

Organic Square

NO.31 2010
MARCH

オーガニックスクエア

特別講座

シンコニジン修飾 Pd/C 触媒

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 杉村 高志2

グリーンケミストリー

シンコニジン修飾パラジウム-活性炭素	4
ヒドロキシアパタイト固定化銀(0)ナノ粒子 Ag(0)HAP (Hydroxyapatites supported silver(0) nanoparticles)	5
TaDiAS	6
Maruoka Catalyst	7
Chiralscreen®	8
ダイセルキラルカラム 3 μ m シリーズ	9

合成材料

ワコーケミカル新製品紹介 チオール化合物	10
重水素化ビルディングブロック (重水素化率 95%以上)	11
重水素化合物の受託合成 重水素交換サービス	11
ナノ金属分散液	12
有機 EL 材料製品紹介	14

合成関連機器

マイクロ波反応装置 μ リアクター-Ex (熱電対仕様)	
マイクロ波反応装置 μ リアクター-Ex (光ファイバー温度計仕様)	19

お知らせ

グリーンケミストリーカタログ第5版発行	13
リアルタイム化学構造式検索システム ITMolgres (4)Siyaku.com における化学構造の検索事例 株式会社 理論創薬研究所 主任研究員 高橋 哲、代表取締役 吉森 篤史	16
システムアップ応援キャンペーン	18
機器簡単見積り・簡単デモ依頼システム	20

シンコニジン修飾 Pd/C 触媒

兵庫県立大学大学院物質理学研究科 杉村 高志

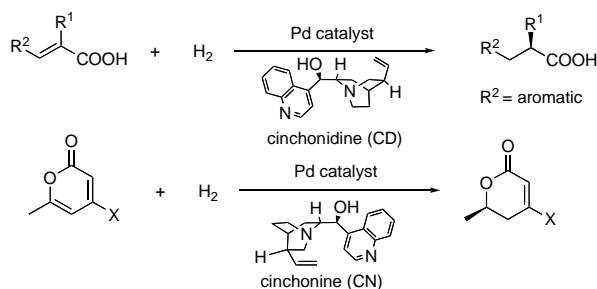
固体触媒は錯体触媒に比べて安価で取り扱いやすく、分離・再利用が容易であり、実用プロセスには有利といわれている。しかし、ファインケミカルズ合成に限ってみれば、触媒への要求は高選択性に強く偏向しており、ランニングコストや単離精製などの固体触媒の特長を生かす機会は少なくなる。それにも関わらず固体触媒が多用されるのは、生成物への金属残留の少なさなど、後処理に関する長所もあるが、錯体触媒ではできない独自の反応選択性制御が可能なることにもよる。

固体触媒はラボでの有機合成でもスケールの大小を問わず広く用いられている。たとえば水素化反応であれば、基質の溶液に触媒をひとさじ加え、水素置換後、攪拌すればよい。反応後は濾過、濃縮すれば生成物が得られる。ラボスケールの場合、触媒の再利用は考えないことが多く、濾過物は金属回収に回されるか、廃棄されることが多い。ここでは不斉水素化、すなわち光学活性物質を合成するための固体水素化触媒の基礎研究から応用に関して解説する。

1. シンコナ修飾パラジウムの歴史¹⁾

固体触媒反応の特徴の多くは基質の触媒反応点への分散性と表面への吸着性に起因し、それぞれ反応選択性を制御する因子となり得る。キラル修飾触媒はこのような固体触媒の特徴を生かした不斉触媒であり、これまでにいくつかの水素化触媒が開発されてきた。酒石酸修飾ニッケルやシンコナ修飾白金が代表的な例でありケトンの不斉水素化に有効である²⁾。オレフィンの不斉水素化は歴史的にはより古いが、1994年に新田がシンコニジンで修飾した Pd/TiO₂ を用いる反応を報告³⁾してから急速に進歩し、現在に至っている。シンコニジン修飾 Pd/TiO₂ は優秀な触媒であり、フェニル桂皮酸 (phenylcinnamic acid, PCA) の水素化で 72% の不斉収率を与える。また、シンコニジンで修飾した Pd/TiO₂ を用いて α ピロン誘導体から 94% 不斉収率が得られるとの報告もある⁴⁾。

Figure 1. Enantioselective hydrogenation with cincona-Pd



新田触媒の問題点の1つは調製法の煩雑性にある。特定のルチル型の TiO₂ に沈降法によりパラジウムを担持固定化し、焼成を行う。得られた触媒前駆体の還元は水素流通下で 200 度に加熱し、そのまま外に取り出すことなく使用しなければならない。通常の有機化学者にはこのような操作は困難であり、また再現性の良い実験を行うには熟練が必要である。さらに新田触媒と同じものが得られる保証はない。

このような固体触媒科学独特の手作り感、均一溶液系の反応に慣れた有機合成化学者にはとうてい受け入れられず、したがって合成に利用されることもない。そこでシンコニジ

ン修飾パラジウム触媒の調製法を一般化し、利便性を高める必要があると考えた。そこでまず、市販のパラジウム触媒を利用することを試みた。

2. 市販パラジウム触媒の改質

市販の触媒にはメーカー不詳の触媒とメーカーのロット番号の明示された触媒の2種類がある。一般に後者の方が品質が安定しており、ロット間の差は少ない。我々の初期の研究において入手可能な触媒を種々試してみたが、いずれも Pd/TiO₂ を凌駕することはできず低い不斉収率が得られた。しかし、パラジウム炭素 (Pd/C) を用いた場合、修飾前に反応溶液中、水素気流下で 80 度に加熱すると選択性が飛躍的に向上することを見いだした⁵⁾。表1には PCA の水素化結果を示す。5~7 番目の触媒はディーラーだけでメーカー名や製造時期は不詳である。不斉収率の最高値は 82% に達しており、Pd/TiO₂ を用いた従来値を 10% 上回ることができた。

Table 1. The 80 °C-pretreatment effect on the ee value (%) and initial reaction rate (mmol g⁻¹ h⁻¹, in parentheses) for the hydrogenation of PCA

No.	Catalyst	As obtained	Pretreated
1	Chemcat Wet 5%STD	46 (44)	82 (102)
2	Chemcat Wet 1%STD	39 (23)	63 (28)
3	Chemcat Wet 5%AER	59 (78)	81 (102)
4	Chemcat Dry 5%STD	60 (33)	80 (45)
5	Aldrich Wet 10%	53 (60)	76 (90)
6	Kishida Dry 5%	49 (12)	72 (23)
7	Nakarai Dry 10%	40 (4)	57 (8)
8	5%Pd/TiO ₂	72 (26)	72 (26)
9	5% Pd/Al ₂ O ₃	34 (12)	39 (8)

80 度の前処理は XAFS や TEM の観測結果から Pd 粒子自体が変化しているのではなく、担体、あるいはそれ以外の環境因子が変化していることが示唆された。対照実験からはギ酸、ホルマリン、塩酸、硝酸などの可能な残留物に起因しないことが示唆された反面、特定の炭素部位に残った水は有機分子の分散性に影響し、選択性を支配する因子の一つとなっていることが分かった⁶⁾。

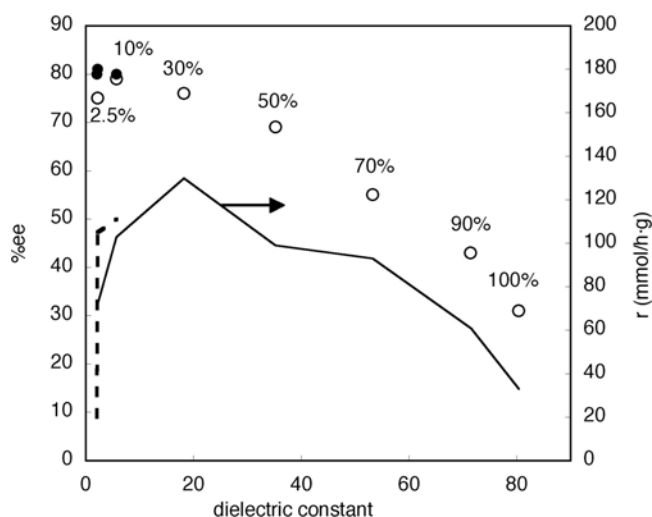
3. 触媒の適用範囲⁷⁾

Pd/C と Pd/TiO₂ あるいは Pd/Al₂O₃ を比較すると、反応条件に対する選択性の変化の傾向が同じであり、触媒間で立体区別機構は同じと考えてよい。そこで Pd/C を用いて基質構造と選択性の関係について検討を行った。図2に示すように、フェニル桂皮酸の α フェニル基の電子効果は小さく、適度の嵩高さがあれば脂肪族基でもよいことが判った。一方、 β フェニル基の電子効果は大きく、電子供与性基が有利であり、最高 92% の不斉収率を与える。最近、 α フェニルのオルト位にフッ素を導入すると選択性が向上するという報告もある⁸⁾。脂肪族基質は立体選択性が逆であり、立体区別機構が別と思われる。反応には水素加圧が有効であり、報告上の最高値は Pd/Al₂O₃ を用いた 58% である。最近、Pd/C を用いる反応を開始したが選択性はこれよりも高い。

4. 水中での不斉水素化反応⁹⁾

パラジウム炭素を用いる反応でよく起きる失敗は有機溶剤と触媒が触れた際に起こる発火であり、触媒がダメになるだけではなく、有機溶剤に引火し事故につながることもある。このような問題点をなくすには反応に水を用いるのがよい。発熱も少なく（元々水は触媒に含まれているため）、引火の心配もない。基質のカルボン酸はもともとアミン塩として用いていることから基質の水への溶解性には問題ないが、非常に強い極性から予想されるとおり分子認識があまくなりエナンチオ選択性が低くなる。図3に水-ジオキサン混合物を溶媒に用いて求めた分極率(ϵ_0)と不斉収率の関係を示す。この反応の選択性は極性変化に対する依存性が比較的小さい方だが、水中では半分以下の31%になる。

Figure 3. Ee and hydrogenation rate vs polarity. Open circle indicates the ee with ethanalamine salt of PCA and closed circle indicates that with the benzylamine salt. The numbers in the figure indicate water content in dioxane.



低い立体選択性を改善するアイデアとして、水中の有機物を活性炭（すなわち Pd/C の担体）に吸着できれば、Pd 近傍

は脂溶性、すなわち低極性になると考えた。実際ごく少量のトルエンを触媒に添加 (admix) した後、水中で用いると、有機溶媒中と同程度の選択性が得られることが判った。原料や生成物のアミン塩は水層に溶けるのに対し、シンコニジンと触媒はトルエンの液滴に留まる。この現象は触媒の再利用上非常に有利であり、水層を取り出し、新たに基質の塩の水溶液を加えるだけで触媒を繰り返し利用することができる。表2には PCA とその誘導体、4,4'-dimethoxyphenylcinnamic acid (DMPCA) の結果を示した¹⁰⁾。

Table 2. Solvent and admix effects on product ee and initial hydrogenation rate (in parenthesis, $\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) with PCA and DMPCA

Substrate	Solvent			admix catalyst in water
	wet dioxane	toluene	water	
PCA	83 (72)	84 (14)	31 (33)	85 (21)
DMPCA	92 (43)	88 (36)	49 (14)	89 (21)

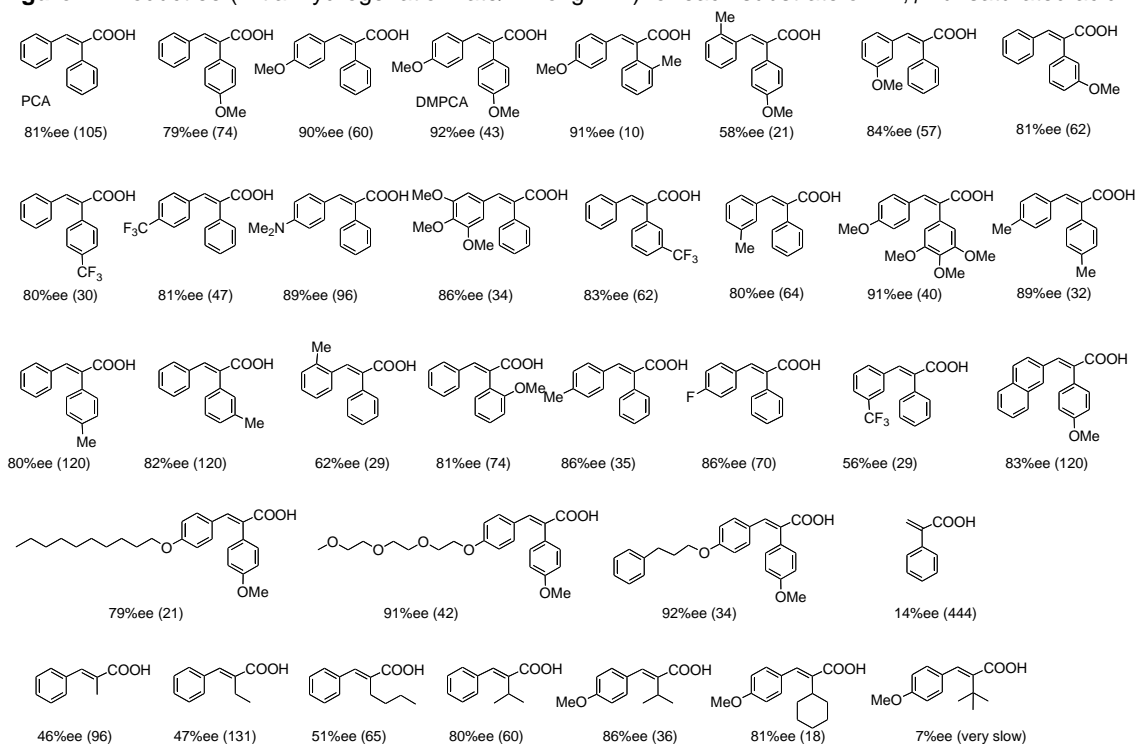
5. アミン不使用条件下での水素化

ベンジルアミン（またはエタノールアミン）の 0.6–1.0 等量の添加は、選択性の向上に必須といわれてきた。しかし、反応機構上はアミン添加は生成物の脱離を促進するとされており、直接的に基質のエナンチオ区別に影響しないはずである。そこで種々条件を検討した結果、反応溶媒にトルエンを用いた場合、アミンを添加しなくてもほぼ同じ不斉収率が得られることが判った（表3）。基質および生成物のプロトン解離定数が小さいことが主因と考えている。

Table 3. Solvent and benzylamine addition effect on product ee and initial hydrogenation rate (in parenthesis, $\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) with PCA and DMPCA

Substrate	wet dioxane		toluene	
	with BA	without BA	with BA	without BA
PCA	83 (72)	57 (12)	78 (36)	75 (72)
DMPCA	92 (43)	67 (3)	88 (36)	84 (12)

Figure 2. Product ee (initial hydrogenation rate/ $\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) for each substrate of α, β -unsaturated acid



6. 修飾触媒の安定性、保存性、市販化⁶⁾

シンコニジン修飾 Pd/C を用いる水素化反応のTON（反応したモル数/触媒モル数）を限界以上に上げた場合、反応速度の増加を伴う立体選択性の低下が起こる。これはシンコニジンの触媒表面へのアンカー部分であるキノリン環の水素化速度が室温でもそこそこ速いことに起因する。修飾触媒を保存する場合には残留水素による分解の他、空気中ではシンコニジンの酸化も考慮する必要がある。しかし、パラジウムあるいは担体炭素にもなんらかの変化があるようであり、劣化した修飾触媒はシンコニジン新たに添加しても戻らない場合が多い。そこで安定化剤を種々検討した結果、1,2,4-ブタントリオールを添加して保存するのが適切であることが判った。

修飾済み触媒の市販化に当たって、担体、Pd 担持量、修飾法などをさらに改良し、保存時の経時変化のほとんどない修飾触媒を得た。以下に示す手法に従って反応を行えばPCAからは75%、DMPCAからは80%、チグリン酸からは38%（50気圧）の不斉収率が得られる。今のところ適用範囲がβ置換不飽和カルボン酸に限られているが、固体触媒の調製や選定から解放され、簡単にテストできる触媒として推奨したい。メーカーによると比較的安価に提供できるとのことである。

7. 修飾済み Pd/C の使い方

シンコニジンで修飾済みのPd/C (CD-modified Pd/C)の使い方は以下の通りである。基質 1 ミリモルに対し 50~100 ミリグラムの触媒を用意する。反応容器は常圧水素化装置の他、通常のフラスコでもかまわないがサンプルの導入口があるほうが望ましい。反応容器に触媒、回転子、反応溶媒（基質や生成物の溶解性の良い物、含水ジオキサンや含水 DMF など）を入れ、水素に脱気置換する。攪拌（1000 rpm 以上が望ましい）しながら 10 分間、80 度に加熱し、速やかに室温に冷却する。基質と当量のベンジルアミンを順次容器に加える。この際、あらかじめ塩を形成してもよい。反応の終点は水素消費量から判断するか、TLC などを用いて決定する。塩酸等で中和、濾過、乾燥、濃縮すると定量的に光学活性生成物が得られる。

おわりに

固体触媒の性質は調整時の細かな違いにより大きく変化

し、表面反応機構の不透明さも相まって、まさにブラックボックスである。今回の研究ではそのブラックボックス部の調製を事前に済ましてある有機化学者にも使いやすい触媒を開発することに成功した。立体選択性は今一步改善のほしいところであるが、生成物の高い結晶性を加味すれば簡便な光学活性物質合成法として推奨できる。

謝辞

研究を遂行するに当たり新田百合子、室井高城、岡本康昭の各先生方から多くのご助言を受けた。また、修飾触媒の市販化に当たっては和光純薬工業(株)佐野淳典、大野桂二の両氏にご尽力いただいた。また、本文を執筆するに当たって和光純薬工業(株)岩本規広氏にお世話になった。ここに感謝の意を表する。

参考文献

1. Y. Nitta: *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **64**, 827-835 (2006).
2. E. Klabunovskii, G. V. Smith, A. Zsigmond: *Heterogeneous Enantioselective Hydrogenation* (Springer, Dordrecht, 2006)., T. Mallat, E. Orglmeister, A. Baiker: *Chemical Review*, **107**, 4863-4890 (2007)., T. Sugimura, in: *Handbook of Asymmetric Heterogeneous Catalysis*, eds. K. Ding, Y. Uozumi (Wiley-VCH, Verlagsgesellschaft, 2008).
3. Y. Nitta, Y. Ueda, T. Imanaka: *Chem. Lett.*, 1095-1096 (1994).
4. W.-R. Huck, T. Mallat, A. Baiker: *New. J. Chem.*, **26**, 6-8 (2002).
5. Y. Nitta, J. Watanabe, T. Okuyama, T. Sugimura: *J. Catal.*, **236**, 164-167 (2005).
6. T. Y. Kim, T. Uchida, H. Ogawa, Y. Nitta, T. Okuyama, T. Sugimura, S. Hirayama, T. Honma, M. Sugiura, T. Kubota, Y. Okamoto: *Topics. Catal.*, **53**, 116-122 (2010).
7. T. Sugimura, T. Uchida, J. Watanabe, T. Kubota, Y. Okamoto, T. Misaki, T. Okuyama: *J. Catal.*, **262**, 57-64 (2009).
8. G. Szöllösi, B. Hermán, K. Felföldi, F. Fülöp, M. Bartók: *Adv. Synth. Catal.*, **350**, 2804-2814 (2008).
9. T. Y. Kim, M. Yokota, T. Uchida, T. Sugimura: *Catal. Lett.*, **131**, 279-284 (2009).
10. T. Sugimura, T. Y. Kim: *Catal. Lett.*, **130**, 564-567 (2009).

グリーンケミストリー

不斉水素化触媒

シンコニジン修飾パラジウム-活性炭素



本品はパラジウム-活性炭素 (Pd/C) にシンコニジン修飾した不斉固定触媒です。不斉水素化反応において、良好な収率が得られ、光学活性物質の合成に有用です。

コード No.	品名	略名	規格	容量	希望納入価格(円)
031-21371	Cinchonidine-modified Palladium-Activated Carbon	CD-modified Pd/C	有機合成用	200mg	照会
037-21373				1g	照会

(K.IW.)

ヒドロキシアパタイト固定化銀(0)ナノ粒子 Ag(0) HAP (Hydroxyapatites supported silver(0) nanoparticles)

ヒドロキシアパタイト(HAP)の特性を利用して銀ナノ粒子を固定化した触媒です。中性条件下、水中でのニトリルからアミドへの水和反応が可能です。

Ag(0) HAP 触媒は水溶液中ベンズニトリル類を水和し、対応するベンズアミド誘導体へ高選択的に変換します。また、一般に反応が困難なヘテロ環を有するニトリルに対して極めて高い活性を示します。

表 1. Ag(0) HAP 触媒による水中でのニトリルの水和反応^[a]

$$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Ag(0) HAP}} \text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$$

Entry	Nitrile	Amide	T [°C]	t [h]	Yield [%] ^[b]	
1			140	3	99 (94)	
2			o	180	6	99 (94)
3			m	160	2	99 (94)
4			p	140	2	99 (96)
5			140	2	99 (95)	
6			140	1	99 (95)	
7			140	1	99 (97)	
8			160	2	97 (92)	
9			o	180	6	47
10			m	160	2	99 (96)
11			p	160	2	96 (92)
12			140	6	98 (93)	
13			180	6	84 (79)	

表 2. Ag(0) HAP 触媒によるヘテロ環ニトリルの水和反応^[a]

$$\text{X}-\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Ag(0) HAP}} \text{X}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$$

X = N, O, S

Entry	Nitrile	Amide	t [min]	Yield [%] ^[b]
1			15	99 (94)
2			30	95 (93)
3			20	98 (94)
4			60	95 (91)
5			10	99 (95)
6			30	99 (95)
7			20	98 (96)
8			10	99 (96)
9 ^[c]			2880	94
10 ^[d]			2880	99 (97)
11 ^[e]			10	99
12 ^[f]			10	99
13 ^[g]			10	99
14 ^[h]			10	99

[a] Reaction conditions: nitrile (1 mmol), Ag(0) HAP (0.1 g, Ag : 0.03 mmol), water (3 mL), 140°C.

[b] The values in parenthesis are isolated yields.

[a] Reaction conditions: nitrile (1 mmol), Ag(0) HAP (0.1 g, Ag: 0.03 mmol), water (3 mL), 140°C. [b] The values in parenthesis are isolated yields. [c] Nitrile (0.5 mmol), 40°C. [d] Nitrile (100 mmol), Ag(0) HAP (0.03 g, Ag: 0.009 mmol), water (35 mL). [e] 1st reuse. [f] 2nd reuse. [g] 3rd reuse. [h] 4th reuse.

参考文献

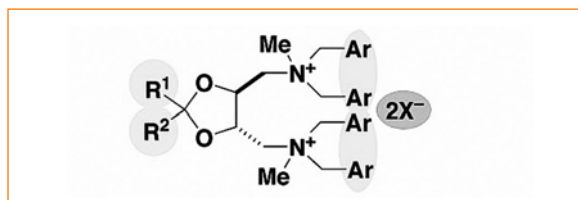
1. K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, K. Mori: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 981 (2006).
2. a) C.-J. Li, T.-H. Chan, Eds.: *Organic Reactions in Aqueous Media*; Wiley: New York, 1997.
b) S. Kobayashi, K. Manabe: *Acc. Chem. Res.*, **35**, 209 (2002).
3. a) T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *Chem. Commun.*, 5302 (2009).
b) T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7938 (2008).
c) T. Hara, S. Kanai, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *J. Org. Chem.*, **71**, 7455 (2006).
d) K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11460 (2003).
4. a) T. Mitsudome, K. Nose, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3288 (2007).
b) T. Kawabata, M. Kato, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *Chem. Eur. J.*, **11**, 288 (2005).
c) T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 10486 (2003).
5. a) T. Mitsudome, A. Noujima, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 1890 (2009).
b) K. Ebitani, K. Motokura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda: *J. Org. Chem.*, **71**, 5440 (2006).
6. T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Mori, S. Arita, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda: *Chem. Commun.*, 3258 (2009).

(T.Y.)

柴崎らにより開発された、分子内に二つの4級アンモニウム塩を配置した不斉相間移動触媒です。

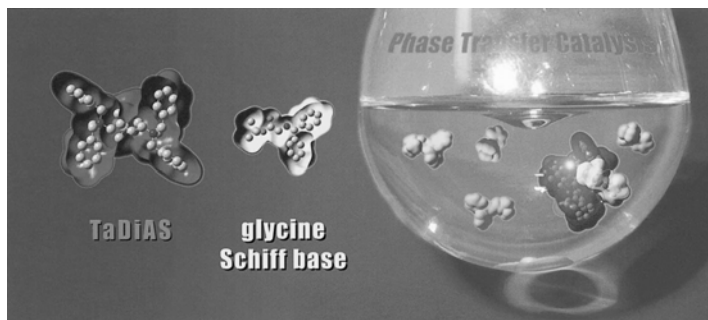
2つの4級アンモニウム塩が協同的に作用し不斉空間内でアニオンを位置固定化することによって高い不斉収率を得ることができると考えられています。

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



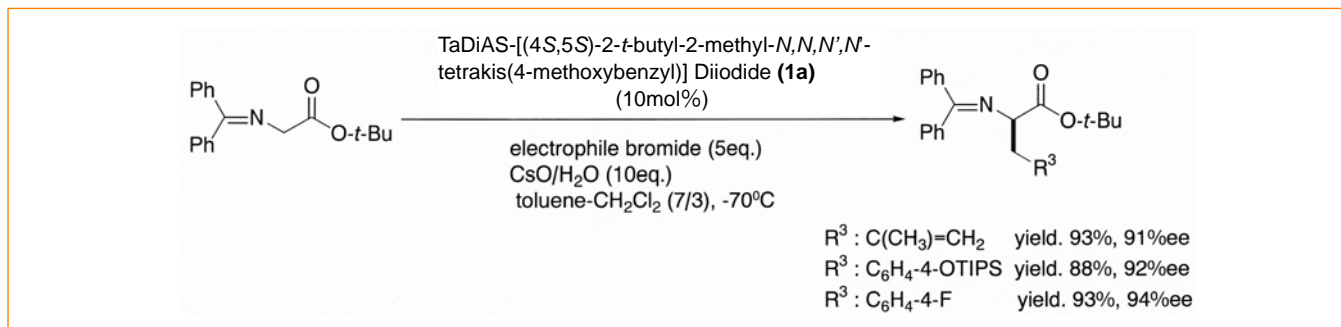
Tartrate-derived Diammonium Salt

(*S,S*)-**1a**: R¹=*t*-Bu, R²=Me, Ar=C₆H₄-4-OMe, X⁻=I⁻
 (*S,S*)-**1b**: R¹=*t*-Bu, R²=Me, Ar=C₆H₄-4-OMe, X⁻=BF₄⁻
 (*S,S*)-**1c**: R¹=R²=Pr, Ar=C₆H₄-4-Me, X⁻=I⁻
 (*S,S*)-**1d**: R¹=R²=Pr, Ar=C₆H₄-4-Me, X⁻=BF₄⁻



反応例

α -アミノ酸誘導体の不斉アルキル化反応



コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
208-16151	TaDiAS-[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-2- <i>t</i> -butyl-2-methyl- <i>N,N,N',N'</i> -tetrakis(4-methoxybenzyl)] Diiodide* ¹⁾	有機合成用	100mg	8,500
201-16141	TaDiAS-[(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-2- <i>t</i> -butyl-2-methyl- <i>N,N,N',N'</i> -tetrakis(4-methoxybenzyl)] Diiodide	有機合成用	100mg	8,500
202-16171	TaDiAS-[(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-2,2-dipropyl- <i>N,N,N',N'</i> -tetrakis(4-methylbenzyl)] Bis(tetrafluoroborate)* ²⁾	有機合成用	100mg	8,500
205-16161	TaDiAS-[(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-2,2-dipropyl- <i>N,N,N',N'</i> -tetrakis(4-methylbenzyl)] Bis(tetrafluoroborate)	有機合成用	100mg	8,500

*1) **1a**、*2) **1d**

参考文献

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

(K.I.W.)



キラル相間移動触媒

Maruoka Catalyst

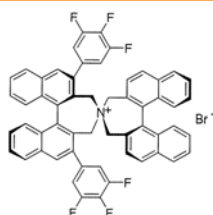


分子デザインの容易なピナフル環を二つ有するスピロ型光学活性アンモニウム塩であるキラル相間移動触媒が、京都大学の丸岡教授によって考案されました。

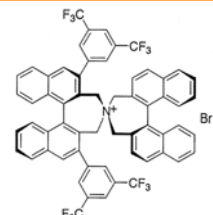
この(*R,R*)-3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromide は、 α -アミノ酸誘導体の不斉アルキル化反応において高い触媒活性、高エナンチオ選択性を発揮します¹⁾。

また、(*R,R*)-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いだされました²⁾。

構造式



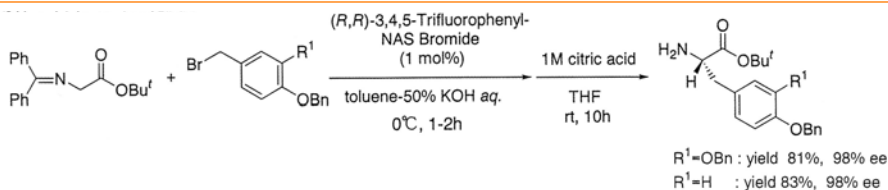
(*R,R*)-3,4,5-Trifluorophenyl-NAS Bromide
Maruoka catalyst *RR*-Trifluorophenyl Br Form



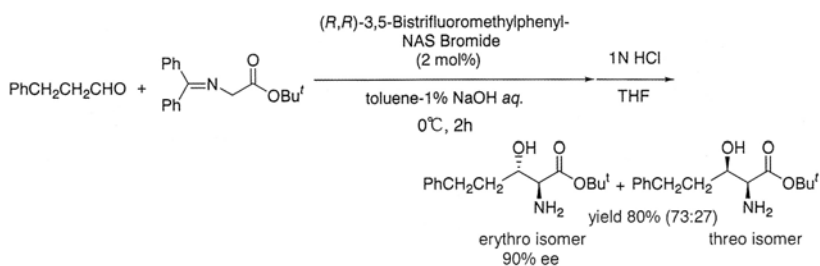
(*R,R*)-3,5-Bistrifluoromethylphenyl-NAS Bromide
Maruoka catalyst *RR*-Bistrifluoromethylphenyl Br Form

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
026-16251	(S,S)-3,5-Bistrifluoromethylphenyl-NAS Bromide	有機合成用	100mg	30,000
022-16253			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).

(K.IW.)

前回まで、Chiralscreen® OH、Chiralscreen® NH についてご紹介してきました。今回はその使用方法についてご紹介させていただきます。

1. スクリーニング方法

Chiralscreen® はキットに必要な試薬が同梱されております。これ以外に原料・水をご用意いただくと共に、反応後に行う分析の準備をお願いします。

スクリーニング手順は以下の通りです。

- ① 添付の試薬（pH を保つための緩衝剤、触媒量の補酵素＝水素源、補酵素再生用の基質＝見かけの水素源）を水に溶解し、触媒の入ったボトルに分注する。
- ② 原料を添加する。基質が固体の場合は、2-プロパノールや DMSO などの極性溶媒の溶液とし、添加することも可能です。
- ③ 室温で数時間から終夜振とうする。基質が溶解していない場合には、攪拌・振盪する（基質は完全に溶解させる必要はありません）。
- ④ 必要に応じて有機溶媒を添加して抽出する。
- ⑤ 分析し、変換率と立体選択性を評価する。

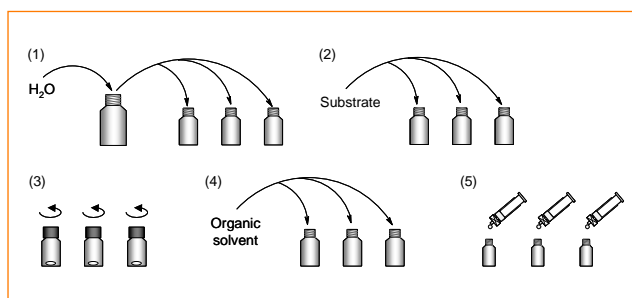


図 スクリーニング手順

- (1) 添付試薬を水に溶解し、1mL ずつ分注
- (2) 0.2～1%程度の濃度となるように原料を添加
- (3) 室温で数時間～終夜反応
- (4) 溶媒を 2mL 添加し、抽出
- (5) 有機層を分析

ここで、変換率は低いが立体選択性は高い触媒と、変換率は高いが立体選択性は低い触媒しか見出せなかった場合、立体選択性が高い触媒を選択することをお勧めいたします。その理由は、立体選択性は基本的には原料と触媒の組み合わせ

によって決まるため、もう一方の変換率を検討した方が改善される可能性が高いからです。

2. 反応条件の最適化

通常はスクリーニングで選択された触媒を用いて基質濃度や、必要に応じて触媒濃度の最適化の検討を行います。前項で述べた触媒スクリーニングは、通常触媒濃度 0.5(w/v)%、基質濃度 1%以下で実施するため、選択性だけでは触媒選択の判断に迷う場合があります。基質濃度や触媒濃度の検討を行うことが、複数の酵素からより高い基質濃度で反応できる触媒を選択するための二次スクリーニングにもなります。

それ以外の検討項目は、補酵素濃度、補酵素再生用基質（ギ酸ナトリウムまたはグルコース）の当量、必要に応じて反応温度及び pH、基質の添加方法などです。補酵素は Chiralscreen® OH と Chiralscreen® NH の一部の触媒では水素源として必須ですが、補酵素再生用基質の酸化反応とカップリングして再生されるため触媒量で可能です。しかし補酵素濃度は反応速度に影響するファクターであるため、検討しておくべき項目です。補酵素再生用基質は通常基質に対して過剰量を添加しますが等量にまで低減できる場合もあります。基質の添加方法の検討では、特に基質が触媒毒となっていた場合、基質を逐次添加することで系中の基質濃度を低く抑え、最終的な生成物の蓄積濃度を改善できた例もあります。反応温度及び pH は、基本的な反応条件（中性付近の水系・常温・常圧）をベースに組み立てます。

3. スケールアップ

Chiralscreen® は酵素であり、常温・常圧・中性付近で選択性と反応性が発現します。また急激な発熱などもなく、加圧、加熱、冷却などの操作はほとんど不要です。すなわち、特殊な設備や大掛かりな安全対策が不要であり、スケールアップが容易に行えます。また触媒の製造に使用している微生物は製造工程中に除去されており残留していません。

Chiralscreen® を用いる反応は、基質あるいは生成物、抽出溶媒を除けば、処理が困難な物質を含まない環境にやさしい触媒反応であり、光学活性アルコール、アミノ酸、アミンの合成に有用と考えます。

【スクリーニングキット】

コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
300-37701	01005	Chiralscreen® OH トライアルキット	5mg × 5種類 (1回用)	18,000
308-85731	01115	Chiralscreen® OH-1 (ケトン用標準キット)	5mg × 15種類 (1回用)	38,000
304-85733	02115		50mg × 15種類 (10回用)	180,000
305-85741	01215	Chiralscreen® OH-2 (ケトン用拡張キット)	5mg × 15種類 (1回用)	38,000
301-85743	02215		50mg × 15種類 (10回用)	180,000
302-85751	01330	Chiralscreen® OH-3 (ケトン用フルキット)	5mg × 30種類 (1回用)	75,000
308-85753	02330		50mg × 30種類 (10回用)	350,000
309-85761	01408	Chiralscreen® OH-4 (α-ケト酸用キット)	5mg × 8種類 (1回用)	30,000
305-85763	02408		50mg × 8種類 (10回用)	150,000

コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
300-85811	11116	ChiralScreen® NH-1 (アミン・アミノ酸用キット (ケトン・ケト酸タイプ))	5mg×16種類 (1回用)	80,000
306-85813	12116		50mg×16種類 (10回用)	400,000
307-85821	11206	ChiralScreen® NH-2 (D-アミノ酸用キット (アセチル体タイプ))	5mg×6種類 (1回用)	32,000
303-85823	12206		50mg×6種類 (10回用)	160,000
304-85831	11314	ChiralScreen® NH-3 (D-アミノ酸用キット (アミノ酸タイプ))	5mg×14種類 (1回用)	72,000
300-85833	12314		50mg×14種類 (10回用)	360,000
301-85841	11404	ChiralScreen® NH-4 (L-アミノ酸用キット (アミノ酸タイプ))	5mg×4種類 (1回用)	24,000
307-85843	12404		50mg×4種類 (10回用)	120,000

※各酵素についてはお問い合わせください。
(G.O.K.)

ダイセルキラルカラム 3μm シリーズ



■ 3μm キラルカラムの特徴

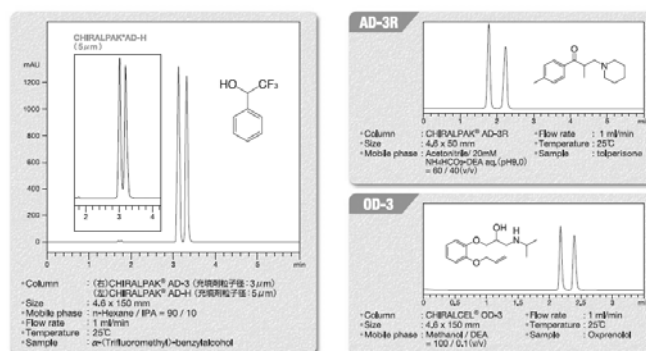
3μm キラルカラムの特徴は、高い分離度です。同じカラム長で比較すると、同じ条件で分析しても充填剤粒子径が5μmの従来のカラムではベースライン分離が得られない場合でも3μmキラルカラムであればベースライン分離が得られます(右記クロマトグラム(左)参照)。

また、高い分離度によりカラム長さを短くすることや、流速を上げてカラムの理論段数が損なわれにくいことから、分析時間を大幅に短縮することが可能です(右記クロマトグラム(右)参照)。

■ 3μm キラルカラムのバリエーション

3μm キラルカラムシリーズは、5μm キラルカラムシリーズの耐溶剤型キラルカラム CHIRALPAK IA/IB/IC、順相用キラルカラム CHIRALPAK AY-H/AD-H/AS-H、CHIRALCEL OZ-H/OD-H/OJ-H、逆相用キラルカラム CHIRALPAK AY-RH/AD-RH/AS-RH、CHIRALCEL OZ-RH/OD-RH/OJ-RH に対応

したキラルセクターのカラムを揃えました。同じキラルセクターが使用されているので、分析条件をそのまま移行することができます。



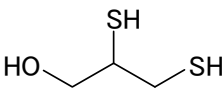
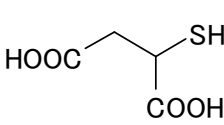
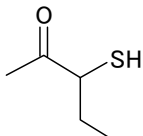
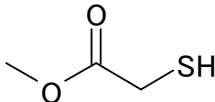
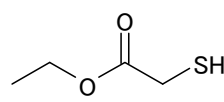
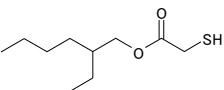
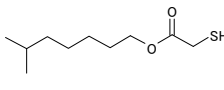
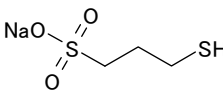
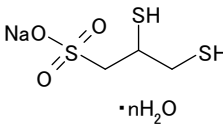
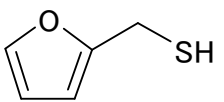
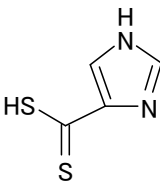
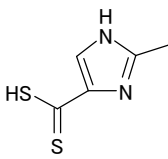
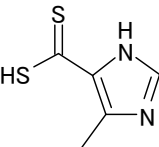
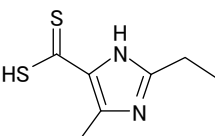
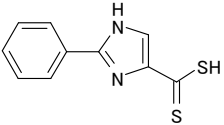
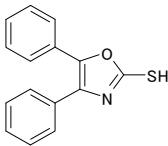
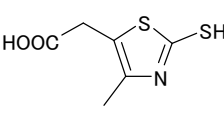
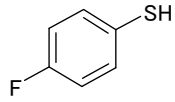
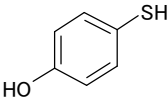
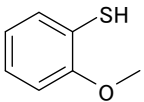
【耐溶剤型キラルカラム製品一覧】

コード No.	メーカーコード	カラム名	用途	サイズ(mm)	容量	希望納入価格(円)
303-83721	80511	CHIRALPAK IA-3	分析用ガードカートリッジセット	4.0×10	3本	32,000
300-83731	80522		分析カラム	4.6×50	1本	150,000
307-83741	80524		分析カラム	4.6×150	1本	180,000
304-83751	80525		分析カラム	4.6×250	1本	195,000
301-83761	80594		細径カラム	2.1×150	1本	180,000
308-83771	80595		細径カラム	2.1×250	1本	195,000
309-88821	81511	CHIRALPAK IB-3	分析用ガードカートリッジセット	4.0×10	3本	32,000
306-88831	81522		分析カラム	4.6×50	1本	150,000
303-88841	81524		分析カラム	4.6×150	1本	180,000
309-88941	81525		分析カラム	4.6×250	1本	195,000
300-88851	81594		細径カラム	2.1×150	1本	180,000
306-88951	81595		細径カラム	2.1×250	1本	195,000
306-83831	83511	CHIRALPAK IC-3	分析用ガードカートリッジセット	4.0×10	3本	32,000
305-83781	83522		分析カラム	4.6×50	1本	150,000
302-83791	83524		分析カラム	4.6×150	1本	180,000
305-83801	83525		分析カラム	4.6×250	1本	195,000
302-83811	83594		細径カラム	2.1×150	1本	180,000
309-83821	83595		細径カラム	2.1×250	1本	195,000

※順相用、逆相用キラルカラムについてはお問い合わせください。

(G.O.K.)



<p>2,3-Dimercapto-1-propanol</p>  <p>[59-52-9] 040-16991 5ml 12,500</p>	<p>Mercaptosuccinic Acid</p>  <p>[70-49-5] 207-01052 25g 1,600 201-01055 500g 13,600</p>	<p>3-Mercapto-2-pentanone</p>  <p>[67633-97-0] 324-80431 1g 6,000 320-80433 5g 18,000</p>	<p>Methyl Mercaptoacetate</p>  <p>[2365-48-2] 354-00672 25g 3,900</p>	<p>Ethyl Mercaptoacetate</p>  <p>[623-51-8] 050-05402 25ml 2,800</p>
<p>2-Ethylhexyl Mercaptoacetate</p>  <p>[7659-86-1] 055-04352 25ml 2,600 057-04351 100ml 3,100 059-04355 500ml 5,300</p>	<p>Isooctyl Thioglycolate</p>  <p>[25103-09-7] 325-62582 25g 2,700 329-62585 500g 10,500</p>	<p>Sodium 3-Mercapto-1-propanesulfonate</p>  <p>[17636-10-1] 329-93872 25g 3,200 323-93875 500g 30,000</p>	<p>Sodium 2,3-Dimercapto-1-propanesulfonate <i>n</i>-Hydrate</p>  <p>[4076-02-2 (無水物として)] 323-27901 1g 9,000 329-27903 5g 32,000</p>	<p>2-Furanmethanethiol</p>  <p>[98-02-2] 352-00612 25g 10,300</p>
<p>4-Imidazolidithiocarboxylic Acid</p>  <p>[84824-76-0] 097-03532 25g 8,000</p>	<p>2-Methylimidazole-4-dithiocarboxylic Acid</p>  <p>[84824-77-1] 134-10662 25g 6,300</p>	<p>4-Methylimidazole-5-dithiocarboxylic Acid</p>  <p>[84255-40-3] 131-10672 25g 6,300</p>	<p>2-Ethyl-4-methylimidazole-5-dithiocarboxylic Acid</p>  <p>[84255-42-5] 057-05532 25g 6,300</p>	<p>2-Phenylimidazole-4-carbodithioic Acid</p>  <p>[84255-39-0] 161-15692 25g 6,300</p>
<p>4,5-Diphenyl-2-mercaptooxazole</p>  <p>[6670-13-9] 323-90271 5g 4,500 321-90272 25g 12,000</p>	<p>2-Mercapto-4-methyl-5-thiazoleacetic Acid</p>  <p>[34272-64-5] 138-10861 10g 13,600</p>	<p><i>p</i>-Fluorothiophenol</p>  <p>[371-42-6] 322-83771 5g 4,800 320-83772 25g 14,700</p>	<p><i>p</i>-Mercaptophenol</p>  <p>[637-89-8] 133-09882 25g 6,400</p>	<p><i>o</i>-Methoxythiophenol</p>  <p>[7217-59-6] 323-91491 5g 6,000 321-91492 25g 19,500</p>

※別容量の注文にも対応致しますのでお問い合わせ下さい。
※今回ご紹介した製品以外にも、多種そろえております。

「THIOL COMPOUNDS」
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	SUZUKI-MIYaura COUPLING REAGENTS
Thiophene Derivatives	Wittig & Horner-emmons Reagents
Organic Electronic Materials	<i>N</i> -BOC Protected Compounds

【カタログ請求先】
Wako Organic Square 係
E-mail : org@wako-chem.co.jp
Fax : 03-3270-8582

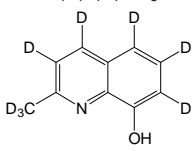
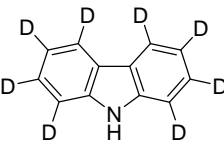
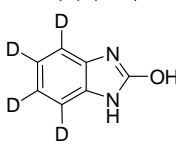
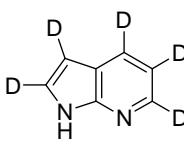
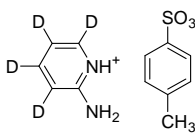
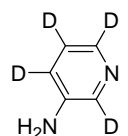
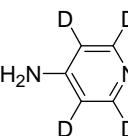
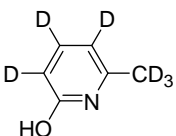
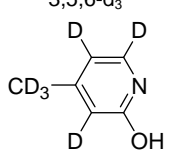
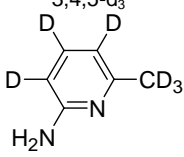
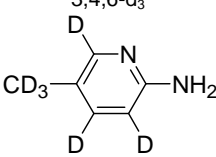
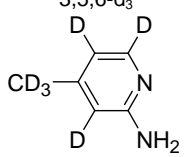
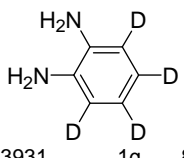
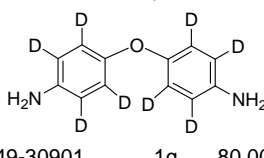
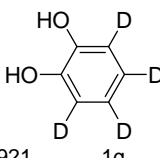
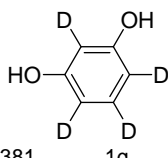
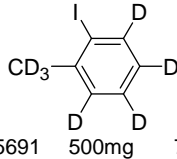
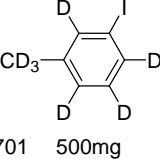
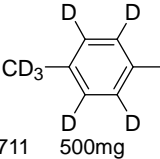
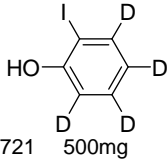


重水素化ビルディングブロック（重水素化率 95%以上）



重水素化合物は、古くから薬物動態に利用されてきましたが、分析機器の発達に伴い微量定量分析の内部標準物質としても利用されるようになりました。最近では、有機 EL や光ファイバーなどの電子工業材料としても使用されはじめています。

当社では特色ある合成の一つとして重水素化率の高い化合物を簡便に合成する重水素交換反応を開発し、広範な重水素化合物を安価かつ大量に提供しております。

<p>2-(Methyl-d₃)-8-quinolinol-3,4,5,6,7-d₅</p>  <p>131-16071 1g 80,000</p>	<p>Carbazole-1,2,3,4,5,6,7,8-d₈</p>  <p>033-20971 1g 80,000</p>	<p>2-Hydroxybenzimidazole-4,5,6,7-d₄</p>  <p>083-08991 1g 80,000</p>	<p>7-Azaindole-2,3,4,5,6-d₅</p>  <p>014-22501 1g 80,000</p>
<p>2-Aminopyridinium-3,4,5,6-d₄ <i>p</i>-Toluenesulfonate</p>  <p>016-22441 1g 68,000</p>	<p>3-Aminopyridine-2,4,5,6-d₄</p>  <p>013-22451 1g 80,000</p>	<p>4-Aminopyridine-2,3,5,6-d₄</p>  <p>010-22461 1g 80,000</p>	<p>2-Hydroxy-6-(methyl-d₃)pyridine-3,4,5-d₃</p>  <p>089-08971 1g 80,000</p>
<p>2-Hydroxy-4-(methyl-d₃)pyridine-3,5,6-d₃</p>  <p>086-08981 1g 80,000</p>	<p>2-Amino-6-(methyl-d₃)pyridine-3,4,5-d₃</p>  <p>017-22471 1g 80,000</p>	<p>2-Amino-5-(methyl-d₃)pyridine-3,4,6-d₃</p>  <p>014-22481 1g 80,000</p>	<p>2-Amino-4-(methyl-d₃)pyridine-3,5,6-d₃</p>  <p>011-22491 1g 80,000</p>
<p><i>o</i>-Phenylenediamine-3,4,5,6-d₄</p>  <p>164-23931 1g 80,000</p>	<p>4,4'-Diaminodi(phenyl-2,3,5,6-d₄)Ether</p>  <p>049-30901 1g 80,000</p>	<p>Pyrocatechol-3,4,5,6-d₄</p>  <p>167-23921 1g 60,000</p>	<p>Resorcinol-2,4,5,6-d₄</p>  <p>187-02381 1g 60,000</p>
<p><i>o</i>-Iodotoluene-d₇</p>  <p>095-05691 500mg 70,000</p>	<p><i>m</i>-Iodotoluene-d₇</p>  <p>098-05701 500mg 70,000</p>	<p><i>p</i>-Iodotoluene-d₇</p>  <p>095-05711 500mg 70,000</p>	<p><i>o</i>-Iodophenol-3,4,5,6-d₄</p>  <p>092-05721 500mg 70,000</p>

(T.Y.)

重水素化合物の受託合成 重水素交換サービス



お手持ちの化合物の水素を重水素に交換いたします。

ぜひ一度当社または当社代理店にご相談下さい。正式注文をいただくまでは、一切の費用は発生いたしません (mg~kg オーダーで可能)。

※化合物によっては重水素交換率が低い場合や交換できない場合があります。

参考文献

江崎啓祥, 栗田貴教, 藤原佑太, 前川智弘, 門口泰也, 佐治木弘尚: 有機合成化学協会誌, **65**, 1179, (2007).

(T.Y.)

ナノ金属分散液

京都ナノケミカル株式会社

粒子径がナノメートルサイズの、分散安定性に優れた金属コロイドです。

白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムの7種類の金属のコロイドを提供しています。

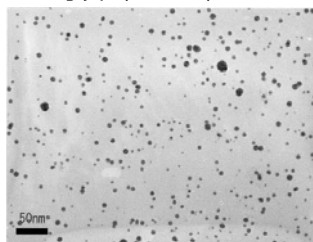
浸漬、乾燥、焼成することにより、貴金属粒子の持つ触媒活性を種々な担体に付与することができます。

粒子径が非常に小さいことから、単位量に対する表面積を大きくできるので、少量で高い活性や機能が期待できます。

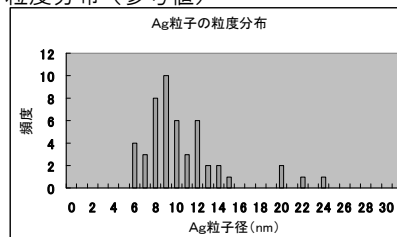
英名	品名	コードNo.	容量	希望納入価格(円)
Ag Nanoparticle Dispersion	ナノ銀分散液	630-13791	100ml	13,000

濃度：10mM
 粒子径：5-30nm (参考値)
 pH：6.0~9.0
 溶媒：水
 分散剤：PEI

TEM 写真 (×100k)



粒度分布 (参考値)



Au Nanoparticle Dispersion

ナノ金分散液

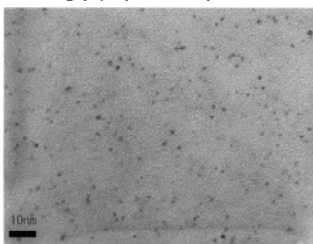
633-13781

100ml

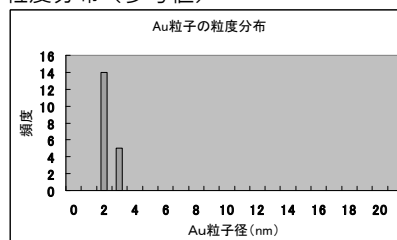
15,600

濃度：10mM
 粒子径：1-4nm (参考値)
 pH：6.0~9.0
 溶媒：水
 分散剤：PEI

TEM 写真 (×500k)



粒度分布 (参考値)



Ir Nanoparticle Dispersion

ナノイリジウム分散液

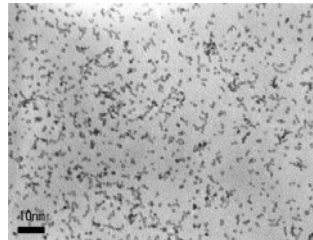
634-13831

100ml

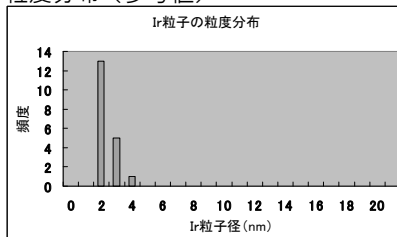
37,700

濃度：10mM
 粒子径：1-4nm (参考値)
 pH：1.0~3.0
 溶媒：水/ IPA
 分散剤：PVP

TEM 写真 (×500k)



粒度分布 (参考値)



Pd Nanoparticle Dispersion

ナノパラジウム分散液

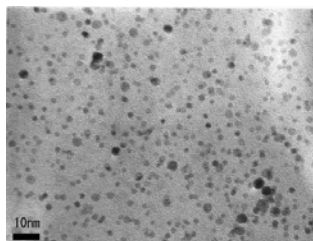
637-13821

100ml

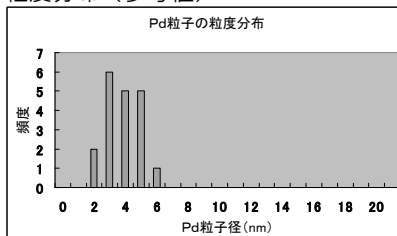
26,000

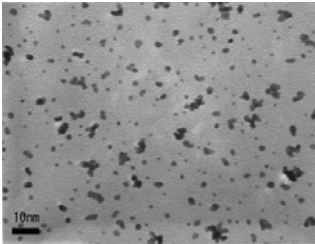
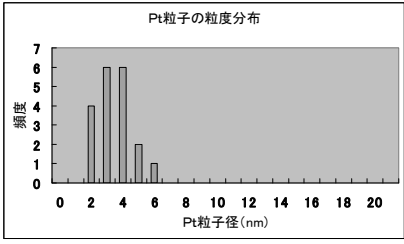
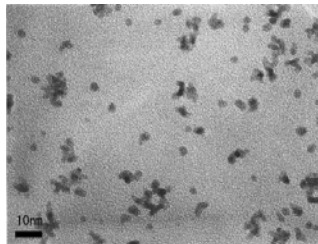
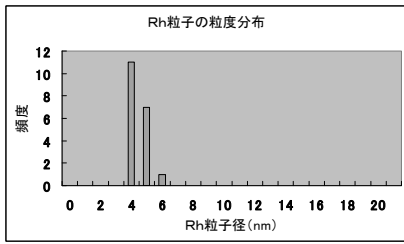
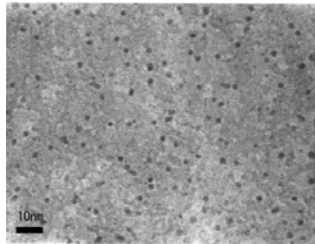
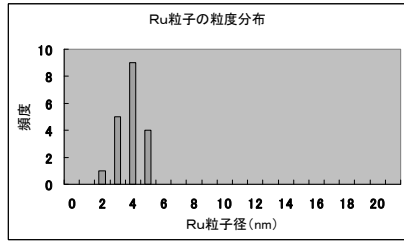
濃度：10mM
 粒子径：2-7nm (参考値)
 pH：2.0~3.0
 溶媒：水/ EtOH
 分散剤：PVP

TEM 写真 (×500k)



粒度分布 (参考値)



英名	品名	コードNo.	容量	希望納入価格(円)
Pt Nanoparticle Dispersion	ナノ白金分散液	636-13771	100ml	18,200
濃度：10mM 粒子径：1-6nm (参考値) pH：1.0~2.0 溶媒：水/ EtOH 分散剤：PVP	TEM 写真 (×500k) 	粒度分布 (参考値) 		
Rh Nanoparticle Dispersion	ナノロジウム分散液	630-13811	100ml	52,000
濃度：20mM 粒子径：2-6nm (参考値) pH：1.0~2.0 溶媒：水/ EtOH 分散剤：PVP	TEM 写真 (×500k) 	粒度分布 (参考値) 		
Ru Nanoparticle Dispersion	ナノルテニウム分散液	633-13801	100ml	20,800
濃度：20mM 粒子径：2-6nm (参考値) pH：1.0~2.0 溶媒：水 分散剤：PVP	TEM 写真 (×500k) 	粒度分布 (参考値) 		

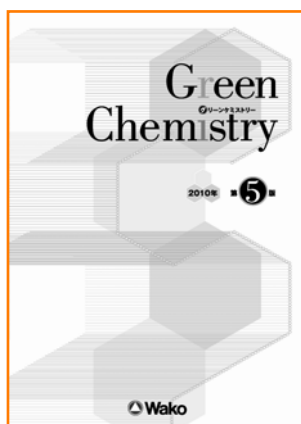
(G.M.)

お知らせ

グリーンケミストリーカタログ第5版発行



有機環状トリオールポレート、クロマトグラフィー製品の他、反応別目次を追加しました。



内容

目次

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| 1. 固定化触媒 | 6. 生体触媒 |
| 2. 金属触媒 | 7. 「フルオラス反応」研究用試薬 |
| 3. 配位子 | 8. クロマトグラフィー用製品 |
| 4. 有機分子触媒 | 9. その他 |
| 5. 「非有機（水系）溶媒反応」研究用試薬 | Index |

カタログの請求方法：

当社代理店または当社までご請求下さい。

当社 HP <http://wako-chem.co.jp/siyaku/catalog.htm> からご請求いただけます。

(G.TK.)



緑色・青色・赤色

有機 EL 材料製品紹介

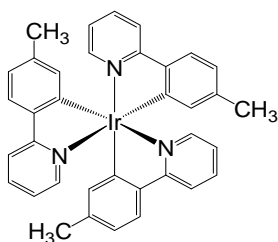


台湾にある Luminescence Technology 社は緑色、青色、赤色の有機 EL 材料を取り扱っております。今回注目製品の一部をご紹介します。その他の製品については Luminescence Technology 社のウェブサイト (<http://www.lumtec.com.tw>) をご参照下さい。またカタログをご用意しておりますので、当社代理店または当社までご請求下さい。

<緑色>

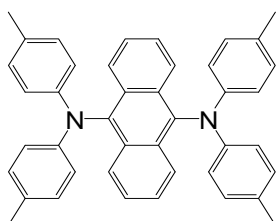
メーカーコード	品名	容量	希望納入価格 (円)
---------	----	----	------------

LT-N506	Ir(mppy)3 Tris[2-(p-tolyl)pyridine]iridium(Ⅲ)	1g	139,500
---------	--	----	---------



Formula	: C ₃₆ H ₃₀ IrN ₃
Molecular Weight	: 696.86 g/mole
Thermal Gravimetric Analysis	: 360°C (0.5% weight loss)
Absorption	: 287, 373nm (in CH ₂ Cl ₂)
Photoluminescence	: 514nm (in CH ₂ Cl ₂)
Reference:	<i>Appl. Phys. Lett.</i> , 84 (14) 2476~2478(2004).

LT-N507	TTPA 9,10-Bis[N,N-di-(p-tolyl)-amino]anthracene	1g 5g	66,700 265,800
---------	--	----------	-------------------

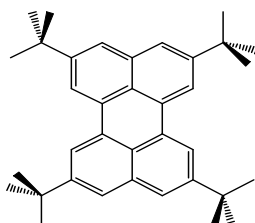


Formula	: C ₄₂ H ₃₆ N ₂
Molecular Weight	: 568.75 g/mole
Thermal Gravimetric Analysis	: 310°C (0.5% weight loss)
Absorption	: 294, 471nm (in CH ₂ Cl ₂)
Photoluminescence	: 554nm (in CH ₂ Cl ₂)
Reference:	<i>Chem. Master.</i> , 14 3958~3963 (2002).

<青色>

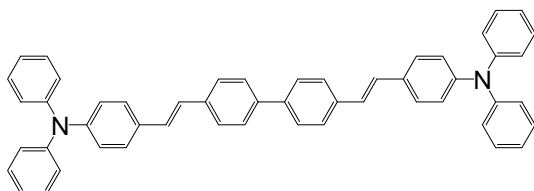
メーカーコード	品名	容量	希望納入価格 (円)
---------	----	----	------------

LT-E603	TBPc 2,5,8,11-Tetra-tert-butylperylene	1g 5g	35,700 144,200
---------	---	----------	-------------------

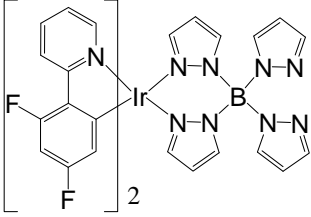


Formula	: C ₃₆ H ₄₄
Molecular Weight	: 476.73 g/mole
Cas No.	: 677275-33-1
Thermal Gravimetric Analysis	: 240°C (0.5% weight loss)
Absorption	: 412, 438nm (in THF)
Photoluminescence	: 459, 487nm (in THF)

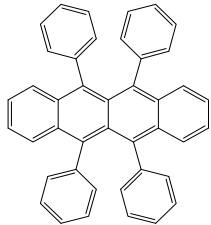
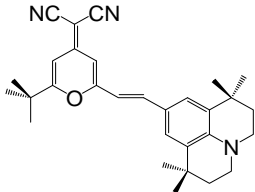
LT-E608	BDAVBi 4,4'-Bis[4-(diphenylamino) styryl]biphenyl	1g 5g	53,500 210,800
---------	--	----------	-------------------



Formula	: C ₅₂ H ₄₀ N ₂
Molecular Weight	: 692.89 g/mole
Thermal Gravimetric Analysis	: 390°C (0.5% weight loss)
Absorption	: 399nm (in THF)
Photoluminescence	: 466nm (in THF)

メーカーコード	品名	容量	希望納入価格 (円)
LT-N620	Flr6 Bis(2,4-difluorophenylpyridinato) tetrakis(1-pyrazolyl)borate iridium III	1g	332,500
		Formula : C ₃₄ H ₂₄ N ₁₀ BF ₄ Ir Molecular Weight : 866.68 g/mole Thermal Gravimetric Analysis : 310°C (0.5% weight loss) Absorption : 367nm (in THF) Photoluminescence : 461, 490nm (in THF) Reference: <i>Applied Physics Letters</i> , 83 (18) 3818~3820.	

<赤色>

メーカーコード	品名	容量	希望納入価格 (円)
LT-E707	Rubrene (5,6,11,12)-Tetraphenylanthracene	1g 5g	33,300 133,300
		Formula : C ₄₂ H ₂₈ Molecular Weight : 532.67 g/mole Cas No. : 517-51-1 Thermal Gravimetric Analysis : 270°C (0.5% weight loss) Absorption : 299nm (in THF) Photoluminescence : 553nm (in THF)	
LT-E704	DCJTB 4-(Dicyanomethylene)-2-tert-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidin-4-yl-vinyl)-4H-pyran	1g 5g	62,000 255,000
		Formula : C ₃₀ H ₃₅ N ₃ O Molecular Weight : 453.62 g/mole Thermal Gravimetric Analysis : 270°C (0.5% weight loss) Absorption : 501nm (in THF) Photoluminescence : 602nm (in THF)	

ITO ガラス受託サービス

ITO(Indium Tin Oxide)は導電性を持ち、近赤外から紫外(約 300nm~2600nm 以上)までの光を透過します。ITO コートガラスは有機 EL 材料の理想的な電極として使用されています。

Luminescence Technology 社はお客様のニーズに応じて、二種類の有機 EL 用 ITO 導電ガラスを提供しております。また各種 ITO ガラスのパターニング受託サービスも行っております。

メーカーコード	LT-G001	LT-G002
ITO 膜厚(Thickness)	1200~1600Å	3100~3700Å
ITO 表面抵抗(Resistance)	9~15 Ω/sq	4~6 Ω/sq
ITO 透過率(Transparency)	>84% (at 550nm)	>78% (at 550nm)
ガラス種類	Polished soda lime glass	
サイズ(Dimension)	370mm×470 mm or 希望サイズ	
ガラス厚	0.7 or 1.1mm	
SiO ₂ 膜厚(Thickness)	≥200Å	
Ra (凸凹指数)	Less than 6nm	
Rmax (凸凹最大指数)	Less than 35nm	



当社営業員もしくは当社代理店までお問い合わせいただき、ご希望のガラスサイズと枚数をご指定下さい。価格と納期をお見積り致します。

(U.MX.)

リアルタイム化学構造式検索システム ITMolgres



(4) Siyaku.com における化学構造の検索事例

株式会社 理論創薬研究所 主任研究員 高橋 哲、代表取締役 吉森 篤史

■はじめに

これまでの3回にわたる ITMolgres に関する連載では、開発背景、コンセプトおよび概要（第1回）、リアルタイム化学構造検索の特徴と利点（第2回）、新たに生み出された3つの検索手段（第3回）について紹介した。

最終回である今回は、sulfathiazole に着目し、実践的な検索事例として、ITMolgres の起動から、MOL 形式ファイルのインポート、Siyaku.com における商品情報一覧の表示までの一連の流れを紹介する。

■Siyaku.com からの ITMolgres の起動

ITMolgres は、Siyaku.com との連携のため、Siyaku.com のウェブページを介して起動する必要がある。具体的には、Siyaku.com のウェブページを開き、ページ内の“構造式検索”ボタンをクリックすることにより、ITMolgres を起動することができる。【図1】



図1 Siyaku.com からの ITMolgres の起動

■分子入力エディタへの MOL 形式ファイルのインポート

sulfathiazole の構造式を分子入力エディタに入力するためには、原子・結合描画ツールを用いて入力する方法と、あらかじめ用意した MOL 形式ファイルをインポートする方法の2つがある。

ここでは、後者の操作手順を以下に示す。

1. “参照”ボタンをクリックする。【図2の①】

- 表示されたファイルダイアログから、読みたい MOL ファイルを選択し、“開く”ボタンをクリックする。
- “読み込み”ボタンをクリックする。
- MOL ファイルの化学構造が分子入力エディタに読み込まれ、描画される。また、リアルタイム部分構造検索の場合、エディタに化学構造が描画されると、直ちに検索が実行され、ヒット化合物が表示される。【図2の②】



図2 MOL 形式ファイルのインポート

■化学構造検索およびヒット化合物の詳細情報

今回の目的は、sulfathiazole の商品情報を表示することであることから、検索手法としては、sulfathiazole の完全一致検索を行うこととする。また、ITMolgres では、検索後に表示されたヒット化合物の詳細情報を得ることができるため、それもあわせて紹介する。

sulfathiazole の構造入力後の操作手順を以下に示す。

- “完全一致検索”ボタンをクリックする。【図3の①】
- その結果、ヒット化合物が表示される（例では、2件のヒット化合物が得られる。1つは sulfathiazole であり、もう1つは sulfathiazole のナトリウム塩である）。【図3の②】
- 表示されているヒット化合物の画像パネルをクリックする（例では sulfathiazole のパネルをクリック）。【図3の③】
- クリックにより選択されたヒット化合物の CAS 番号、英

名、分子式、分子量およびキラルなどを含んだ詳細な構造式が表示される（例では sulfathiazole の情報が表示）。

【図3の④】

本例のように、ITMolgres における完全一致検索では、入力構造は単一分子のみであるが、検索対象としては多量体分子も対象としていることから、ナトリウム塩や塩酸塩などのような、塩の種類の異なる化合物も同時にヒット化合物として得ることが可能である。

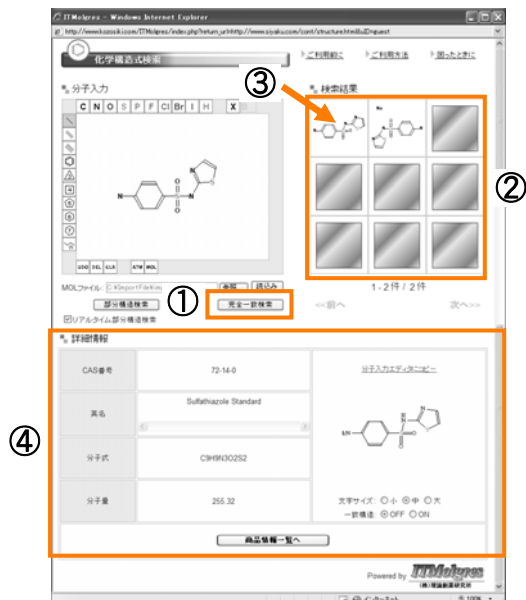


図3 完全一致検索およびヒット化合物の詳細情報表示

■Siyaku.com の商品情報一覧の表示

ヒット化合物の詳細情報の最下部にある“商品情報一覧へ”ボタンをクリックすると、Siyaku.com のウェブページが最前面になり、選択されたヒット化合物の商品情報の一覧が表示される。【図4】

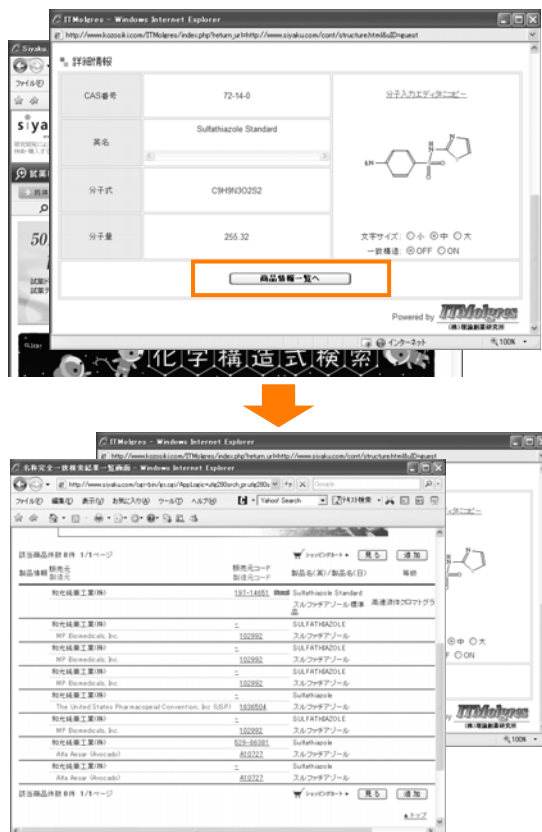


図4 Siyaku.com の商品情報一覧の表示

さらに Siyaku.com の会員ならば、溶解性や比重などの物性情報の閲覧、および見積依頼や商品発注も行うことが可能である。

■最後に

今回は、実践的な検索事例として、ITMolgres の起動から、MOL 形式ファイルのインポート、Siyaku.com にて商品情報一覧を表示するまでの一連の流れを紹介した。

今回をもって全4回にわたる連載は終了するが、これからも ITMolgres は、『ユーザの思考の流れを決して途切れさせることなく、Chemical Surfing を実施できる』快適な構造検索環境をユーザの皆様様に提供していきたいと考えている。

■お知らせ

ITMolgres は 2009 年の 4 月に一般公開され、その後、ユーザの皆様から、たくさんの貴重なご意見をいただきました。それらを参考に、2009 年の 11 月に、初めてのバージョンアップを実施いたしました。バージョンアップの具体的な内容は、以下のとおりです。

●分子入力エディタの機能強化

下の3項目の機能を新たに追加しました。

1. 水素原子の描画ツール【図5の①】
2. 長鎖アルキル基の描画ツール【図5の②】
3. UNDO ツール（一つ前の入力構造に戻す）【図5の③】

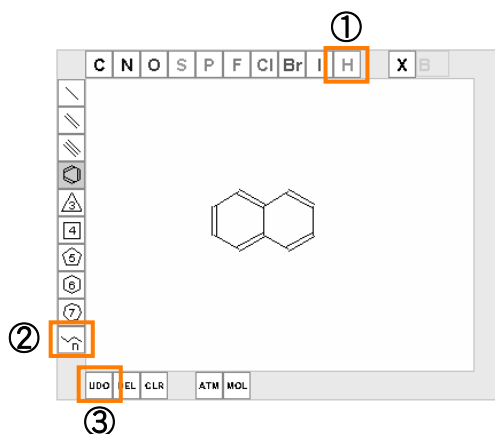


図5 バージョンアップ後の分子入力エディタ

●分子入力エディタの起動時間の短縮

バージョンアップにて導入された新しい分子入力エディタは、ソースコードなどのスリム化を図ることにより、前エディタの起動時間と比較して、最大約40%の起動時間の短縮を実現しました（理論創薬研究所調べ）。

●ウェブページの画面レイアウトの更新

サブタイトルの追加および各パーツ間隔の拡大により、前バージョンより、ゆとりのある画面レイアウトに更新しました。

●マニュアル類の更新

皆様からのご質問をもとに、マニュアル類を更新しました。

(G.M.)

「そろそろ本気で取り組まないと...」 と、考えているアナタに！！

- 汎用的な表計算ソフトや簡易データベースソフトを活用して毒劇物管理を行っているものの、ソフトの機能の限界などにより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...

15~20% OFF

目的に応じた3つの導入パックをご用意しました！！



☆完全 Web & Win,Mac 対応ソフトウェア

1 ライセンスパック

(1 研究室 10 クライアント程度)

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

CHEMICAL DESIGN 1 ライセンス

+
サーバー機

+
バーコードリーダー1台

||
92 万円



3 ライセンスパック

(3 研究室 30 クライアント程度)

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

CHEMICAL DESIGN 3 ライセンス

+
サーバー機

+
バーコードリーダー3台

||
168 万円



☆組み合わせて... さらに便利！！

キャンペーン
価格でご提供

「ハンディモジュール」セット

ハンディターミナル本体 + ハンディモジュール

アカデミック：250,000 円

コーポレート：300,000 円



「鍵 BOX」セット

6CH または 12CH 鍵 BOX 本体 + 鍵ボックスモジュール

6CH：450,000 円

12CH：500,000 円



5 ライセンスパック

(5 研究室 50 クライアント程度)

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

CHEMICAL DESIGN 5 ライセンス

+
サーバー機

+
バーコードリーダー5台

||
248 万円



(G.M.)

化学反応をシンプルに！

マイクロ波反応装置 μ リアクター-Ex (熱電対仕様)

マイクロ波反応装置 μ リアクター-Ex (光ファイバー温度計仕様)



マイクロ波反応装置 μ リアクター-Ex は、マイクロ波を用いた基礎的なビーカースケールの実験を行う装置です。

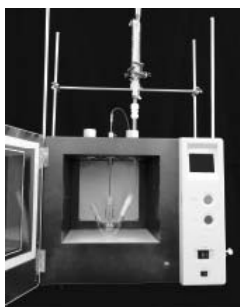
用途

有機合成反応、無機合成反応、焼成・乾燥

【装置外観】



【容器設置例】



【熱電対用フランジ】



【光ファイバー用フランジ】



特長

- マイクロ波反応のスタンダード装置、マイクロ波出力・温度データの記録が可能 (PC 接続による)
- 制御コントローラビルトイン構造、タッチパネルによる簡単操作
- 電磁スターラ内蔵、マイクロ波加熱ムラの抑制
- 50ml ビーカー～ 2l セパラフラスコ対応、実験用途に応じた各種容器やオプション
- 温度センサーを熱電対 (最高使用温度 750℃)、光ファイバー温度計 (最高使用温度 260℃) の2種類用意

マイクロ波を化学利用する事により期待できる効果

- | | | |
|----------------------------|----------------------|--------------------------|
| ● 反応効率アップ | ● 新規開発 | ● 環境改善 |
| ■ 反応時間の著しい短縮 (1/2～1/1,000) | ■ 選択性の向上 (位置、立体的選択性) | ■ 著しい省エネルギー化 (1/2～1/数10) |
| ■ 収率、純度の向上 (80～100%) | ■ 新規物質の合成 | ■ 廃棄物量、溶媒の削減 |
| ■ 反応条件の緩和 | ■ 新材料の開発 | ■ 作業環境の改善 |
| ■ 工程の簡略化 | ■ 新規プロセスの開発 | ■ プラントの小型化 |

(出典：初歩から学ぶマイクロ波応用技術 (化学、材料、医療から環境浄化まで) 工業調査会)

仕様

発振周波数	2.46GHz
照射方式	マルチモード
出力	最大 1000W
温度計	熱電対 (～750℃)・光ファイバー温度計 (～260℃) から選択
制御方式	手動制御・出力制御・PWM 制御
容器容量	50mlビーカー ～ 2lセパラフラスコ
攪拌	電磁スターラー内蔵 (オプションでメカニカルスターラー搭載可能)
寸法	(W×D×H) 520×425×439mm (シールドパイプは除く)
重量	25kg

マイクロ波反応装置のご利用にあたり

マイクロ波反応装置を設置・利用する場合には、電波法に則り、各地域管轄の総合通信局に「高周波利用設備申請」を行う必要があります。申請に際しては、当社において関係書類一式をご用意いたします。

コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)
635-17261	μ リアクター-Ex 熱電対仕様	1式	1,200,000
632-17271	μ リアクター-Ex 光ファイバー温度計仕様	1式	1,914,000

(M.O.)

機器簡単見積り・簡単デモ 依頼システム

誕生!

和光純薬工業の「機器・機材ホームページ」において、24時間、機器について下記のご依頼が簡単に行えるようになりました。お見積りなら、ご依頼から最短2営業日でお届けいたします*。お得なキャンペーン情報なども、あわせてご覧いただけます。
*ご依頼の内容によっては、お時間をいただく場合がございます。

機器見積り

デモ

資料請求

訪問説明

複数の機器について
一度に依頼
できるから便利!

ご依頼はとっても簡単!

和光純薬工業サイト
「機器・機材ホームページ」からアクセス

www.wako-chem.co.jp/me/index.htm



お問い合わせ

和光純薬工業株式会社 試薬事業部 バイオメディカルシステム部
〒540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 Tel:06-6203-2759(直通)
〒103-0023 東京都中央区日本橋本町四丁目5番13号 Tel:03-3270-8124(直通)

(M.O.)

本文に収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 ☎540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 Tel (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 Tel (03) 3270-8243 (試薬学術部)

- 九州営業所 Tel (092) 622-1005 (代)
- 中国営業所 Tel (082) 285-6381 (代)
- 東海営業所 Tel (052) 772-0788 (代)
- 横浜営業所 Tel (045) 476-2061 (代)
- 筑波営業所 Tel (029) 858-2278 (代)
- 東北営業所 Tel (022) 222-3072 (代)
- 北海道営業所 Tel (011) 271-0285 (代)

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

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:+49-2131-311-0

■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
URL : http://www.wako-chem.co.jp