

WAKO

Organic Square

No.26
December
2008

目次

特別講座

バナジン酸固定化アパタイト触媒による高効率水中炭素-炭素結合形成反応 大阪大学 太陽エネルギー化学研究センター 特任教授 金田 清臣.....	2
--	---

グリーンケミストリー

バナジン酸固定化アパタイト触媒 VAP (Calcium Vanadate Apatite).....	5
ヒドロキシアパタイト固定化金属触媒 RuHAP、RuHAP-Fe ₂ O ₃	6
アルコール酸化触媒 2-Azaadamantane- <i>N</i> -oxyl類.....	8
選択的還元触媒 Palladium Catalysts series.....	10

取扱い製品紹介

SiliaCycle社製 金属スカベンジャー SiliaBond DMT (Dimercaptotriazine).....	14
ダウ・ケミカル社製 イオン交換樹脂 ダウエックス.....	16

その他

NMR用溶媒 <i>o</i> -Dichlorobenzene- <i>d</i>	11
有機エレクトロルミネッセンス材料.....	12

お知らせ

試薬管理は何故必要か (4).....	13
---------------------	----

バナジン酸固定化アパタイト触媒による高効率水中炭素-炭素結合形成反応

大阪大学太陽エネルギー化学研究センター 特任教授 金田 清臣

はじめに

21世紀は環境の時代とよばれ、有害試薬を使用せず廃棄物を最小限に抑え、資源を有効利用する社会システムの構築が要求されている。持続可能な社会を実現する Sustainable Technology の中核をなす新しい化学技術体系として、“環境にやさしいモノづくり” Green & Sustainable Chemistry (GSC) の概念を具現化する触媒の果たす役割はますます重要となっている。新世代の固体触媒は、高度で緻密な表面設計と多様な機能集積がその設計の鍵となる。これにより、同一固体表面上での異なる活性サイトによる協奏効果や、分離・回収・再使用を含めた反応プロセスの効率化が図れるほか、これまでに無い革新的な物質変換プロセスが期待されている¹⁾。

我々は、これまで生体硬組織の主成分であるハイドロキシアパタイト(HAP), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, の特性を利用し、種々の遷移金属を固定化した高機能性固体触媒を世界に先駆け開発してきた²⁾。例えば HAP のカチオン交換能を利用して Ru を固定化した RuHAP 触媒^{2a,3a)}、および RuHAP に磁性を付与した RuHAP- Fe_2O_3 触媒^{2e,3b)}は、酸素分子を酸化剤としたアルコール類の酸化反応に対する高い活性・広範な適用性が評価され、既に和光純薬より市販されている。本稿では、HAP のリン酸(PO_4^{3-})部位をバナジン酸アニオン(VO_4^{3-})に全置換したバナジン酸固定化アパタイト(VAP)触媒(Fig. 1)による水中でのクリーンな超高効率炭素-炭素結合形成反応を紹介する⁴⁾。本触媒系は、i)温和な条件下での高い触媒活性、ii)ラージスケール合成に有効、iii)有機溶媒を用いない、iv)容易な触媒の分離・回収・再使用、という点で実用的なものである。

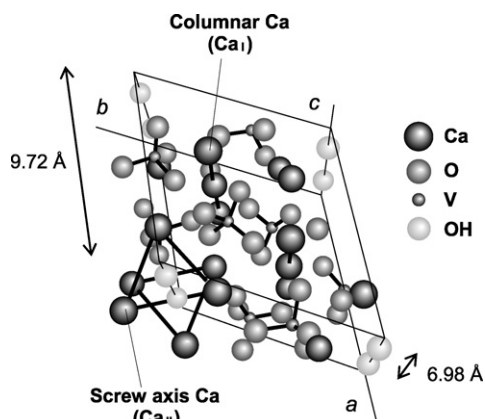


Fig.1 Crystal structure of calcium vanadate apatite, $\text{Ca}_{10}(\text{VO}_4)_6(\text{OH})_2$.

VAP 触媒の調製と構造解析

VAP 触媒は、NaOH で強アルカリ性にした水溶液中、 CaSO_4 と Na_3VO_4 との反応により生成した白色沈殿を、空气中 800°C にて 3 時間焼成することで調製した⁵⁾。元素分析の結果から、バナジウム含有量は 6.53 wt%、Ca/V 比は 1.67 となっており、BET 比表面積は 28.5 m^2/g であった。拡散反射 UV-vis(紫外可視分光)、XAFS(X 線吸収微細構造)測定より、VAP における

バナジウム種は単核 5 価のバナジン酸アニオンであった。焼成後の VAP 触媒の XRD(X 線回折)からは CaO 由来の回折が確認され、TEM(透過型電子顕微鏡)像においても CaO の薄層が生成していた。これは高温で焼成することに由来するものであると考えられるが、ソックスレー抽出器を用いる水洗によって除去可能である。以上の結果から、VAP 表面近傍では Ca 欠損型の非化学量論組成アパタイト構造, $\text{Ca}_9(\text{VO}_4)_5(\text{HVO}_4)(\text{OH})_2$; Ca/V=1.50, となっていると考えられる⁶⁾。CO₂ をプローブ分子に用いた TPD(昇温脱離スペクトル)測定の結果、水洗後の VAP 触媒は強い Brønsted 塩基性を有することが示された。これは、Ca 欠損が生じることによって形成された表面近傍の V-OH 種が Brønsted 塩基として機能していると考えられる。

水中炭素-炭素結合形成反応への応用

炭素-炭素結合の選択的な形成は、有機合成化学において重要な位置を占めるが、未だに AlCl_3 などを化学量論量近く使用することが多い。これらは、反応後の中和処理で多量の無機塩を廃棄物として生成するのみならず、多くのプロセスでは有機溶媒を用いる必要があった。プロセス全体のコスト削減だけでなく、環境負荷低減のためには、安全・容易に入手できる水を溶媒として用いることが望ましい。しかし、多くの触媒反応は無水溶媒を必要とし、少量の水でさえも触媒の被毒・分解の原因となる⁷⁾。

Table 1. Aqueous Michael Reaction in the Presence of VAP Catalyst^a

Entry	Donor	Acceptor	Time (h)	Product	Yield (%)
1 ^b		1a Z=COMe	10 min.		>99
2 ^c		1b Z=CO ₂ Me	3		92
3 ^c		1c Z=CN	3		93
4		1a	1		98
5		1a	1.5		93
6		1a	2		>99
7		1a	2		98
8		1a	0.5		>99
9		1a	0.5		>99
10 ^d		1a	0.5		94
11 ^e		1a	3		98

^a Donor (5 mmol), acceptor (5.5 mmol), VAP (50 mg), H₂O (5 mL), 30 °C. ^b VAP (25 mg). ^c 50 °C. ^d Acceptor (20mmol), without solvent, 80 °C. ^e Acceptor (10 mmol), without solvent, 80 °C.

Table 1 に示すように、VAP は水溶媒中での Michael 反応を効率良く進行させる優れた固体 Brønsted 塩基触媒として機能した。驚くべきことに VAP 触媒は、トルエンなどの有機溶媒中では全く触媒活性を示さない。水溶媒中において、ドナーとして種々のβ-ケトエステルやβ-ジケトンおよびマロン酸エステル、アクセプターにはメチルビニルケトン(**1a**)、アクリル酸メチル(**1b**)やアクリロニトリル(**1c**)が適用可能である。

本 VAP 触媒は、ラージスケールでの Michael 反応にも有効である(式 1)。例えば、200 mmol スケールの Michael 反応は、水溶媒中 40°C にて速やかに進行し、対応する付加体が高収率で得られ(単離収率: 92 %)、表面バナジウム基準の TON は 260,400 (TOF = 48 sec⁻¹)に達する。この値は、これまで我々が開発してきた HAP 固定化 La 錯体触媒(LaHAP; TON = 4,500, TOF = 500 h⁻¹)^{2i,2o}やモンモリロナイト(mont)固定化 Sc³⁺触媒(Sc³⁺-mont; TON = 1,000, TOF = 29 h⁻¹)^{9a}、mont 固定化 Cu²⁺触媒(Cu²⁺-mont; TON = 400, TOF = 28.5 h⁻¹)^{9b})と比較しても遥かに大きい。

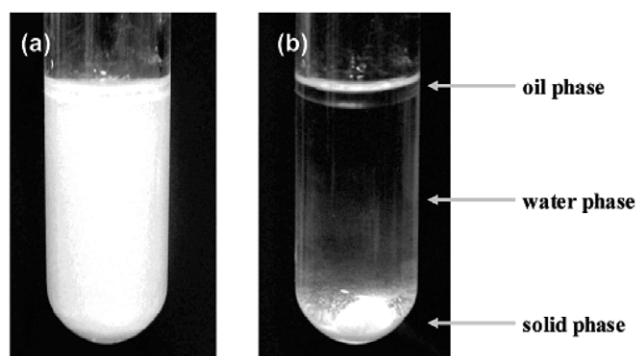


Fig. 2 Photoimages of aqueous Michael reaction: (a) reaction mixture and (b) three-phase separation by a centrifuge after the reaction.

本触媒系は Fig. 2 に示す様に有機相-水相-固体触媒の三相系で進行し、遠心分離により容易に相分離可能である。これにより固体触媒は分離回収でき、高い活性を保持したまま少なくとも 4 回の再使用が可能である。また、反応溶液中へのバナジウム種の溶出は確認されない。VAP 触媒による Michael 反応は、Brønsted 塩基サイトとして機能する表面の V-OH 種が、ドナーのα-プロトンを引き抜くことで V-diketonato 種を生成し、続いてアクセプターとのアルキル化、水和反応を経由することで触媒サイクルが形成されると考えられる。VAP の水溶媒中における特異的な触媒作用は、表面に形成される CaO 相が除去され、活性サイトである V-OH 種が表面にて機能することにより発現したものと考えられる。

VAP 触媒は、水溶媒中において Aldol 型の炭素-炭素結合形成反応にも適用できる。例えば、ベンズアルデヒドとシアノ酢酸エチル(**1d**)の Knövenagel 反応は、100 mmol スケールでも効率良く進行し、対応する付加体が 95 % の単離収率で得られる(式 2)。種々のアルデヒドを用いた場合も、対応する付加体が高収率で得られる(Table 2)。さらに、ドナーにニトロメタンを用いると、Aldol 反応-脱水-Michael 反応が逐次的に進行し、ワンポットで 1,3-ジニトロ化合物が得られる(式 3)。

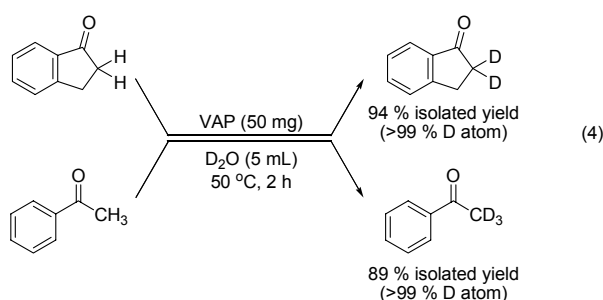
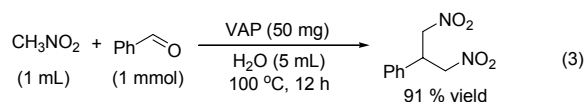
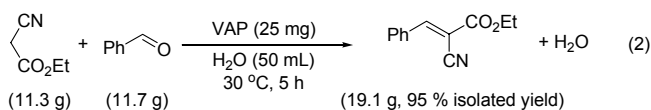
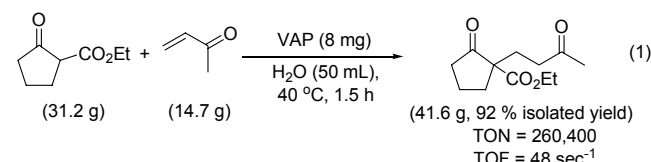
1,3-ジニトロ化合物は HIV プロテアーゼ活性に対する抑制剤など、様々な生理活性物質の前駆体となる¹⁰)。VAP 触媒の高いα-プロトン引き抜き能は、標識化合物の合成法として重要な重水素交換反応にも適用可能である。例えば、重水中にて 1-インダノン(pKa = 23.0)⁸)やアセトフェノン(pKa = 24.7)⁸)のα-プロトンは完全に重水素置換され、1-インダノン-2,2-d₂ およびアセトフェノン-2,2,2-d₃ が高収率で得られる(式 4)。このように、VAP 触媒は医薬や農薬などのファインケミカル合成用触媒として大きな期待が持てる。

Table 2. Knövenagel Condensation in Water Using VAP Catalyst^a

Entry	Donor	Acceptor	Time (h)	Product	Yield (%)
1	EtO ₂ C-CH ₂ -CN (1d)		3		98
2	1d	R = OMe R = Cl	6		96
3	1d		4		95
4	1d	n = 4 n = 6	6		91
5	1d		3		99
6	1d		3		>99
7 ^b	Ph-CH ₂ -CN	Ph-CHO	12		89
8 ^c		Ph-CHO	2		90

^a Donor (1.5 mmol), acceptor (1 mmol), water (5 mL), VAP (50 mg), 50 °C.

^b 110 °C. ^c THF (1 mL) was used as a co-solvent, 60 °C.



おわりに

水溶液中において高効率炭素-炭素結合形成反応を実現する高機能不均一系触媒として、実用的なVAP触媒を開発した。本触媒系では、高い触媒活性、広範な適用性、分離・回収の簡便さが示され、操作性、安全性、経済性を兼ね備えた環境調和型反応プロセスの実現に寄与するものと考えられる。

参考文献

1. K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Mori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, 981 (2006).
2. **RuHAP 触媒** a) K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7144 (2000). b) K. Mori, K. Yamaguchi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Chem. Commun.*, 461 (2001). c) K. Mori, M. Tano, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *New J. Chem.*, 26, 1536 (2002). d) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11460 (2003). **RuHAP-Fe₂O₃ 触媒** e) K. Mori, S. Kanai, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *Chem. Mater.*, 19, 1249 (2007). **PdHAP 触媒** f) K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 11572 (2002). g) M. Murata, T. Hara, K. Mori, M. Ooe, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Tetrahedron Lett.*, 44, 4981 (2003). h) T. Hara, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Tetrahedron Lett.*, 44, 6207 (2003). i) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 10657 (2004). j) T. Hara, K. Mori, M. Oshiba, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Green Chem.*, 6, 507 (2004). k) T. Hara, T. Kaneta, K. Mori, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Green Chem.* 9, 1246 (2007). **その他のHAP固定化金属触媒** l) K. Mori, M. Oshiba, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Tetrahedron Lett.*, 46, 4283 (2005). m) K. Mori, Y. Mitani, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Chem. Commun.*, 3331 (2005). n) K. Mori, T. Hara, M. Oshiba, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *New J. Chem.*, 29, 1174 (2005). o) K. Mori, M. Oshiba, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *New J. Chem.*, 30, 44 (2006).
3. a) 金田清臣、和光純薬時報、71、8 (2003). b) 金田清臣、*Wako Organic Square*, 21, 2 (2007).
4. T. Hara, S. Kanai, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *J. Org. Chem.*, 71, 7455 (2006).
5. I. Mayer, S. Wahnon, S. Cohen: *Mater. Res. Bull.*, 14, 1479 (1979).
6. J. C. Elliott: *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*; Elsevier: Amsterdam, 1994.
7. a) C.-J. Li, T.-H. Chan, Eds.; *Organic Reactions in Aqueous Media*; Wiley: New York, 1997. b) S. Kobayashi, K. Manabe: *Acc. Chem. Res.*, 35, 209 (2002).
8. Y. Fu, L. Liu, R.-Q. Li, R. Liu, Q.-X. Guo: *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 814 (2004).
9. a) T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 10486 (2003). b) T. Kawabata, M. Kato, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Chem. Eur. J.*, 11, 288 (2005).
10. R. Ballini, L. Barboni, D. Fiorini, G. Giarlo, A. Palmieri: *Chem. Commun.*, 2633 (2005).

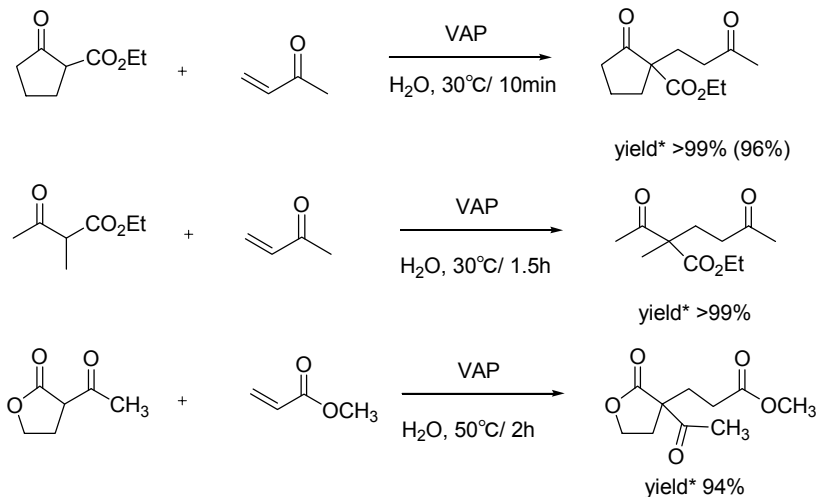


Calcium Vanadate Apatite (VAP)

水中で Michael 反応に使用できるほか、重水中でケトンと反応させると、 α 位の水素を効率よく重水素に交換できます。

■ 反応例

1) Michael 反応



* Determined by GC using an internal standard technique. Values in parentheses are isolated yields.

2) 重水素化**

Substrate	Product	Isotopic[D]:[H] ratio (%)***	
		First run	Second run
		90	100 (89)
		94	100 (86)
		79	98 (88)

** Substrate (5mmol), VAP (0.05g), D₂O (5ml), 50°C, 2h, Ar.

*** Determined by ¹H NMR. Values in parentheses are isolated yields.

コード No.	品名	略称	規格	容量	希望納入価格(円)
037-20751	Calcium Vanadate Apatite	VAP	有機合成用	1g	6,000
033-20753				5g	18,000

参考文献

1. T. Hara, S. Kanai, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *J. Org. Chem.*, **71**, 7455-7462 (2006).

ルテニウムをヒドロキシアパタイトに担持した触媒

ルテニウム(Ⅲ)ヒドロキシアパタイト

Hydroxyapatite-bound Ru Complex catalyst (RuHAP)

骨や歯などの主成分であるヒドロキシアパタイト[HAP： $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]にRuClを担持したルテニウム錯体です。酸化剤として酸素を用い、常圧で触媒的に酸化反応することができる優れた触媒です。

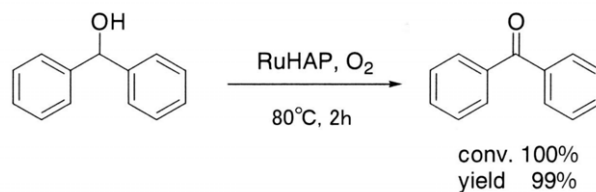
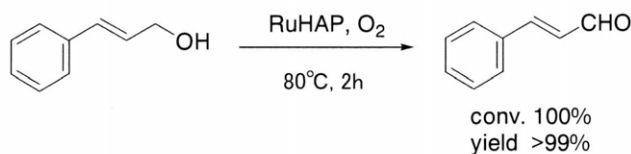
具体的には、第一級アルコール、第二級アルコールをそれぞれアルデヒド、ケトンに酸化することができ、さらに酸素

の代わりに空気を用いても高収率で反応は進行します。

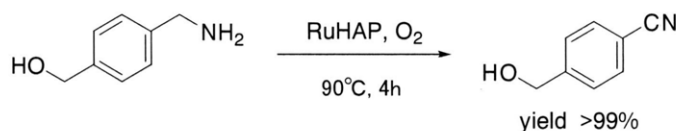
また、第一級アミン、ニトリル、シラン化合物を相応するニトリル、アミド、シラノール化合物へと高選択的に変換することができます。これは回収・再使用することが可能で、工業的レベルでの展開も期待されます。

■ 反応例

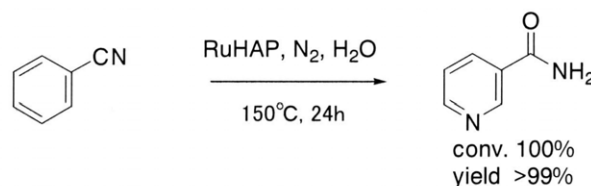
1) アルコールの酸化反応¹⁾



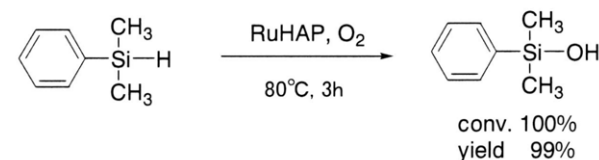
2) アミンの脱水素反応²⁾



3) ニトリルの水和反応²⁾



4) シランの酸化反応³⁾



コード No.	品名	略名	規格	容量	希望納入価格(円)
182-01851	Ruthenium(Ⅲ) Hydroxyapatite	RuHAP	有機合成用	1g	7,500
188-01853				5g	26,000

参考文献

1. K. Yamaguchi, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda : *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7144(2000).
2. K. Mori, K. Yamaguchi, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda : *Chem. Commun.* 461(2001).
3. K. Mori, M. Tano, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda : *New J. Chem.*, 1536(2002).

RuHAP-Fe₂O₃

RuHAP-Fe₂O₃

ヒドロキシアパタイト[HAP: Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]に RuCl を担持した酸化触媒である「RuHAP (ルテニウム(III)ヒドロキシアパタイト)」に、新たな機能として磁性を付与した触媒です。磁性ナノ粒子である「Fe₂O₃ (マグヘマイト)」を内包し

ており、磁石による迅速な分離・回収が可能です。またアルコール類の酸化反応でも高い触媒活性を示します。工業的な環境調和型反応プロセスの実現にご活用ください。

Fig. Illustration of RuHAP- Fe₂O₃ and recovery from the reaction mixture

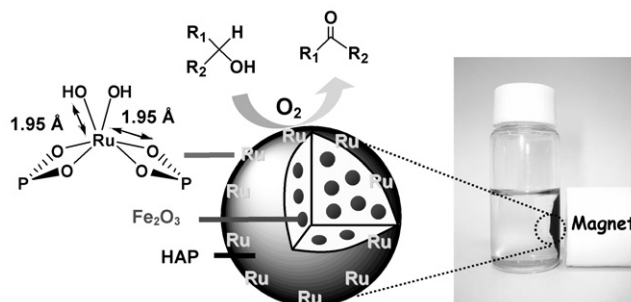


Table. Oxidation of Various Alcohols Catalyzed by RuHAP- Fe₂O₃ under 1 and 5 atm of Molecular Oxygen^a

entry	substrate	O ₂ pressure [atm]	time [h]	conv. [%]	yield [%]	TOF [h ⁻¹]
1		1	1	>99	98	196
2		5	0.5	>99	94	376
3		1	2	>99	99	99
4		5	1	>99	99	198
5		1	2	95	91	91
6		5	1	95	95	160
7		1	1	>99	98	196
8		5	0.5	>99	98	392
9		1	6	>99	>99	33
10		5	3	>99	96	64
11 ^[b]		1	2.5	91	86	34
12 ^[b]		5	1.25	>99	96	77
13 ^[c]		1	9	>99	98 ^[d]	11
14 ^[c]		5	9	>99	>99 ^[d]	11
15 ^[c]		1	12	87	83	7
16 ^[c]		5	10	92	91	9
17		1	2	>99	>99	100
18		5	1	89	81	162
19 ^[b]		1	15	89	88	6
20 ^[b]		5	15	95	95	6
21 ^[b]		1	5	>99	96	19
22 ^[b]		5	2.5	>99	98	39

^aAlcohol (1mmol), RuHAP-Fe₂O₃ (0.5mol%), toluene (5mℓ), 90 °C, O₂.
^bRuHAP-Fe₂O₃ (1mol%). ^cRuHAP-Fe₂O₃ (1mol%), α, α, α, -trifluorotoluene (5mℓ). ^d1-Dodecanoic acid was formed.

コード No.	品名	略名	規格	容量	希望納入価格(円)
187-02261	Ruthenium(III)-Hydroxyapatite Encapsulated Superparamagnetic Maghemite	RuHAP-Fe ₂ O ₃	有機合成用	500mg	16,000

参考文献

1. K.Mori, S.Kanai, T. Hara, T.Mizugaki, K.Ebitani, K.Jitsukawa, K.Kaneda : *Chem Mater.*, **19**, 1249–1256 (2007).
2. 金田清臣: *Organic Square*, **21**, 2 (2007).
3. 金田清臣: *和光純薬時報*, **71**, 8 (2003).

アルコール類の酸化反応は、医薬、農薬、電子材料など幅広い分野の有機化合物の合成に利用されています。2-Azaadamantane-*N*-oxyl (AZADO) は堅牢なアダマンタン骨格を持つニトロキシラジカル型の超高活性なアルコール酸化触媒です。

■ 超高活性

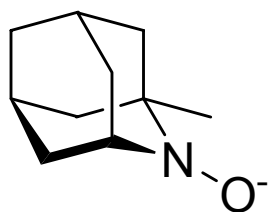
— 触媒量 : 0.01mol% (TEMPO の 20 倍以上)

■ 立体障害の大きい 2 級 OH 基の酸化が可能

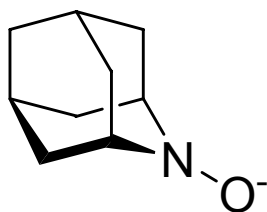
従来、酸化反応には、クロム酸、超原子価よう素試薬 (IBX 酸化、Dess-Martin 酸化)、ルテニウムなどが用いられていますが、これらは安全性・操作性の面で問題を抱えています。また、ニトロキシラジカル型の酸化触媒として TEMPO[2,2,6,6-tetramethyl 1-piperidinyloxy]が知られていますが、かさ高い 2 級アルコール類の酸化を苦手とする他、派生したオキソアンモニウムイオンが塩基性条件下では分解することが知られています。

AZADO 類は、TEMPO と比較して、極めて高い触媒活性を発揮する他、立体障害の大きいアルコールに対しても有効に作用します。加えて、アダマンタン骨格の堅牢性から強度が向上し、耐久性も期待できます。

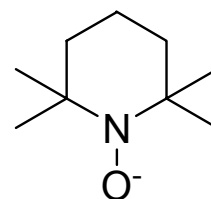
【構造式】



1-Methyl-2-azaadamantane-*N*-oxyl
(1-Me-AZADO)



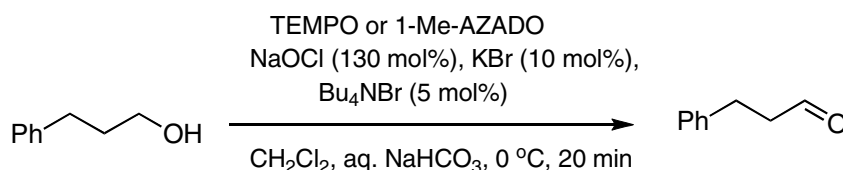
2-Azaadamantane-*N*-oxyl (AZADO)



2,2,6,6-tetramethyl 1-piperidinyloxy (TEMPO)

【反応例】

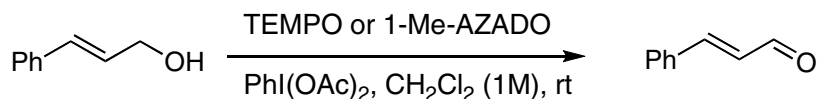
● Anelli 条件下での TEMPO と 1-Me-AZADO の触媒活性の比較



loading amount (mol%)	yield (%)	
	TEMPO	1-Me-AZADO
0.1	96	95
0.01	23	91
0.004	n.d.	88 ^a
0.001	n.d.	62 ^b

^a The run time was 30 min. ^b The run time was 60 min.

● Margarita 条件下での TEMPO と 1-Me-AZADO の触媒活性の比較



loading amount (mol%)	yield (%) / time (h)	
	TEMPO	1-Me-AZADO
10	95 / 1.5	96 / 0.1
1	42 / 6	93 / 0.7
0.1	n.d.	39 / 3

● 2級アルコールの酸化における TEMPO と 1-Me-AZADO の触媒活性の比較

entry	substrate	method	yield ^a (%)		entry	substrate	method	yield ^a (%)	
			TEMPO	1-Me-AZADO				TEMPO	1-Me-AZADO
1		A	83	94	7		A	15	93
2		A	84	99	8		A	57	87
3		A	68	97	9		A	8	99
4		A	0	94	10		A	n.d. ^c	19
5		A	16	99	11		B	12 ^b	100
6		A	5	95					

Method A: reactions were catalyzed by TEMPO or 1-Me-AZADO (1 mol%) with NaOCl (150 mol%), KBr (10 mol%), Bu₄NBr (5 mol%), aq. NaHCO₃ in CH₂Cl₂ at 0°C for 20min.

Method B: reactions were catalyzed by TEMPO or 1-Me-AZADO (1 mol%) with 1.1 equiv. of PhI(OAc)₂ in CH₂Cl₂ for 9 h at rt.

a Isolated yield. b reaction was run using 20 g of substrate. c Not determined. d Reaction was run using 3.3 equiv. of PhI(OAc)₂ for 14 h at rt. e Reaction was run using 5.1 equiv. of PhI(OAc)₂ for 30 h at rt.

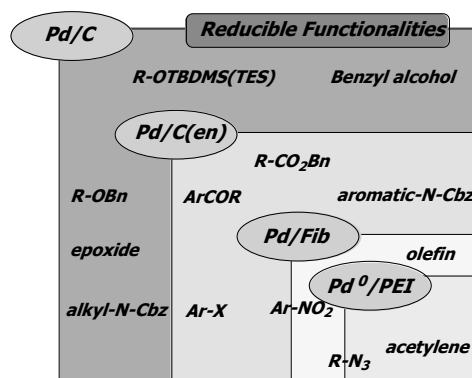
コード No.	品名	略名	規格	容量	希望納入価格(円)
132-15261	1-Methyl-2-azaadamantane-N-oxyl	1-Me-AZADO	有機合成用	100mg	8,500
138-15263				500mg	29,000
014-22001	2-Azaadamantane-N-oxyl	AZADO	有機合成用	100mg	8,000

参考文献

- Shibuya, M.; Tomizawa, M.; Suzuki, I.; Iwabuchi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8412.

【特長】

- 選択的還元が可能
- 発火性が少ない



● 用途に応じて使い分けて下さい

パラジウム炭素-エチレンジアミン複合体¹⁾

接触還元反応では不均一触媒であるパラジウム炭素(Pd/C)が、穏和な中性条件下、様々な官能基を効率よく還元することから広く用いられますがPd/Cの持つ強い還元能のために、官能基選択性や位置選択性を達成することは困難でありました。これらを解決するため、触媒毒として窒素性塩基であるエチレンジアミンをPd/Cに配位させた官能基選択的還元触媒Pd/C(en)が開発されました。この触媒は中性条件下で選択的な接触還元反応することが可能で、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、長期保存安定性を有している優れた還元触媒であり、工業レベルでの展開が期待されます。

5% Pd/c (en)

5% Pd/C (en)を用いた選択的な接触還元では保護基であるベンジルエーテル、脂肪族アミンのCbz (benzyloxycarbonyl)基、O-TBDMS (*t*-butyldimethylsilyl)基、エポキシドおよびベンジルアルコール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。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
163-21441	Palladium-Activated Carbon Ethylenediamine Complex(Pd3.5~6.5%)	有機合成用	1g	4,000
169-21443			5g	13,500
161-21442			25g	40,000

10% Pd/c (en)

10% Pd/C (en)では、1,2-エポキシドの位置選択的還元反、選択的脱アセトキシ化反応、O-TBDMS 基存在下での選択的還元反応等が可能です。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
167-23301	Palladium-Activated Carbon Ethylenediamine Complex(Pd8.5~11.5%)	有機合成用	1g	5,000
163-23303			5g	16,000

パラジウム-フィブロイン²⁾

Palladium-Fibroin(Pd/Fib)

Pd/Fib は絹のフィブロインに約2.5%のPdが担持された触媒です。これは化学選択的な接触還元反応することが可能で、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、Pd/C(en)よりさらに水素還元反応に不安定な官能基の分解を抑制することが可能です。

Pd/Fibを用いた選択的な接触還元では保護基であるベンジルエステル、芳香族系アミンのCbz (benzyloxycarbonyl)基、芳香族ハロゲン、芳香族系カルボニル基の還元を抑制しながら、オレフィン、アジド、ニトロなどの官能基を容易に還元することが可能です。

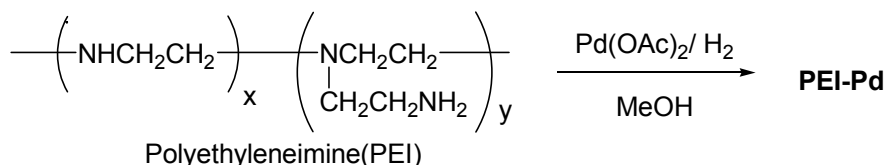
コード No.	品名	略名	規格	容量	希望納入価格 (円)
167-22181	Palladium-Fibroin	Pd/Fib	有機合成用	1g	4,500
163-22183				5g	14,000

その他

パラジウム-ポリエチレンジイミン³⁾

Palladium-Polyethyleneimine(Pd/PEI)

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。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ジ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-ポリエチレンジイミン触媒 (Pd/PEI) が開発されました。ご好評を頂いております、Pd/C(en), Pd/Fib 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。



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

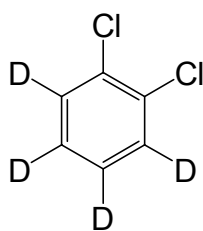
参考文献

1. H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota, *J. Org. Chem.*, **63**, 7990 (1998).
2. H. Sajiki, T. Ikawa, H. Yamada, K. Tsubouchi, K. Hirota. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 171 (2003).
3. H. Sajiki, S. Mori, T. Ohkubo, T. Ikawa, A. Kume, T. Maegawa, Y. Monguchi, *Chem. Eur. J.*, **14**, 5109 (2008).

NMR 用溶媒



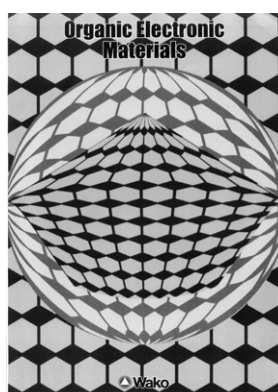
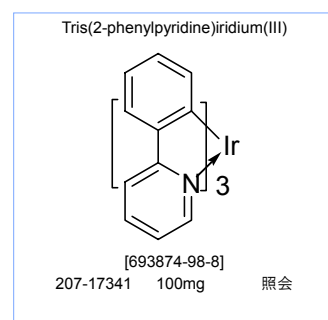
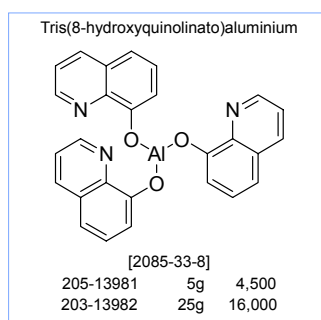
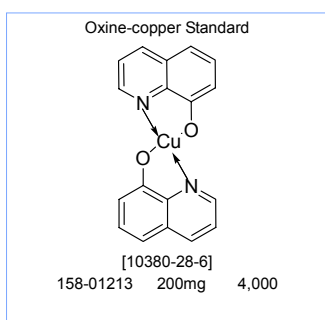
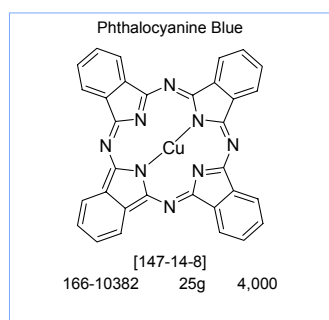
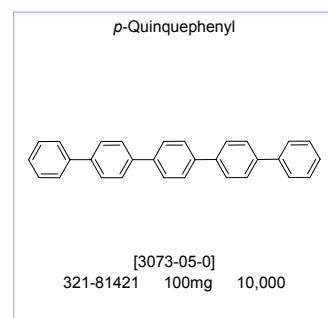
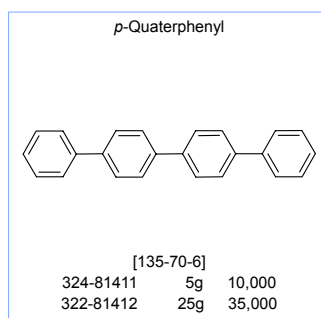
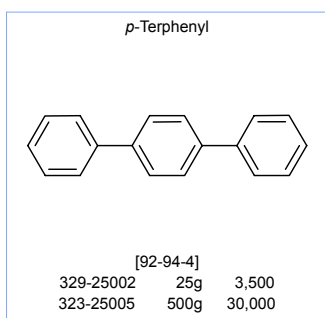
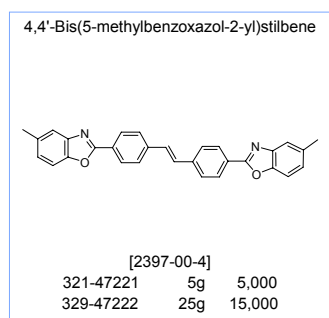
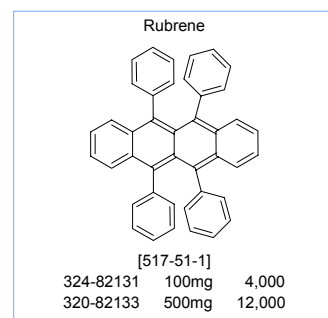
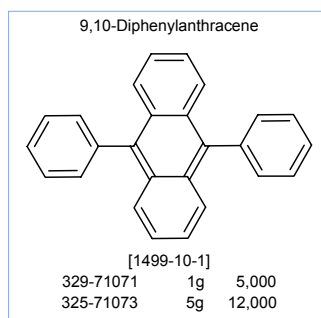
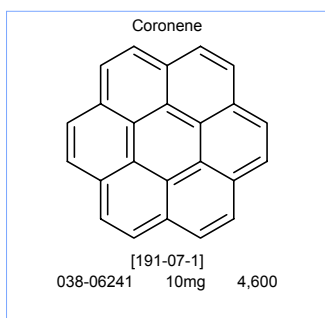
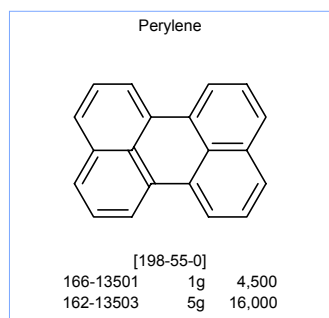
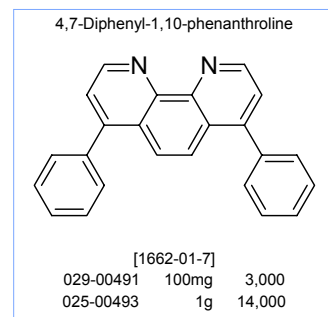
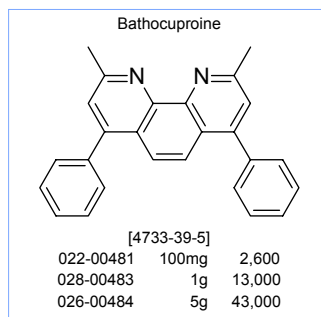
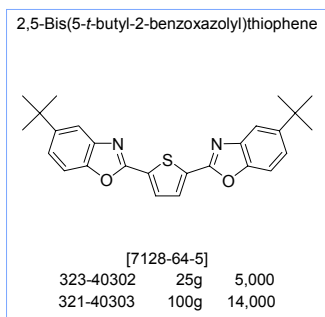
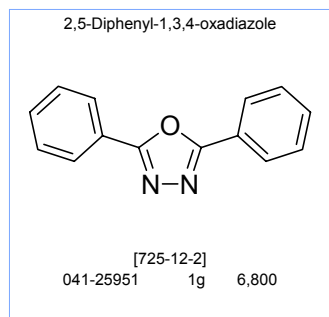
ご好評いただいております NMR 用溶媒に *o*-ジクロロベンゼン-d₄, 98% を品目追加しました。



C₆D₄Cl₂ = 151.03
 CAS No. : 2199-69-1
 重水素化率 : 98% 以上

融点 : -17°C
 沸点 : 180°C
 密度 : 1.34 g/ml

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
041-30581	<i>o</i> -Dichlorobenzene-d ₄ , 98%	NMR 用	10g	42,000



今回ご紹介した製品以外にも、多種そろえております。
「Organic Electronic Materials」パンフレットをご請求ください。

他にも下記のパンフレットがございますのでご請求ください。

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| Acetylene Derivatives | Adamantane Derivatives |
| Aromatic Bromide Compounds | Aromatic Fluoride Compounds |
| Biphenyl Compounds | Boronic Acid |
| Heterocyclic Compounds | Ionic Liquid |
| Pyridine Compounds | Thiol Compounds |
| Thiophene Derivatives | Wittig & Horner-emmons Reagents |

今回は法規制による薬品管理の必要性についての続きで労働安全衛生法を取り上げます。

労働安全衛生法

化学薬品は多少の危険有害性があっても、その有用性のため使用されることが多く、それにより産業の発展に寄与してきた。しかし業務上で薬品を取り扱っている労働者は継続してその危険有害性にさらされる可能性が高いため、法規制により労働者の安全と健康を確保し、快適な作業環境の形成を促進するため事業者に対して規制をかけている。

主な規制は、危険有害性のある物質の指定、取り扱い方法、健康診断、作業環境測定、記録の保管、表示、教育などがある。

リスクとは健康障害等をおこす確率をいい、ハザードとはその物質毎の危険有害性をいう。ハザードはもともとの化学薬品の性質であるからこれを変更させることはできないが、リスクは対策をとることにより小さくすることが可能である。

しかしリスクがあるからといって健康障害が必ずおこるわけではない。

たとえば地震がおこる確率は0ではない。数十年に一度大きな地震が起こるとされる。この場合どこまで対策を採るかはどこまでリスクを取るかの考え方になる。化学薬品のハザードをしっかりと認識し、暴露の評価をして、作業工程の中で、有効な対策をとることによりリスクを低くしていく努力が必要となる。

化学薬品が人体に影響を与え、病気を発生させるリスクは、取り扱う化学薬品の有害性の強度と暴露される量と濃度、および時間の相乗作用で表わされる。

有害性×量×濃度×時間＝健康障害のおこる度合(リスク)

有害性の強度を表した数値は経口急性毒性値や発ガン性分類値などがあるが、すべての化学薬品に共通のデータがあるわけではない。まだまだ有害性情報は少ないため、業務上化学薬品を取り扱うときは何らかの危険有害性があるものとして取り扱わなければならない。本法では製造等禁止物質、製造許可物質、特定化学物質、有機溶剤、危険有害性の表示物質および通知物質として有害性毎に区分している。同じ有用性を持った化学物質を選択する場合、より有害性の低い物質を選択する必要がある。

有害物質が人体に取り込まれる形態は蒸気、粉塵により、呼吸器、目等の粘膜、手顔等の皮膚への吸収が最も多く考えられる。固体や溶液を直接皮膚に接触させる事による皮膚へ

の吸収や、食べたり飲んだりして消化器から吸収される場合も考えられる。

室内や密閉空間においての作業の場合、有害物質が人体に取り込まれないようにするには粉塵を押さえ蒸気を発生しない様作業工程を工夫する必要がある。もし粉塵や蒸気が発生する場合は換気装置により濃度を薄め、人体に到達するまでの間に吸収してしまうことである。そのために局所排気装置や全体換気装置を使用する。(装置の形態や吸引能力などが規制されている)

最終的には保護具を使用して薬品を人体から隔離(遮断)することになるが、本来は保護具なしで作業できるように(暴露を受けないように)作業工程を設計することが望ましいことである。

エタノールを飲んだ場合は体に吸収され、肝臓で代謝されてアセトアルデヒドになるがメタノールの場合はホルムアルデヒドになる。アセトアルデヒドは人体にもともと存在するものであり人体に悪影響はないが、ホルムアルデヒドは存在しない物質なので、人体に悪影響(目、視神経に影響)を及ぼす。このように、代謝産物の有害性についても考慮する必要がある。最終的に代謝産物は尿として体外に排出されるので、これを分析することにより有害物質に暴露されているかどうかを調査する指標になる。(ベンゼンではフェノール、トルエンでは馬尿酸、キシレンではメチル馬尿酸を調べる)

薬品の管理⇒製造等禁止物質を取り扱っていないかどうか。

取り扱っている場合許可をとっているか。

労安法の規制物質(特化物、有機溶剤)であるかどうか。規制物質であれば、その取扱量の把握、健康診断の受診の有無。その記録の保存期間。教育の記録等。

環境測定が必要な品目かどうか。環境測定をおこなって管理濃度以下の作業環境となっているか。その内容は改善が必要か。記録の保存期間。局所排気装置の性能は十分か。

通知対象物質かどうか。MSDSを入手し管理、有効活用しているかどうか。

作業場に危険有害性の掲示が必要な物質かどうか。

新規化学物質であるかどうか。(試薬以外の場合には新規物質として届出が必要(年間100kg以下なら少量新規の届出が可能))

次回へつづく

取扱い製品紹介

金属スカベンジャー

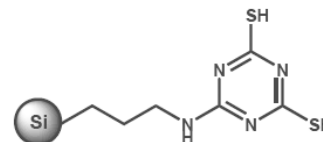
SiliaBond DMT(Dimercaptotriazine)

SILICYCLE

2,4-ジメルカプトトリアジンをシリカゲルに結合させたもので、2,4,6-トリメルカプトトリアジン(TMT:トリチオシアヌル酸)に代わる金属スカベンジャーです。

TMT は有機溶媒に溶解しにくいという問題がありました。本品は、溶解剤の問題を解決し、殆ど全ての溶媒に使用できます。

Pd、Pt、Rh、Ru、Ni など、様々な金属イオンの除去に使用できますが、特に、ルテニウム触媒の除去に有効です。



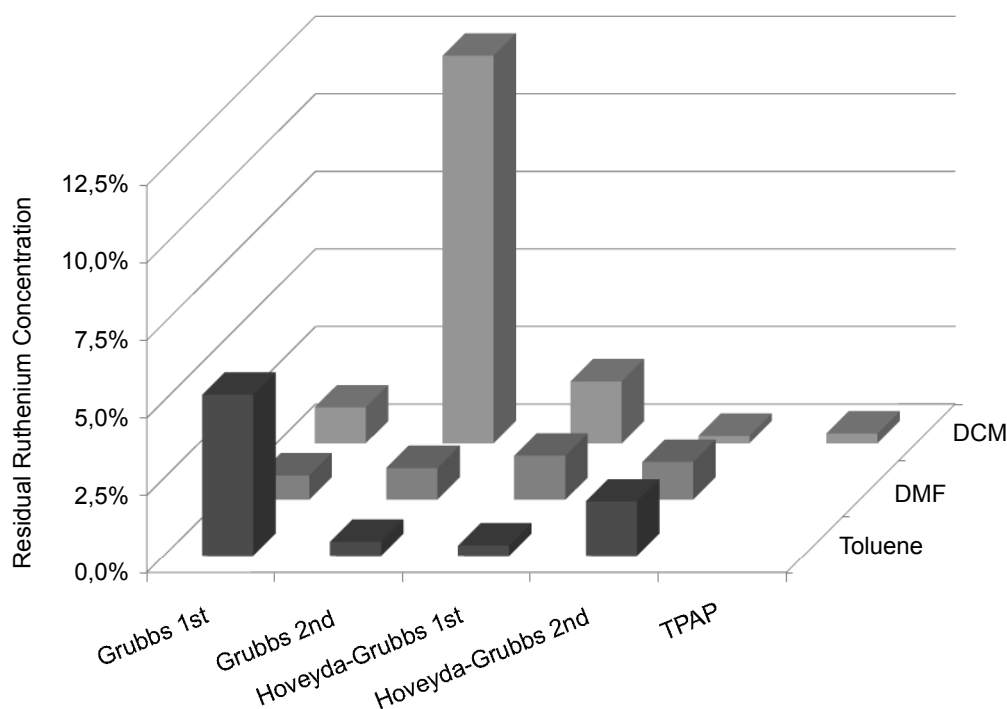
【ルテニウムを含有する触媒の除去】

SiliaBond DMT を、500ppm の各ルテニウム触媒溶液(TPAP は 385ppm)に以下の条件で反応させた場合の、ルテニウムイオンの残存濃度(ppm)。括弧内は、捕捉率。

- 反応条件 1) SiliaBond DMT4 当量、16h、22°C; 2) SiliaBond DMT4 当量、16h、80°C;
3) SiliaBond DMT8 当量、16h、22°C; 4) SiliaBond DMT8 当量、16h、80°C

溶 媒	Grubbs (第一世代)	Grubbs (第二世代)	Hoveyda-Grubbs (第一世代)	Hoveyda-Grubbs (第二世代)	TPAP*
ジクロロメタン (DCM)	条件 1: 5.8 (98.8%)	条件 3: 63 (87.3%)	条件 1: 10 (97.9%)	条件 3: 1.2 (99.8%)	条件 1: 1.6 (99.6%)
ジメチルホルムアミド (DMF)	条件 2: 3.9 (99.0%)	条件 2: 5.1 (98.7%)	条件 2: 7.1 (98.2%)	条件 2: 6.1 (98.5%)	—
トルエン	条件 4: 26 (94.8%)	条件 4: 2.3 (99.5%)	条件 4: 1.7 (99.7%)	条件 2: 8.8 (98.2%)	—

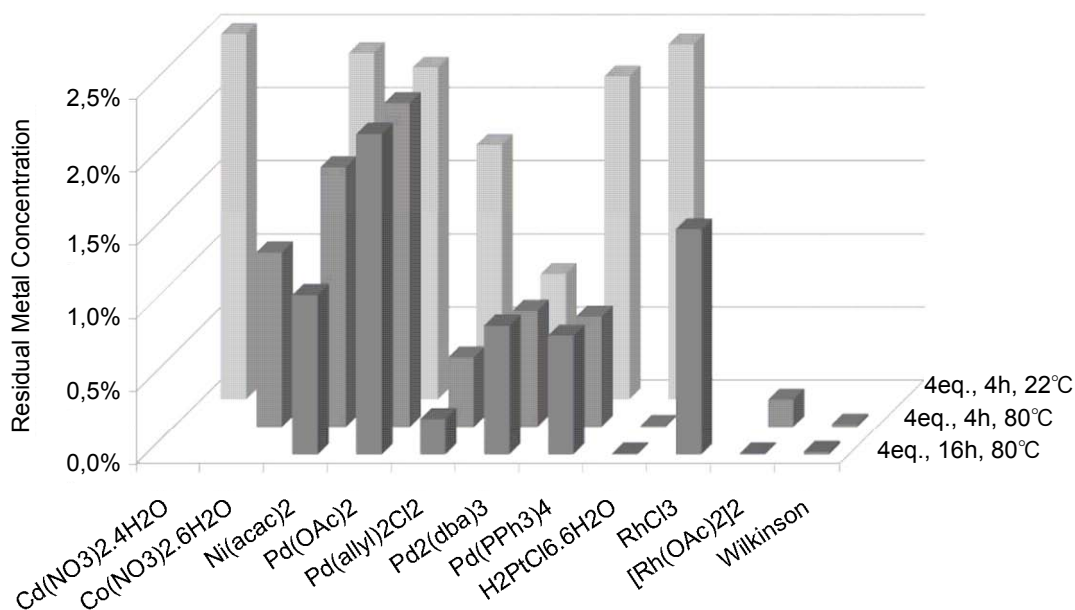
*過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウム



【その他の金属触媒の除去】

1000ppmの各金属触媒(Wilkinson触媒は500ppm)DMF溶液に、4当量のSiliaBond DMTを加えて各条件で反応させた場合の、各金属イオンの残存濃度(ppm)。括弧内は、捕捉率。

反応条件	Pd(OAc) ₂	Pd(allyl) ₂ Cl ₂	Pd ₂ (dba) ₃	Pd(PPh ₃) ₄	H ₂ PtCl ₆ ・6H ₂ O	RhCl ₃	[Rh(OAc) ₂] ₂	Wilkinson	Ni(acac) ₂
4eq., 4h, 22°C	22.7 (97.7%)	17.4 (98.3%)	8.6 (99.1%)	22.1 (97.8%)	24.3	—	—	—	23.7
4eq., 4h, 80°C	22.2 (97.8%)	4.8 (99.5%)	8.0 (99.2%)	7.6 (99.2%)	<1 (99.99%)	—	1.9 (99.8%)	<1 (99.99%)	17.8
4eq., 16h, 80°C	22.0 (97.8%)	2.5 (99.8%)	8.9 (99.1%)	8.2 (99.2%)	<1 (99.99%)	15.5	<1 (99.99%)	<1 (99.99%)	11.0



コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
—	R79030B	SiliaBond DMT (Dimercaptotriazine)	5g	15,000
515-61921			10g	20,500
—			25g	40,000
—			100g	121,000
—			500g	454,000

取扱い製品紹介

イオン交換樹脂

ダウエックス™



ダウエックス™ は、ダウ・ケミカル社が製造しているイオン交換樹脂で、水処理をはじめ、アミノ酸、糖などの化合物の精製や金属の除去など、様々な用途に使用されています。

この度、ダウエックス™ ファインメッシュシリーズの取り扱いを開始しましたのでご案内申し上げます。

	商品コード	品名	容量	希望納入価格(円)
強酸性陽イオン交換樹脂(H形)	322-97561	ダウエックス™ 50Wx2 50-100	100ml	7,000
	324-97565		500ml	19,000
	325-97551	ダウエックス™ 50Wx2 100-200	100ml	7,000
	327-97555		500ml	19,000
	329-97571	ダウエックス™ 50Wx4 100-200	100ml	7,000
	321-97575		500ml	19,000
	323-97591	ダウエックス™ 50Wx8 50-100	100ml	7,000
	325-97595		500ml	19,000
	328-97541	ダウエックス™ 50Wx8 100-200	100ml	7,000
	320-97545		500ml	19,000
	326-97581	ダウエックス™ 50Wx8 200-400	100ml	7,000
	328-97585		500ml	19,000
強塩基性I型陰イオン交換樹脂(Cl形)	323-97471	ダウエックス™ 1x2 50-100	100ml	7,000
	325-97475		500ml	19,000
	326-97461	ダウエックス™ 1x2 100-200	100ml	7,000
	328-97465		500ml	19,000
	320-97481	ダウエックス™ 1x4 20-50	100ml	7,000
	322-97485		500ml	19,000
	327-97511	ダウエックス™ 1x4 50-100	100ml	7,000
	329-97515		500ml	19,000
	320-97501	ダウエックス™ 1x4 100-200	100ml	7,000
	322-97505		500ml	19,000
	324-97521	ダウエックス™ 1x8 50-100	100ml	7,000
	326-97525		500ml	19,000
	327-97491	ダウエックス™ 1x8 100-200	100ml	7,000
	329-97495		500ml	19,000
	321-97531	ダウエックス™ 1x8 200-400	100ml	7,000
	323-97535		500ml	19,000

TM ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー又はその関連会社商標

主な物性(参考値)

陽イオン交換樹脂	架橋度(%)	メッシュサイズ	イオン形	含水率(%)	総交換容量(meq/ml)	出荷比重(g/cm ³)
DOWEX™ 50WX2	2	50-100	H ⁺	74-82	0.6	0.73
		100-200				
DOWEX™ 50WX4	4	100-200		64-72	1.1	0.76
		200-400				
DOWEX™ 50WX8	8	50-100		50-56	1.7	0.80
		100-200				
		200-400				

陰イオン交換樹脂	架橋度(%)	メッシュサイズ	イオン形	含水率(%)	総交換容量(meq/ml)	出荷比重(g/cm ³)
DOWEX™ 1X2	2	50-100	Cl ⁻	65-75	0.7	0.70
		100-200		70-80		
DOWEX™ 1X4	4	50-100		50 min.	1.0	
		100-200				
		200-400				
DOWEX™ 1X8	8	50-100		43-48	1.2	
		100-200				
		200-400				

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。
価格はすべて希望納入価格であり、消費税等が含まれておりません。

和光純薬工業株式会社

本社 ☎540-8805 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 ☎(06)6203-1788(試薬学術部)
支店 ☎103-0023 東京都中央区日本橋本町四丁目5番13号 ☎(03)3270-8243(試薬学術部)
●九州営業所 ☎(092)622-1005(代) ●横浜営業所 ☎(045)476-2061(代)
●東海営業所 ☎(052)772-0788(代) ●筑波営業所 ☎(029)858-2278(代)
●東北営業所 ☎(022)222-3072(代) ●北海道営業所 ☎(011)271-0285(代)
●中国営業所 ☎(082)285-6381(代)

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

■ご意見・お問い合わせ、本誌のDM新規登録・変更等については、

E-mail: org@wako-chem.co.jp まで

Wako Chemicals USA, Inc.

<http://www.wakousa.com>

●Head Office (Richmond, VA)

Tel: +1-804-714-1920

●Los Angeles Sales Office

Tel: +1-949-679-1700

●Boston Sales Office

Tel: +1-617-354-6772

Wako Chemicals GmbH

<http://www.wako-chemicals.de>

●European Office

Tel: +49-2131-3111-0

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

08Z07 学 01H