリンカーが結合したレジンを発売しております。

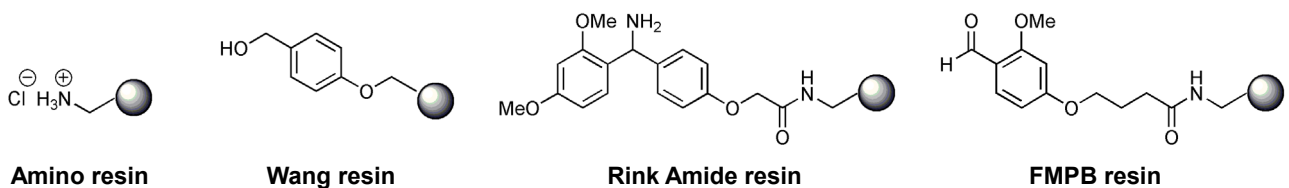
### 基本構造



### 膨潤性



### 各種リンカーの構造



### NovaPEG®シリーズ製品一覧

製品番号	製品名	粒子径	ローディング量 (mmol/g)	希望納入価格 (円)		
				1g	5g	25g
01-64-0472	NovaPEG® Amino resin	35-100mesh	0.6-1.0	11,000	44,000	176,000
01-64-0474	NovaPEG® Wang resin	35-100mesh	0.6-1.0	14,000	56,000	224,000
01-64-0473	NovaPEG® Rink Amide resin	35-100mesh	約 0.6	14,000	56,000	224,000
01-64-0477	NovaPEG® FMPB resin	35-100mesh	約 0.5	14,000	56,000	224,000

### 参考文献

- Novabiochem Letters 2/06
- F. Gracia-Martin, et al. : *J. Comb. Chem.* **8**, 213 (2006)

## 金属スクャベンジング試薬

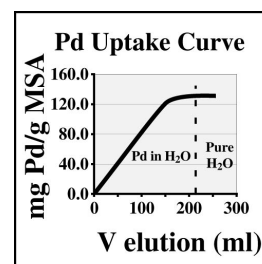
### Engelhard MSA

Engelhard 金属試薬は、アルミナ、カーボン、シリカで担持された安定な試薬です。有機層、水層中の Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Ni、Cu、Fe などの金属を除去することが出来ます。

Strem 社から研究用として小包装(10g)の製品を販売しております。

現在お使いの金属触媒系と併用されると効果的です。

水中における  
MSA-FC Si-3  
(14-4353)  
試薬の回収率



(H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> from H<sub>2</sub>O) with  
MSA 14-4353

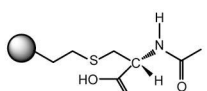
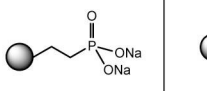
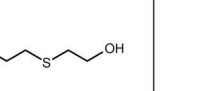
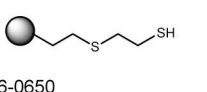
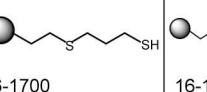
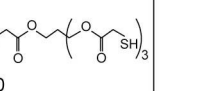

Strem Cat. No.	13-6300	06-0805	14-4351	14-4353
Engelhard No.	MSA-FC AI-1	MSA-FC C-1	MSA-FC Si-1	MSA-FC Si-3
Description	Phosphotungstic acid modified alumina	Phosphotungstic acid modified activated carbon	Ethylenediamine modified silica	Mercaptopropyl modified silica
Max metal loading capacity (wt%)	4%	5%	11%	13%
color & form	white powder	black powder	white to slightly yellow powder	white to slightly yellow powder
Stability	air stable	air stable	air stable	air stable
Suitable Reaction Mixtures				
Aqueous	Yes	No	Yes	Yes
Organic	Yes	Yes	Yes	Yes
Polar and Apolar	Yes	Yes	Yes	Yes
Slurry or fixed bed application	Yes	Yes	Yes	Yes
Temperature Stability	≤ 150°C	≤ 110°C	≤ 110°C	≤ 100°C
Comments		Presence of water and small chain alcohols may impact total uptake capacity.	Especially suitable for scavenging Pt remains and metal complexes in the presence of other ionic components	Especially suitable for scavenging Pd remains.
Typical Applications	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> from THF</li> <li>● In(COD)Cl<sub>2</sub> from EtOH</li> <li>● Ru(BINAP)Cl<sub>2</sub> from Isopropanol</li> <li>● Rh(DIPFc)(COD)BF<sub>4</sub> from EtOH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Pd-acetate with 2 equivalents of PPh<sub>3</sub> from acetone</li> <li>● Rh(DUPHOS)(COD)BF<sub>4</sub> from isopropanol</li> <li>● Reaction mixture of a hydrogenation reaction using Rh(DUPHOS)</li> <li>● Rh(PPh<sub>3</sub>)Cl from toluene</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Pd from Heck reaction mixture</li> <li>● CuCl<sub>2</sub> from e.g. EtOH, CH<sub>3</sub>CN, H<sub>2</sub>O</li> <li>● H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> from e.g. EtOH, H<sub>2</sub>O (pH-2.3)</li> <li>● Rh(COD)Cl from EtOH</li> <li>● NiCl<sub>2</sub> from H<sub>2</sub>O</li> <li>● H<sub>2</sub>PTCl<sub>3</sub> from technical EtOH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Pd from Heck reaction mixture</li> <li>● H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> from EtOH</li> <li>● H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> from H<sub>2</sub>O</li> </ul>

メーカーcode	品名	容量	希望販売価格(円)
13-6300	Metals scavenging agent, Phosphotungstic acid modified alumina (Engelhard MSA-FC AI-1)	10g	24,000
06-0805	Metals scavenging agent, Phosphotungstic acid modified activated carbon (Engelhard MSA-FC C-1)	10g	24,000
14-4351	Metals scavenging agent, Ethylenediamine modified silica (Engelhard MSA-FC Si-1)	10g	24,000
14-4353	Metals scavenging agent, Mercaptopropyl modified silica (Engelhard MSA-FC Si-3)	10g	24,000
96-6700	Engelhard Metals Scavenging Agent Kit (MSA Kit)	1kit	81,600

## Phosphonic S Metals Scavenging Kit

Phosphonic S は、金属のスクャベンジング用途に開発されたシリカゲルです。金属触媒反応後の後処理で幅広い条件で利用でき、限られた金属のみ捕獲します。

- Very high activity in different oxidation states.
- High selectivity for the metal - not the API.
- Fast kinetics.
- Broad solvent compatibility, non-swelling.
- Wide range of operating conditions.
- Mechanically and chemically stable. Thermally stable at 100°C.
- Performance validated in removal of strongly bound metals from APIs.

metals • inorganics • organometallics • catalysts • ligands • custom synthesis • cGMP facilities • nanomaterials		
 16-0200	 15-0012	 16-0220
 16-0650	 16-1700	 16-1540
 16-0210		

<b>96-6750</b>	<b>Phosphonic S Metals Scavenging Kit</b> Contains a 10g unit of each of the following	1 kit
<b>16-0200</b>	<b>2-Hydroxyethyl ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SOL)</b> white to off-white solid Silica size: 60-200 microns Pore size: 60Å Loading: 0.8 mmol/g Scavenges: Pd, Pt, Rh, Ru [examples - Pd(OAc) <sub>2</sub> , RuCl <sub>3</sub> , (Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] Cu <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Ce <sup>+4</sup>	10g 50g
<b>15-0012</b>	<b>Disodium ethyl/butyl phosphonate Silica (Phosphonic S Si-PO1)</b> white solid Silica size: 60-200 microns Pore size: 60Å Loading: 1.0 mmol/g Scavenges: Cu <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cr <sup>+3</sup> , VO <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Al <sup>+3</sup> , Ag <sup>+1</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Sr <sup>+2</sup> , Ca <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Ce <sup>+4</sup>	10g 50g

<b>16-0220</b>	<b>2-Hydroxyethyl ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SOL)</b> white solid Silica size: 60-200 microns Pore size: 60Å Loading: 1.0 mmol/g Scavenges: Pd, Pt, Rh, Ru [examples - Pd(OAc) <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , RuCl <sub>3</sub> , (Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl]	10g 50g
<b>16-0650</b>	<b>2-Mercaptoethyl ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SEM26)</b> white solid Silica size: 60-200 microns Pore size: 60Å Loading: 0.8 mmol/g Scavenges: Pd, Pt, Rh, Ru, Ni [examples - Pd(OAc) <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Pd(dba) <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , (Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl] Cu <sup>+2</sup> , Ag <sup>+1</sup> , Hg <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup>	10g 50g
<b>16-1700</b>	<b>Mercaptopropyl ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SPM36)</b> white solid Silica size: 60-200 microns Pore size: 60Å Loading: 0.8 mmol/g Scavenges: Pd, Pt, Rh, Ru, Ni [examples - Pd(OAc) <sub>2</sub> , PdCl <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Pd(dba) <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , RuCl <sub>3</sub> , (Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl] Ag <sup>+1</sup> , Hg <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup>	10g 50g
<b>16-1540</b>	<b>Pentaerythritol 2-mercaptoacetate ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SET)</b> white solid Silica size: 60-200 microns Pore size: 60Å Loading: 0.75 mmol/g Scavenges: Pd, Pt, Rh, Ru, Ni [examples - Pd(OAc) <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , (Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl, RuCl <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , Ni(OAc) <sub>2</sub> ] Ag <sup>+1</sup> , Hg <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Fe <sup>+3</sup>	10g 50g
<b>16-0210</b>	<b>Triamine ethyl sulfide amide Silica (Phosphonic S Si-STA3)</b> white solid Silica size: 60-200 microns Pore size: 60Å Loading: 0.9 mmol/g Scavenges: Pd, Pt, Rh, Ru, Ni [examples - Pd(OAc) <sub>2</sub> , PdCl <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Pd((PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> , Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Pd(dba) <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub> , (Ph <sub>3</sub> P) <sub>3</sub> RhCl, RhCl <sub>3</sub> , RuCl <sub>3</sub> , Ni(OAc) <sub>2</sub> ] UO <sub>2</sub> <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , Ag <sup>+1</sup> , Hg <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Cr <sup>+3</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , VO <sup>+2</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Cd <sup>+2</sup> , Ce <sup>+4</sup> , Fe <sup>+3</sup>	10g 50g

メーカーcode	品名	容量	希望販売価格(円)
96-6750	Phosphonic S Metals Scavenging Kit (上記7製品のセット)	1 kit	257,400
16-0200	N-Acetyl-L-cysteine ethyl Silica (Phosphonic S Si-SCYT1)	10g	52,500
15-0012	Disodium ethyl/butyl phosphonate Silica (Phosphonic S Si-PO1)	10g	52,500
16-0220	2-Hydroxyethyl ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SOL)	10g	52,500
16-0650	2-Mercaptoethyl ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SEM26)	10g	52,500
16-1700	Mercaptopropyl ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SPM36)	10g	52,500
16-1540	Pentaerythritol 2-mercaptoacetate ethyl sulfide Silica (Phosphonic S Si-SET)	10g	52,500
16-0210	Triamine ethyl sulfide amide Silica (Phosphonic S Si-STA3)	10g	52,500

## 受託合成

## 重水素化合物の受託合成

弊社は、研究用試薬のリーディングカンパニーとして、創業以来、一貫して高純度試薬の開発・製造を行っております。長年にわたって蓄積してきたこれまでの技術・ノウハウを駆使し、無機から有機試薬にわたる各種化合物の受託合成を承っております。

このたび、特色ある受託合成の一つとして重水素化合物の

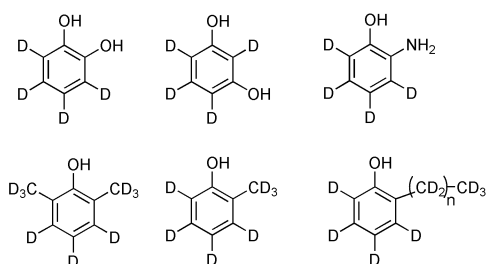
合成を新たに開始致しました。

図に示したような重水素化率の高い化合物を簡便に合成する技術を独自に開発し、これらを原料とする広範な重水素化合物を安価かつ迅速に提供しております。是非、弊社にお問い合わせ下さいませようお願い致します。

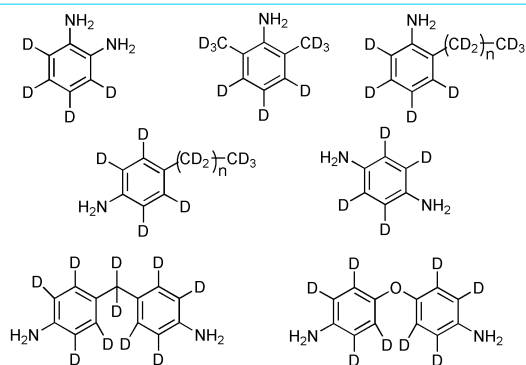
なお、記載の化合物のバルク販売も承っております。

## 重水素化ビルディングブロック（重水素化率 95%以上）

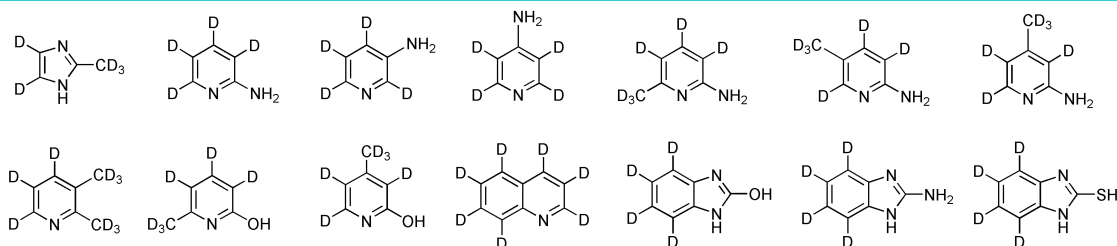
## フェノール誘導体



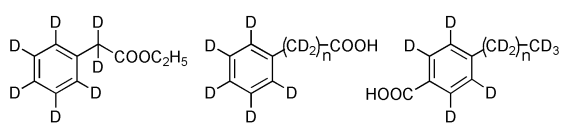
## アニリン誘導体



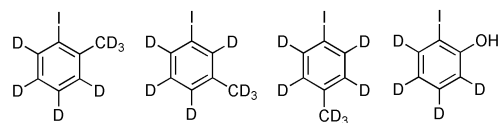
## 複素環式化合物



## カルボン酸誘導体



## ヨウ化アリアル誘導体



## お見積から納入まで



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 ☎(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 ☎(03) 3270-8571 (代表)

E-mail : [org@wako-chem.co.jp](mailto: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