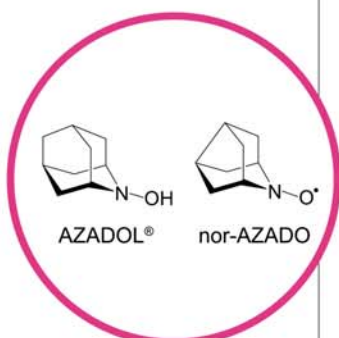


45

SEPTEMBER · 2013

# Organic Square

有機化学情報誌  
【オーガニックスクエア】



P.4 AZADO シリーズ

## 特別講座

- 02 新規高活性アルコール酸化触媒 Nor-AZADO の有用性  
東北大学大学院薬学研究科 岩淵 好治
- 06 酸化触媒の最近の進展  
サイエンスライター 佐藤 健太郎

## グリーンケミストリー

- 04 AZADO シリーズ

## 合成材料

- 08 Tetrapropylammonium Perruthenate (TPAP)
- 09 ARP 白金 (ARP : Amphiphilic Resin Particles)
- 10 WEA シリーズ
- 11 脱酸素溶媒シリーズ
- 12 ワコーケミカル新製品
- 15 SiliaBond HOBt
- 17 光塩基発生剤 WPBG シリーズ
- 18 新規 RAFT 剤
- 20 TriBOT 2,4,6-tris(benzyloxy)-1,3,5-triazine

## 合成関連器材

- 13 CHIRALFLASH® IE
- 14 Wakogel® 60N シリーズ

東北大学大学院薬学研究科 岩淵 好治

・はじめに

アルコールの酸化反応は、有機合成において有用なカルボニル化合物を獲得するための重要反応として古くから研究され、これまで幾多の優れた反応剤、手法が開発されてきた。歴史的には重金属酸化物を化学量論量用いる方法がいち早く発展、普及したが、研究対象とする分子のサイズと複雑さが増加するに連れて選択性・効率性に優れた酸化反応が求められ、Swern 酸化、超原子価ヨウ素試薬などの手法、反応剤が開発されてきた。近年、グリーンケミストリーへの移行が求められ、環境負荷の大幅な削減を可能とする触媒的酸化法が活発に研究されている。その中で、有機ニトロキシルラジカル TEMPO を触媒とするアルコール酸化反応 (TEMPO 酸化、Figure 1)<sup>1)</sup>は、禁水、低温など厳密な条件設定を必要とせず、1~5 mol%当量の TEMPO 存在下、NaOCl を始めとした安価で入手容易な酸化剤を用いて、簡便な操作のもとに常圧、氷冷~室温程度で速やかなアルコールの酸化を実現することから、天然物合成から医薬プロセス合成まで幅広い領域で応用研究が盛んに行われている<sup>2)</sup>。

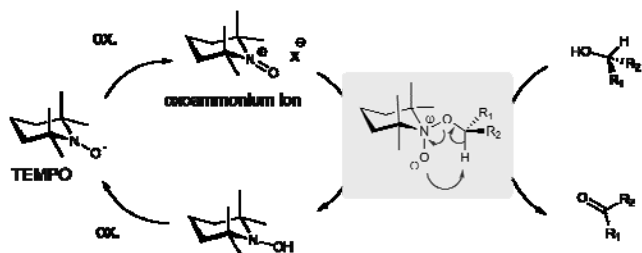


Figure 1. The proposed mechanism of TEMPO oxidation.

ところで有機ニトロキシルラジカルの応用研究の多くは、入手性に優れた TEMPO およびその誘導体を用いて開拓されてきた経緯がある。このことは、有機ニトロキシルラジカルを触媒とするアルコール酸化にはさらなる可能性が秘められていると考えることができる。当研究室では TEMPO が立体的に込み入ったアルコールの酸化を苦手としていることに着目し、TEMPO に比べて活性中心近傍の立体障害が緩和された有機ニトロキシルラジカルの可能性を追究してきた<sup>3,4,5)</sup>。TEMPO の N-oxyl 基を挟み込む α 炭素に置換した 4 つのメチル基は、ニトロキシルラジカルの安定性を保障しており、メチル基を水素原子で置き換えたニトロキシルラジカルは速やかに不均化してニトロンとヒドロキシルアミンを与えることが知られている。そこで Bredt 則<sup>6)</sup>の観点からニトロンへの異性化に抵抗する分子骨格を持つ 1-Me-AZADO (2) および AZADO (3) を合成して触媒活性を検討した結果、それらの活性は我々の当初の期待を遙かに上回るものであることが判明した。特に AZADO (3) は TEMPO (1) に比べて 20 倍以上の反応速度を発揮するとともに、TEMPO では酸化困難な立体的に込み入ったアルコールの酸化を実現するものであった<sup>3,5)</sup>。

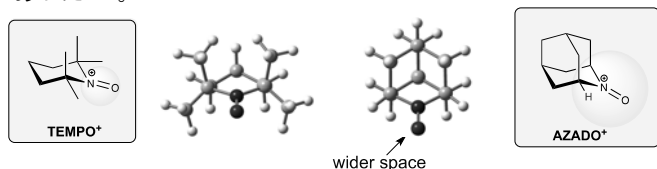


Figure 2. Comparison of structures of TEMPO<sup>+</sup> and AZADO<sup>+</sup>.

・究極の高活性アルコール酸化触媒を求めて：Nor-AZADO の可能性

触媒活性中心近傍の立体因子の低減が触媒活性の向上につながることから AZADO (3) よりもコンパクトで活性中心部を露出させた有機ニトロキシルラジカルは、より優れたアルコール酸化触媒となるはずである。しかし、環サイズを縮小した ABOO [8-azabicyclo[3.2.1]octane N-oxyl (6)] や ABHO [7-azabicyclo[2.2.1]heptane N-oxyl (7)] は「超安定ラジカル」としての安定性が低下し、徐々に分解することが報告されている<sup>7)</sup>。触媒活性種であるオキソアンモニウムイオンはニトロキシルラジカルよりもさらに不安定性が増大していることも懸念される。アルコール酸化触媒として活用できる有機ニトロキシルラジカル (オキソアンモニウムイオン) の構造限界はどこにあるのか? この素朴な疑問に答を与えるべく、我々は AZADO (3) の分子骨格に比べて 1 炭素分、環縮小した Nor-AZADO (5) の酸化触媒としての性能を検証することとした。

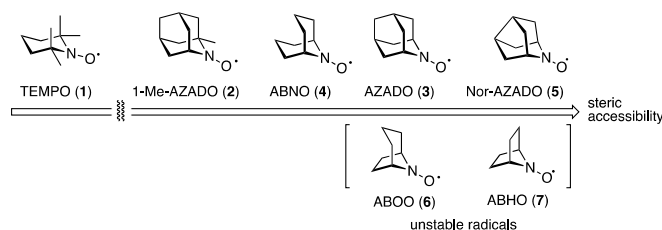


Figure 3. Structure of representative nitroxyl radicals and their reactives.

分子モデルからは、Nor-AZADO の活性部位は AZADO に比べて剥き出した状態にあり、対応するオキソアンモニウムイオンの安定性を条件として、AZADO 以上の触媒活性と回転率を発現することが期待された。

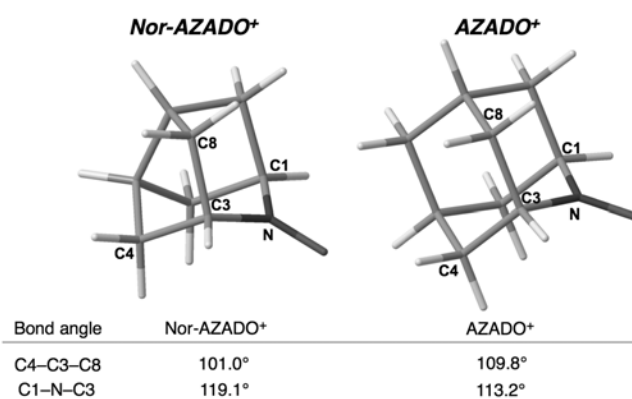
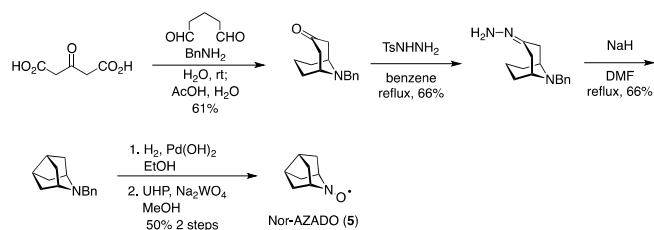


Figure 4. Calculated structures of Nor-AZADO<sup>+</sup> and AZADO<sup>+</sup>.

Nor-AZADO は 1978 年、Rassat らによって合成され、超安定有機ニトロキシルラジカルとしての安定性が示されていたが<sup>8)</sup>、対応するオキソアンモニウムイオンの生成や反応性については全く述べられていなかった。

## ・Nor-AZADO の触媒活性

Nor-AZADO (5)は、佐々木・江口らによるアザノルアダマンタンの合成<sup>9)</sup>を参考に Rassat らによる合成法に改良を加えて調製した(Scheme 1)。



Scheme 1. Preparation of Nor-AZADO(5).

合成した Nor-AZADO (5)の触媒活性について、NaOCl を共酸化剤とする Anelli らの条件下に検討を行った。4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、メントールの三種アルコールを基質として触媒量を順次減じてその触媒効率について検討を行った結果、Nor-AZADO (5)は AZADO (3) に比べ高い触媒活性を示すことが確認された(Table 1)<sup>10)</sup>。

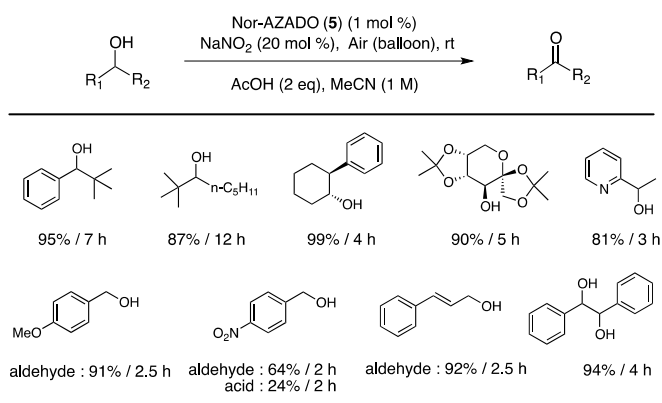
Table 1. Comparison of catalytic activities under Anelli's condition.

Substrate	Loading amount (mol %)	time (min)	cat (X mol %)		
			TEMPO (1)	AZADO (3)	Nor-AZADO (5)
4-phenyl-1-butanol	1	20	89	91	92
	0.01	20	19	88	89
	0.003	30	---	82	82
4-phenyl-2-butanol	1	20	97	99	99
	0.01	30	28	99	99
	0.005	30	---	96	96
menthol	1	20	5	99	99
	0.01	30	---	98	98
	0.005	30	---	96	96
menthol	0.003	40	---	87	92

## ・NOx を共酸化剤とするアルコールの空気酸化における Nor-AZADO の優れた触媒活性

空気中の酸素を酸化剤として利用しつつ水を唯一の副生物とする「空気酸化」は、究極の酸化プロセスと位置付けられ、活発な研究が展開されている。先に我々は、O<sub>2</sub> と NOx および NOx と有機ニトロキシルラジカルの高い反応性を利用し、これをアルコール酸化に連結した触媒的アルコール酸化システムの確立を図った。AZADO への官能基導入に基づく機能修飾を機軸として触媒効率を追究した結果、酢酸中、ニトロキシルラジカル触媒と NaNO<sub>2</sub> を用いる常温常圧下の空気酸化反応の開発に成功した<sup>11)</sup>。本条件では 5-F-AZADO が最良の結果を与える触媒となることが判明したが、触媒合成に多段階を要する点で課題を残していた。本空気酸化条件に Nor-AZADO を適用してみたところ、5-F-AZADO と同等の結果を与えることが確認された<sup>10)</sup> (Table 2)。その基質適用性について検討を行った結果、Nor-AZADO (5)は 5-F-AZADO と同様に種々のアルコール基質において効率的に空気酸化が進行した。1,2-ジオールは、酸化的開裂を起こすことなく高収率で 1,2-ジケトンを与えた。*p*-ニトロベンジルアルコールの反応では、カルボン酸への酸化が伴いアルデヒド選択性に課題を残した。

Table 2. Scope of Nor-AZADO (5) catalyzed aerobic oxidation.



## ・光延試薬 DIAD を共酸化剤とするアルコール酸化反応<sup>12)</sup>

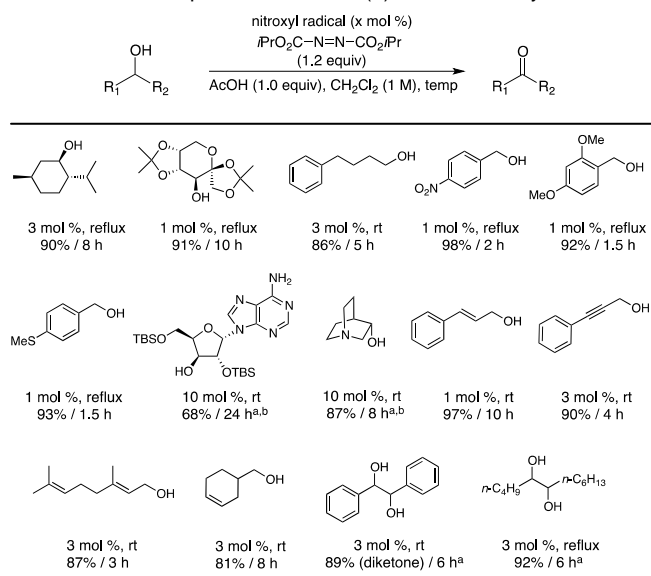
有機ニトロキシルラジカルを触媒とするアルコール酸化反応では、経済性と簡便性から次亜塩素酸ナトリウムが共酸化剤の第一選択となっている。しかしながら、次亜塩素酸ナトリウムは、オレフィンや電子供与基の置換した芳香環と直接反応することから基質適用性には制限を与えてしまう。このような基質に対しては、ジアセトキシオードベンゼンを用いる条件が有効であることが知られているが<sup>13)</sup>、ジアセトキシオードベンゼンも 1,2-ジオールの酸化的開裂反応が進行する<sup>14)</sup>など問題を有しているため、新たな共酸化剤の開発が望まれている。我々は、ヒドロキシルアミンをニトロソ化合物へ酸化することが知られていたアゾジカルボキシレート<sup>15)</sup>に着目して、共酸化剤の開発を行った。その結果、AZADO (3)、ABNO (4)、Nor-AZADO (5) を触媒として、ジクロロメタン中、酢酸添加条件において、diisopropyl azodicarboxylate (DIAD) を共酸化剤とするアルコール酸化反応が進行することを見出した。特に、Nor-AZADO (5)は、AZADO (3)や ABNO (4) を用いた場合に比べ短時間で反応が完結した。本反応条件においては、TEMPO (1)を 3 mol%用いてもほとんど反応は進行しなかった(Table 3)。

Table 3. Comparison of catalytic activities.

nitroxyl radical	nitroxyl radical (1 mol %)			
	Nor-AZADO(5)	AZADO(3)	ABNO(4)	TEMPO(1)
yield	97%	81%	88%	1%
time	24 h	24 h	44 h	24 h

Nor-AZADO (5)と DAID を用いる反応条件の基質適用性について検討を行った結果、次亜塩素酸ナトリウムを用いる条件が適用できない二重結合を有する基質にも適用可能であるばかりでなく、ジアセトキシオードベンゼンを用いる条件の適用が難しい 1,2-ジオール基質においても収率よく酸化反応が進行した。空気酸化でアルデヒド選択性が問題となった *p*-ニトロベンジルアルコールにおいても、高選択的にアルデヒドが得られた(Table 4)。

Table 4. Scope of Nor-AZADO (5)/DIAD/AcOH System.



Condition :Nor-AZADO(5) (X mol %), DIAD (1 - 1.2 eq), AcOH (1 eq) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 M)  
<sup>a</sup> 2 eq of DIAD, <sup>b</sup> 2 eq of AcOH

#### ・おわりに

AZADO (3)と Nor-AZADO (5)はメチレン一つが異なるだけにもかかわらずその触媒活性には確かな影響を与えることが明らかになった。Nor-AZADO は AZADO では解決できない問題を解決するポテンシャルを有している。本稿で紹介した有機ニトロキシルラジカルを触媒とするアルコール酸化反応が、カルボニル化学に基づく有機合成の発展の一助となることを願っている。

#### ・謝辞

本稿に記載された内容の一部は第一三共株式会社プロセス化学研究所 林 政樹博士との共同研究によって得られたものである。

## グリーンケミストリー

▶▶▶ 超高活性酸化触媒

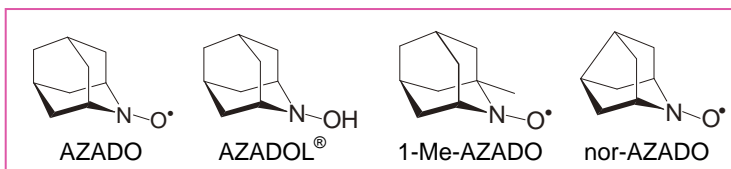
### ▶▶▶ AZADO シリーズ



AZADOL は超高活性なアルコール酸化触媒です。TEMPO では反応が進行しない第二級アルコールの酸化も速やかに進行します。また安定性が高く反応時に分解物が生じにくいアダマンタン骨格を有しています。nor-AZADO はアルコールの空気酸化反応も可能です。

#### ▶▶▶ 特長

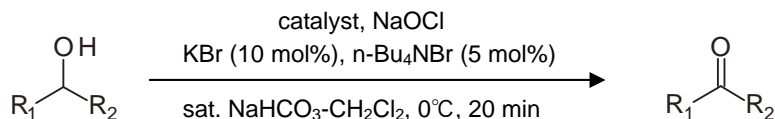
- 超高活性 (TEMPO の 20 倍以上の活性)
- 立体障害の大きな第二級アルコールの酸化にも有効
- 基質適用範囲が広い



コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 010-24921	AZADOL®	有機合成用	100mg	4,000
New 016-24923			1g	12,000
New 014-24924			5g	42,000
132-15261	1-Methyl-2-azaadamantane-N-oxyl 【1-Me-AZADO】	有機合成用	100mg	8,500
138-15263			500mg	29,000
New 012-24981	nor-AZADO	有機合成用	100mg	12,000
New 018-24983			500mg	42,000

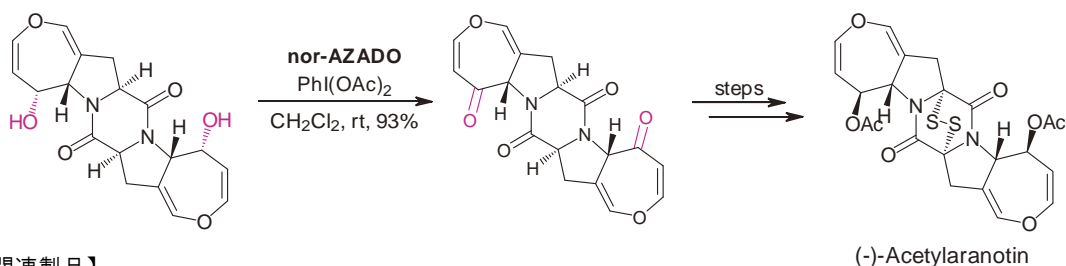
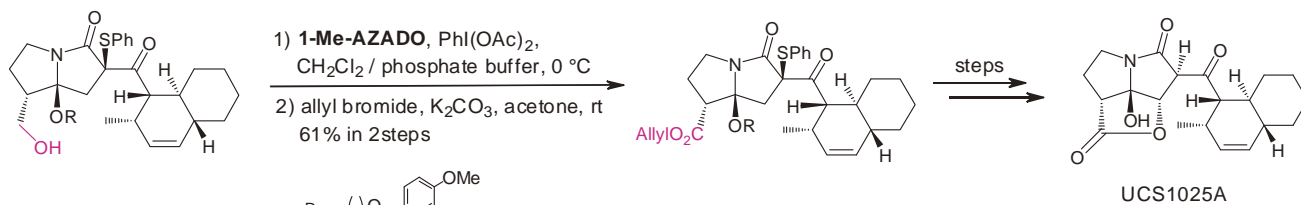
AZADOL®は日産化学工業株式会社の登録商標です。

## 反応例<sup>1),2)</sup>



Entry	substrate	catalyst	NaOCl	product	yield
1		AZADO (0.1 mol%)	1.3 eq.		90%
2	Ph-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	AZADOL <sup>®</sup> (0.1 mol%)	1.3 eq.	Ph-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHO	90%
3		1-Me-AZADO (0.1 mol%)	1.3 eq.		95%
4		AZADO (1 mol%)	1.5 eq.		94%
5		AZADOL <sup>®</sup> (1 mol%)	1.5 eq.		92%
6		1-Me-AZADO (1 mol%)	1.5 eq.		95%
7		AZADO (1 mol%)	1.5 eq.		93%
8		AZADOL <sup>®</sup> (1 mol%)	1.5 eq.		91%
9		1-Me-AZADO (1 mol%)	1.5 eq.		94%

## 天然物全合成への応用<sup>1),2)</sup>



### 【関連製品】

再酸化剤として用いる次亜塩素酸および PhI(OAc)<sub>2</sub> を発売しました。  
 次亜塩素酸ナトリウムは高濃度での使用が可能な結晶タイプです。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 195-17212	Sodium Hypochlorite Pentahydrate	和光一級	25g	2,300
New 199-17215			500g	4,500
New 049-32961	(Diacetoxyiodo)benzene	有機合成用	5g	3,000
New 047-32962			25g	7,500
New 045-32963			250g	40,000

## 参考文献

- Shibuya, M., Sasano, Y., Tomizawa, M., Hamada, T., Kozawa, M., Nagahama, N., Iwabuchi, Y.: *Synthesis*, 3418 (2011).
- 岩淵 好治: *Wako Organic Square*, **29**, 2-4 (2009).
- Uchida, K., Ogawa, T., Yasuda, Y., Mimura, H., Fujimoto, T., Fukuyama, T., Wakimoto, T., Asakawa, T., Hamashima, Y., Kan, T.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 12850 (2012).
- Fujiwara, H., Kurogi, T., Okaya, S., Okano, K., Tokuyama, H.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 13062 (2012).

(K.OS.)

## 酸化触媒の最近の進展

サイエンスライター 佐藤 健太郎

## ・アルコールの酸化反応

カルボニル基は最も基本的な酸素官能基であり、数多くの天然物がこれを含んでいる。また、カルボニル基を足がかりとして、様々な置換基を導入する方法も数多く開発されている。このため、その導入及び変換は有機合成化学の基本中の基本というべき反応であり、多くの教科書で真っ先に取り上げられている。

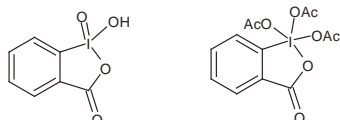
中でもヒドロキシ基を酸化してカルボニル基に変換するのは、最も利用頻度の高い反応のひとつである。このため、古来多くの手法が開発されており、今なおよりよい反応を開発する努力が続いている。

古くは、アルミニウムイソプロポキシドを用いる Oppenauer 酸化が広く用いられた。また、1946 年に報告された Jones 酸化は、硫酸酸性のもと  $\text{CrO}_3$  で酸化を行うもので、アルコールの酸化剤として標準的な地位を確保した。

1960 年代から 70 年代にかけては、Jones 試薬を改良した Collins 試薬、Corey によって創出された PCC (クロロクロム酸ピリジニウム)<sup>1)</sup> や PDC (ニクロム酸ピリジニウム)<sup>2)</sup> といった酸化剤が次々に登場し、有機化学の実験室に欠かせない試薬となった。ただし、これらはペースト状の残渣が発生するため実験操作が面倒なこと、一級アルコールを酸化する際、アルデヒドでは止まらずカルボン酸まで酸化が進行しやすいなどの難点があった。何より、使用するクロム化合物の毒性が極めて強いという問題があるため、近年では徐々に利用頻度が低下している。

代わって登場したのは、ジメチルスルホキシド (DMSO) と活性化剤の組み合わせによる酸化法であった。中でも塩化オキサリル ( $\text{COCl}_2$ ) を活性化剤として用いる Swern 酸化<sup>3)</sup> は、ほぼ中性条件下、低温で反応が進行するため、極めて有用である。一級アルコールを酸化する場合にも選択的にアルデヒドが得られ、カルボン酸への過剰酸化が原理的に起きない点でも優れている。

1980 年代に入ってから、超原子価ヨウ素化合物を用いる酸化反応が台頭し始めた。2-ヨードキシ安息香酸 (IBX) はすでに 19 世紀には知られていた化合物だが、溶解度が悪いため酸化剤としてはあまり利用されてこなかった。しかし 1983 年、IBX を無水酢酸でアセチル化したものが、酸化剤として極めて有用であることが判明した<sup>4)</sup>。この酸化剤は Dess-Martin 試薬と名づけられ、現在ではアルコールの酸化反応において主役の一角を占めている。また近年、IBX は酸化剤として見直され、ケトンから  $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンへの脱水素反応など、様々な形式の反応が開拓されつつある。



IBX (左) と Dess-Martin 試薬 (右)

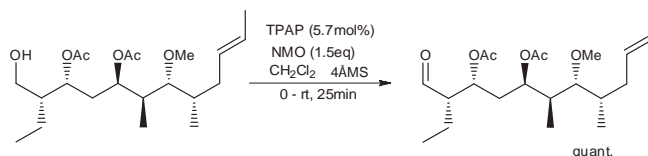
アルコールの酸化反応開発は、現在も絶え間なく進められており、特に触媒反応は近年著しく進展している。本稿では、そうした触媒の酸化反応についてまとめてご紹介したい。

## ・ルテニウム系酸化剤

四酸化ルテニウム  $\text{RuO}_4$  は強力な酸化剤であり、様々な官能基を酸化することができるが、その反面やや選択性には欠ける。しかしルテニウムの酸化数を一つ落とした過ルテニウム酸塩は適度な酸化力を持ち、穏和な条件でアルコールを酸化できる。1987 年 S. Ley らは、テトラプロピルアンモニウムイオンとの塩としたものが、有機溶媒に可溶性の優れた酸化剤になることを報告した<sup>5)</sup>。この過ルテニウム酸テトラプロピルアンモニウム ( $n\text{-Pr}_4\text{N}$ ) $\text{RuO}_4$  は TPAP と略され、これを用いる酸化反応は Ley 酸化と呼ばれる。

TPAP による酸化のメカニズムは存外に複雑であり、7,6,5,4 価のルテニウム錯体いずれもがアルコールをカルボニルに酸化する能力を持つ。これらは三級アミンの *N*-オキシドによって再酸化され、7 価のルテニウムに戻る。このため、比較的安価で扱いやすい *N*-メチルモルホリン-*N*-オキシド

(NMO) を系中に共存させておけば、触媒量の TPAP のみでアルコールの酸化が行える。この条件は穏和であり、隣接する不斉点のエピ化などを伴わずに進行する。

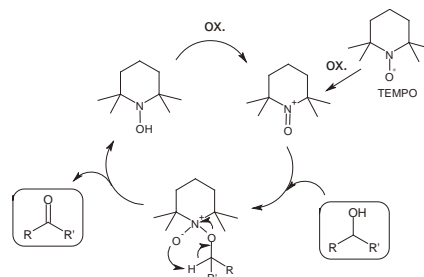


反応の際には、粉末状モレキュラーシーブスを添加することで効率が向上する。この条件では、一級アルコールはアルデヒドまでしか酸化されない。逆に、水の存在下で酸化を行うと、生成したアルデヒドが水和され、発生したジェミナルジオールが酸化されることで、一挙にカルボン酸が得られる。水は 1 当量加えてもよいし、NMO の水和物を使っても同じ目的が果たせる<sup>6)</sup>。

## ・ニトロキシルラジカル系酸化剤

$\text{R}_2\text{N-O}\cdot$  の形で表されるフリーラジカルを、ニトロキシルラジカルと称する。これはラジカルとしては比較的安定であり、周辺がかさ高い置換基でガードされていると、単離さえ可能になる。こうした安定ニトロキシルラジカルの一つとして 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシドがあり、TEMPO と略される。この TEMPO も、穏和な条件でアルコールの酸化が行える、重要な試薬のひとつだ<sup>7)</sup>。

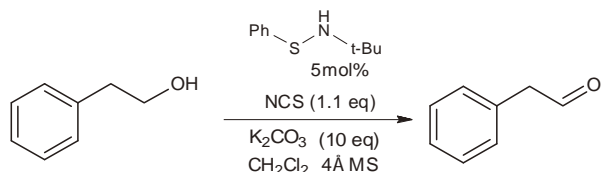
TEMPO に酸化剤を作用させると、一電子が奪われて *N*-オキソアンモニウムカチオンが生じ、これが酸化活性種として働く。下図のようなメカニズムでアルコールから水素を奪い、カルボニルへ酸化する。生じたヒドロキシルアミンは酸化剤によって再び *N*-オキソアンモニウムカチオンへ戻り、次のアルコール分子を酸化するというメカニズムである。



TEMPO と組み合わせる再酸化剤としては、PhI(OAc)<sub>2</sub>、N-クロロスクシンイミド (NCS)、次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) など、様々なものが用いられる。この酸化剤の特徴として、一級アルコールと二級アルコールが混在していても、一級のみを酸化できることが挙げられる。その他、様々なバリエーションが開発され、進展が著しいジャンルである。

### ・硫黄系酸化剤

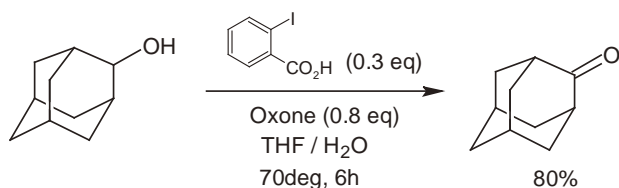
Swern 酸化を始めとした、硫黄化合物を用いる酸化反応も、触媒化が図られている。向山らは、スルフェン酸アミドを触媒とし、NCS を再酸化剤として用いることで、一級及び二級アルコールが対応するカルボニル化合物に変換できることを示した<sup>8)</sup>。炭酸カリウムによる穏和な塩基性条件下、0℃～室温、1時間ほどで反応は終了する。



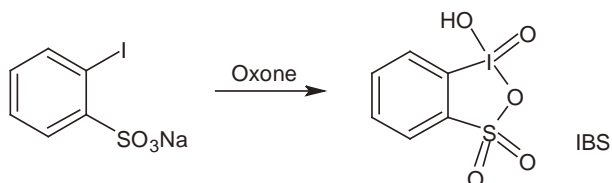
### ・超原子価ヨウ素試薬

先述したように、IBX や Dess-Martin 試薬を初めとする超原子価ヨウ素試薬は、穏和な条件で酸化が行えるため、非常に有用性が高い。ただしやや高価である他、IBX に爆発の危険なども指摘されており、調製も困難を伴う。

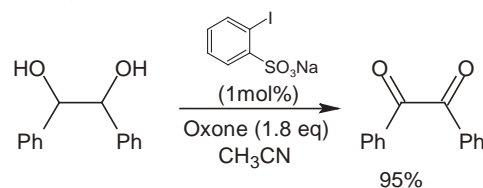
そこで、IBX の使用量を減らす手法が検討されている。例えば T. K. Vinod らは、2-ヨード安息香酸を 0.2~0.4 当量、Oxone を再酸化剤として用いることで、一級アルコールをカルボン酸へ、二級アルコールをケトンへと酸化できることを示した<sup>9)</sup>。Oxone の当量は、一級アルコールからカルボン酸の場合で 1.2~1.5 当量、二級アルコールの酸化では 0.8~1.0 当量程度でよい。2-ヨード安息香酸は系中で Oxone によって IBX へと酸化され、これがアルコールを酸化して 2-ヨード安息香酸に戻り、という過程を繰り返す触媒サイクルと考えられる。



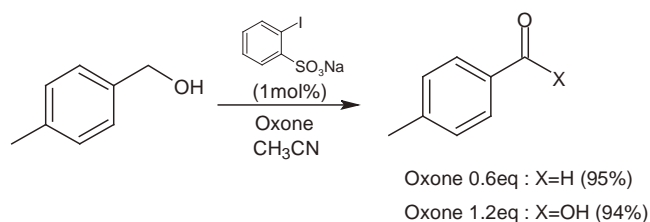
名古屋大学の石原らは、さらにこれを改良した試薬を報告している<sup>10)</sup>。彼らは 2-ヨード安息香酸の代わりに 2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウムを触媒として用い、ほぼ同様に反応を行うことで、さらにスムーズに酸化が行えることを示した。触媒は 1~2mol% の添加で十分であり、アセトニトリル中 70℃、1~2 時間で反応が進行する。下図のような、2-ヨードキシベンゼンスルホン酸 (IBS) が、実際の酸化剤として働いている。



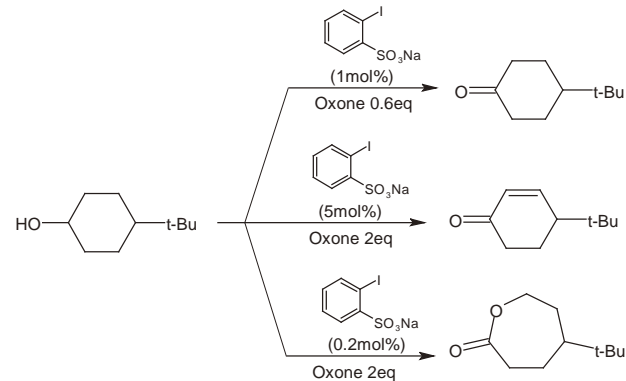
この反応は穏和な条件で進行し、過剰な酸化を起こしにくい。たとえば 1,2-ジオールにこの条件を適用すれば、炭素-炭素結合の開裂を伴うことなく、高い収率で 1,2-ジケトンが得られてくる。



また再酸化剤である Oxone の当量をコントロールすることで、自在に生成物の酸化度をコントロールすることも可能である。一級アルコールに対して、2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウムを 1mol%、Oxone を 0.6 当量使えば、アルデヒドへの酸化ができるが、Oxone を 1.2 当量に増やせば一挙にカルボン酸への酸化が行える。

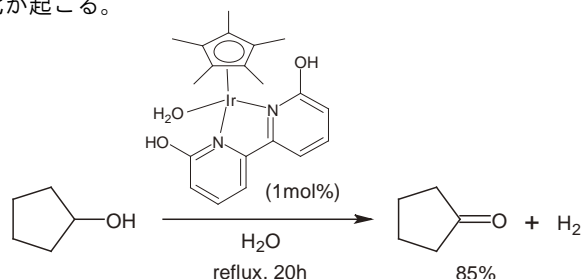


また二級アルコール、例えば下図のようなシクロヘキサノール誘導体に対しては、2-ヨードベンゼンスルホン酸ナトリウムを 1mol%、Oxone を 0.6 当量用いることで、対応するケトンへの酸化が行える。この時、触媒と再酸化剤の量を変えることで、図のように Bayer-Villiger 型の酸化や、脱水素したシクロヘキサノン誘導体などを選択的に得ることも可能である。このように、自在に生成物が作り分けられるのは、この試薬のユニークな特徴といえよう。



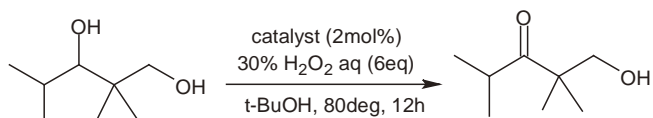
### ・その他の酸化触媒

近年も、様々な機能を持った酸化触媒が登場している。一例として、京都大学の山口・藤田らは、水中でアルコールを脱水素化し、対応するカルボニル化合物に変換する触媒を開発した<sup>11)</sup>。下図に示すイリジウム触媒を、水中で基質となるアルコールと共に加熱するだけで、水素ガスの発生を伴って酸化が起こる。

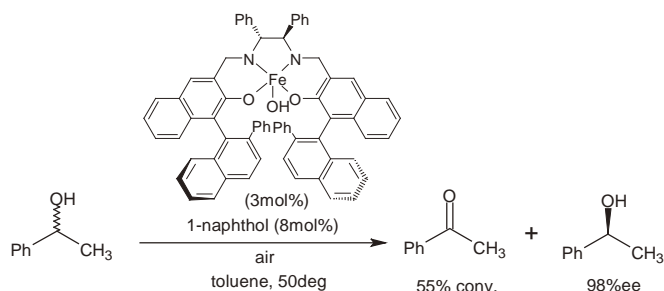


この反応で副生するのは水素ガスのみであり、触媒は簡単な操作で回収再利用可能であるから、極めてグリーンな反応といえる。

また理研の魚住らは、リンモリブデン酸 ( $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ) をカチオン性高分子に担持させたものを触媒とし、再酸化剤として過酸化水素水を用いて、アルコールを酸化する反応を報告している<sup>12)</sup>。この触媒の特徴は、込み合った二級アルコールを難なく酸化するが、一級アルコールとは反応しない点にある。



ラセミ体の二級アルコールの、一方の異性体のみを選択的に酸化する触媒も登場した。九州大学の香月らは、ビナフチル骨格を有する下図のような触媒を用い、1-ナフトールを助触媒として、ラセミ体の二級アルコールの空気酸化を行なった<sup>13)</sup>。この結果、S体のみが酸化を受けてアセトフェノンになり、R体を98%eeという高い光学純度で得ることに成功した。



ヒドロキシ基をカルボニル基に変えるという、最も基本的で単純な反応にもこれだけのバリエーションがあり、現在もなお新たな試薬や触媒の開発が進んでいる。簡単な反応だけに、つい手慣れた試薬で無造作に行なってしまうがちだが、改めて個々の反応を見直し、学び直してみれば、必ずや新たな発見があるのではないだろうか。

## 参考文献

- 1) Corey, E. J., Suggs, J. W.: *Tetrahedron Lett.*, **16**, 2647 (1975).
- 2) Corey, E. J., Schmidt, G.: *Tetrahedron Lett.*, **20**, 399 (1979).
- 3) Mancuso, A. J. *et al.*: *J. Org. Chem.*, **43**, 2489 (1978).
- 4) Dess, D. B., Martin, J. C.: *J. Org. Chem.*, **48**, 4155 (1983).
- 5) Griffith, W. P. *et al.*: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1625 (1987).
- 6) Schmidt, A. -K. C. *et al.*: *Org. Lett.*, **13**, 4164 (2011).
- 7) de Nooy, A. E. J.: *Synthesis*, 1153 (1996).
- 8) Mukaiyama, T. *et al.*: *Chem. Lett.*, 846 (2001).
- 9) Thottumkara, A. P. *et al.*: *Org. Lett.*, **7**, 2933 (2005).
- 10) Uyanik, M. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 251 (2009).
- 11) Kawahara, R. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3643 (2012).
- 12) Yamada, Y. M. A.: *Org. Lett.*, **12**, 4540 (2010).
- 13) Kunisu, T. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 12937 (2011).

## 合成材料

官能基許容性の広い酸化触媒

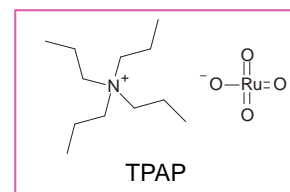
## Tetrapropylammonium Perruthenate (TPAP)



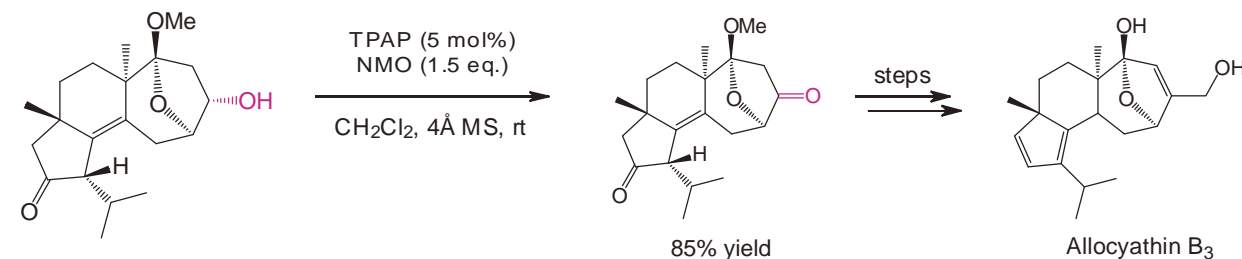
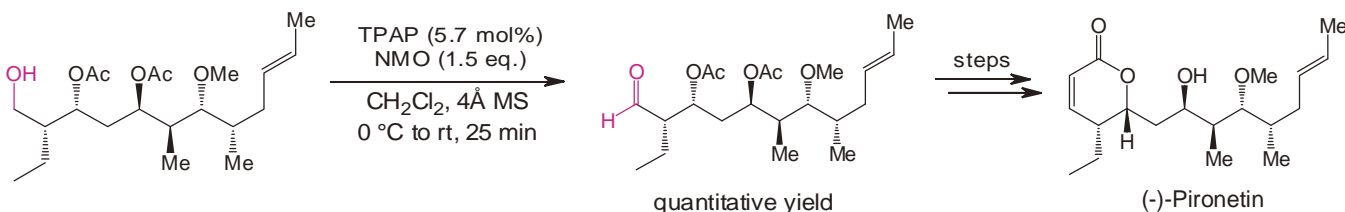
空気に安定で、第一級アルコールや第二級アルコールを酸化する触媒です。4-Methylmorpholine N-Oxide (NMO)などを共酸化剤として用い、NMO由来の水を除去するためモレキュラーシーブスを加えます。本反応はLey酸化として知られ、多くの天然物合成などに応用されています。一般に、第一級アルコールからはアルデヒドが得られますが、条件を検討することでさらにカルボン酸まで酸化することも可能です<sup>1)</sup>。強力な酸化剤で知られる四酸化ルテニウムと比較し官能基許容性が広く、アルケン、エノン、エポキシドなどの存在下でもアルコールの酸化反応が進行します。

### 特長

- 第一級および第二級アルコールに対応するカルボニル化合物に酸化
- 広い官能基許容性



### 反応例<sup>2),3)</sup>





コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 200-19531	Tetrapropylammonium Perruthenate 【TPAP】	有機合成用	250mg	5,000
New 206-19533			1g	11,000
New 204-19534			5g	35,000
576-45751	Ruthenium(VIII) Oxide	-	10mL	22,800

#### 【関連製品】

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
326-21092	4-Methylmorpholine <i>N</i> -Oxide 【NMO】	-	25g	6,500
324-21093			100g	19,000

#### 参考文献

- Hu, T., Panek, J. S.: *J. Org. Chem.*, **64**, 3000 (1999).
- Keck, G. E., Knutson, C. E., Wiles, S. A.: *Org. Lett.*, **3**, 707 (2001).
- Ward, D. E., Gai, Y., Qiao, Q.: *Org. Lett.*, **2**, 2125 (2000).

(K.OS.)

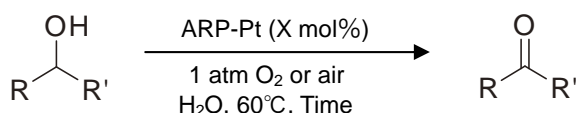
▶▶▶ ポリマー担持型 酸化触媒

### ▶▶▶ ARP 白金 (ARP : Amphiphilic Resin Particles)



polystyrene-polyethylene glycol(PS-PEG)に塩化白金を担持した不均一系触媒です。  
水系溶媒中でアルコールの酸化反応が進行します。  
また、ポリマー担持型触媒のため、反応後の回収が容易で、繰り返し利用が可能です。

#### 反応例



Entry	Substrate	X	Time (h)	Product	Yield (%)
1		5	24		82
2		(2nd use)	24		81
3		(3rd use)	24		84
4		(4th use)	24		92
5		(5th use)	24		90
6 <sup>a)</sup>		10	36		79
7 <sup>b)</sup>		1	24		99
8		5	12		81
9		5	15		87
10 <sup>a)</sup>		20	60		82

a) Reaction was carried out under air. b) 1 mol equivalent of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was added.

コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)
019-24991	ARP Platinum	250mg	12,000
015-24993		1g	36,000

#### 参考文献

Yamada, Y., Arakawa, T., Hocke, H., Uozumi, Y.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 704, (2007).

(K.K.)

二次電池添加剤 WEA シリーズは電解液に添加することで安定な被膜(SEI 膜(SEI : Solid Electrolyte Interface))を形成し、電池特性を改善できます。

## 特長

- LUMO (最低非占有分子軌道) が比較的小さい。
- 少ない添加量 (0.1%程度) で効果を発揮。
- 置換基のバリエーションが豊富。
- 充放電後の電極の膨れを抑制。

コード No.	品名	CAS No.	構造式	規格	容量	希望納入価格(円)
New 133-17751	Methylenebis(benzenesulfonate) 【WEA-14】	1086266-03-6		電池研究用	1g	照会
New 139-17753					5g	照会
New 130-17761	Methylenebis(phenylmethanesulfonate) 【WEA-17】	1264194-57-1			1g	15,000
New 136-17763					5g	49,000
New 137-17771	Methylenebis(ethanesulfonate) 【WEA-18】	1264194-44-6			1g	照会
New 133-17773					5g	照会
New 134-17781	Methylenebis(2,4,6-trimethylbenzenesulfonate) 【WEA-36】	1264194-62-8			1g	照会
New 130-17783					5g	照会
New 131-17791	Methylenebis(2-trifluoromethylbenzenesulfonate) 【WEA-67】	1264194-85-5			1g	15,000
New 137-17793					5g	49,000

## 関連製品

電池研究グレードの溶媒・塩は、水分や各種金属含量を保証しており、電池研究にお使いいただけます。

- 溶媒

【規格例】

規格項目	規格値				
	Diethyl Carbonate 【DEC】	Dimethyl Carbonate 【DMC】	Ethylene Carbonate 【EC】	Ethyl Methyl Carbonate 【EMC】	Propylene Carbonate 【PC】
含量(cGC)	98.0%以上	98.0%以上	98.0%以上	98.0%以上	98.0%以上
水分	20ppm 以下	20ppm 以下	50ppm 以下	20ppm 以下	20ppm 以下
酸(H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> として)	0.02%以下	0.1%以下	-	-	-
塩化物	5ppm 以下	5ppm 以下	5ppm 以下	5ppm 以下	5ppm 以下
Ca	1.0ppm 以下	1.0ppm 以下	1.0ppm 以下	1.0ppm 以下	1.0ppm 以下
Fe					
K					
Na					

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
047-31921	[危4-2] Diethyl Carbonate 【DEC】	電池研究用	100mL	3,000
049-31925			500mL	6,000
044-31931	[危4-1] Dimethyl Carbonate 【DMC】		100mL	3,000
046-31935			500mL	6,000
057-08491	Ethylene Carbonate 【EC】		100g	3,000
059-08495			500g	6,000
058-08301	[危4-2] Ethyl Methyl Carbonate 【EMC】		100mL	2,500
050-08305			500mL	5,200
169-25201	[危4-3] Propylene Carbonate 【PC】		100mL	2,600
161-25205			500mL	4,800

※電池研究用溶媒には使用期限があります(製造後 24 ヶ月)。

●電解質

【規格例】Lithium Hexafluorophosphate 【LiPF<sub>6</sub>】

規格項目	規格値
含量（差数法による）	99.0%以上
水分	50ppm 以下
酸（HPF <sub>6</sub> として）	0.01%以下
塩基（LiOHとして）	0.01%以下
塩化物	5ppm 以下
硫酸塩（SO <sub>4</sub> ）	20ppm 以下
硝酸塩（NO <sub>3</sub> ）	5ppm 以下
Al	2ppm 以下
Ca	2ppm 以下

規格項目	規格値
Cr	2ppm 以下
Cu	2ppm 以下
Fe	2ppm 以下
K	5ppm 以下
Mg	2ppm 以下
Na	5ppm 以下
Ni	2ppm 以下
Pb	2ppm 以下
Zn	2ppm 以下

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
121-05921	Lithium Hexafluorophosphate 【LiPF <sub>6</sub> 】	電池研究用	10g	4,500
127-05923			50g	8,500
123-06042	[危1] Lithium Perchlorate 【LiClO <sub>4</sub> 】		25g	6,000
125-06041			100g	18,000
128-06031	[劇-II] Lithium Tetrafluoroborate 【LiBF <sub>4</sub> 】		5g	5,500
126-06032			25g	12,000

(K.K.)

▶ エタノール、*o*-ジクロロベンゼン、DMSO を追加！

## ▶▶▶ 脱酸素溶媒シリーズ



溶存酸素含量 1ppm 以下、水分含量 0.001%(10ppm)以下を保証した高品質な有機合成用溶媒です。  
酸素・水分を嫌う有機合成反応にご使用下さい。

### 規格例

【Toluene, Deoxidized】

規格項目	規格値
含量	99.5%以上
密度(20℃)	0.864~0.868g/mL
溶存酸素	1ppm 以下
水分	0.001%以下



コード No.	品名	溶存酸素	水分含量	容量	希望納入価格(円)
New 047-33045	[危4-3] <i>o</i> -Dichlorobenzene, Deoxidized	1ppm 以下	0.001%	500mL	6,000
041-32345	Dichloromethane, Deoxidized			500mL	4,400
044-32075	[危4-2] <i>N,N</i> -Dimethylformamide, Deoxidized			500mL	5,100
New 042-32875	[危4-3] Dimethyl Sulfoxide, Deoxidized			500mL	7,600
New 054-08705	[危4-7] Ethanol, Deoxidized (99.5)			500mL	5,300
080-09305	[危4-1] Hexane, Deoxidized			500mL	4,200
135-17515	[劇-III] [危4-7] Methanol, Deoxidized			500mL	4,150
206-18531				100mL	2,600
208-18535	[危4-1] Tetrahydrofuran, Deoxidized, Stabilizer Free			500mL	4,800
204-18537				18L	照会
209-18705	[危4-1] Tetrahydrofuran, Deoxidized, with Stabilizer			500mL	4,900
202-18675	[劇-III] [危4-1] Toluene, Deoxidized			500mL	4,100
241-00895	[劇-III] [危4-2] Xylene, Deoxidized			500mL	4,400

脱酸素溶媒には使用期限があります（製造後 12 ヶ月）。






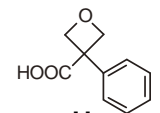
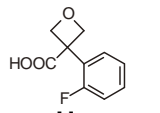
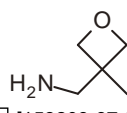
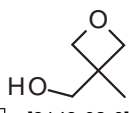
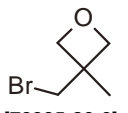
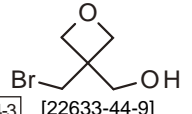
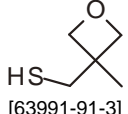
18L 容量は容器にキャニスター缶を使用しています。キャニスター缶はリンク容器です。

ご使用後は当社代理店までご返却下さい。

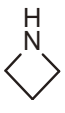
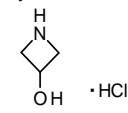

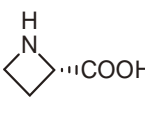
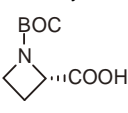
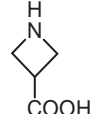
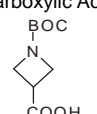
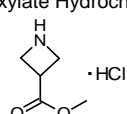
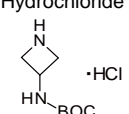
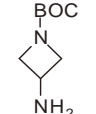
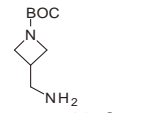
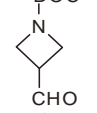

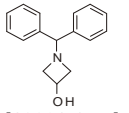
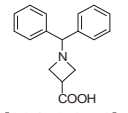
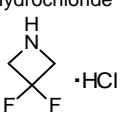
(K.K.)

今回はオキセタン化合物およびアゼチジン化合物をご紹介します。  
記載以外の容量での供給も承っております。当社または当社代理店にお問い合わせ下さい。

### オキセタン化合物

<p>3-Hydroxyoxetane</p>  <p>危4-3 [7748-36-9] 354-31501 1g 7,000円 350-31503 5g 22,000円</p>	<p>3-Bromooxetane</p>  <p>危4-2 [39267-79-3] 355-32491 100mg 6,000円 351-32493 500mg 14,000円</p>	<p>3-Hydroxy-3-methyloxetane</p>  <p>危4-2 [162816-08-2] 357-33171 100mg 9,000円 353-33173 500mg 28,000円</p>	<p>3-Methyl-3-oxetanecarbaldehyde</p>  <p>危4-2 [99419-31-5] 353-33271 100mg 6,000円 359-33273 500mg 15,000円</p>	<p>3-Methyl-3-oxetanecarboxylic Acid</p>  <p>[28562-68-7] 350-32821 100mg 7,500円</p>
<p>3-Phenyl-3-oxetanecarboxylic Acid</p>  <p>[-] 357-28661 100mg 10,000円 353-28663 500mg 32,000円</p>	<p>3-(2-Fluorophenyl)-3-oxetanecarboxylic Acid</p>  <p>[-] 354-28671 100mg 20,000円</p>	<p>3-Methyl-3-oxetanemethanamine</p>  <p>危4-2 [153209-97-3] 357-33291 100mg 8,000円 353-33293 500mg 25,000円</p>	<p>3-Methyl-3-oxetanemethanol</p>  <p>危4-3 [3143-02-0] 325-58971 5g 4,300円 323-58972 25g 11,000円</p>	<p>3-(Bromomethyl)-3-methyloxetane</p>  <p>危4-2 [78385-26-9] 350-32201 100mg 7,500円 356-32203 500mg 25,000円</p>
<p>3-(Bromomethyl)-3-oxetanemethanol</p>  <p>危4-3 [22633-44-9] 358-32481 100mg 6,000円 354-32483 500mg 16,000円</p>	<p>3-Methyl-3-oxetanemethanethiol</p>  <p>危4-2 [63991-91-3] 356-33261 100mg 7,500円 352-33263 500mg 23,000円</p>			

### アゼチジン化合物

<p>Azetidine</p>  <p>危4-1 [503-29-7] 324-92141 200mg 29,500円</p>	<p>3-Hydroxyazetidine Hydrochloride</p>  <p>[18621-18-6] 359-15551 5g 9,000円 357-15552 25g 27,000円</p>	<p>N-BOC-3-hydroxyazetidine</p>  <p>[141699-55-0] 357-17051 1g 7,000円 353-17053 5g 18,000円</p>	<p>L-Azetidine-2-carboxylic Acid</p>  <p>[2133-34-8] 328-95221 100mg 5,500円 324-95223 500mg 16,500円</p>	<p>(S)-N-BOC-azetidine-2-carboxylic Acid</p>  <p>[51077-14-6] 353-32791 1g 22,000円</p>
<p>3-Azetidinecarboxylic Acid</p>  <p>[36476-78-5] 357-29401 1g 5,500円 353-29403 5g 15,000円</p>	<p>N-BOC-azetidine-3-carboxylic Acid</p>  <p>[142253-55-2] 354-17061 1g 9,000円 350-17063 5g 27,000円</p>	<p>Methyl Azetidine-3-carboxylate Hydrochloride</p>  <p>[100202-39-9] 351-30911 1g 13,000円 357-30913 5g 50,000円</p>	<p>3-N-BOC-aminoazetidine Hydrochloride</p>  <p>[217806-26-3] 352-19321 1g 28,000円</p>	<p>N-BOC-3-aminoazetidine</p>  <p>危4-3 [193269-78-2] 350-17041 1g 13,000円 356-17043 5g 42,000円</p>
<p>1-BOC-3-(aminomethyl)azetidine</p>  <p>危4-3 [325775-44-8] 353-19111 1g 25,000円</p>	<p>N-BOC-3-formylazetidine</p>  <p>危4-3 [177947-96-5] 355-32251 1g 27,000円</p>	<p>N-BOC-3-iodoazetidine</p>  <p>危4-3 [254454-54-1] 352-32901 5g 22,000円</p>	<p>N-Diphenylmethyl-3-hydroxyazetidine</p>  <p>[18621-17-5] 358-33601 5g 7,000円 356-33602 25g 21,000円</p>	<p>1-(Diphenylmethyl)azetidine-3-carboxylic Acid</p>  <p>[36476-87-6] 324-93121 500mg 11,000円</p>
<p>3,3-Difluoroazetidine Hydrochloride</p>  <p>[288315-03-7] 353-12531 500mg 35,000円</p>				

(K.OS.)

中圧クロマト用キラルカラム CHIRALFLASH® IE が株式会社ダイセルから 2013 年 8 月に発売されました。

中圧クロマト法は目的成分を簡易に分離精製する手段として現在幅広く普及しています。中圧クロマト用キラルカラムの製品化により光学活性体を手軽に入手出来るようになりました。既に発売されている CHIRALFLASH® IA/IC/ID/IF のラインアップに CHIRALFLASH® IE が加わることで分離対象化合物の範囲がさらに広がります。

CHIRALFLASH® IE には、HPLC 用キラルカラム CHIRALPAK® IE と同じ、不斉識別能の高いキラルセクター(IE: アミロース トリス(3,5-ジクロロフェニルカルバメート))を 20 $\mu$ m の球状シリカゲルに固定化した充てん剤を使用しています。また充てん剤に耐溶剤性があるため、ヘキサンやアルコールだけでなく酢酸エチルやハロゲン系溶媒など種々の有機溶媒を溶離液として使用することができます。

カラム材質はフッ素系樹脂で、溶剤によるカラムの形状変化がないことから、使い捨てではなく繰り返し使用が可能です。また従来品と同様、市販されている全ての中圧用分取装置で使用できるよう接続部品を取り揃えています。

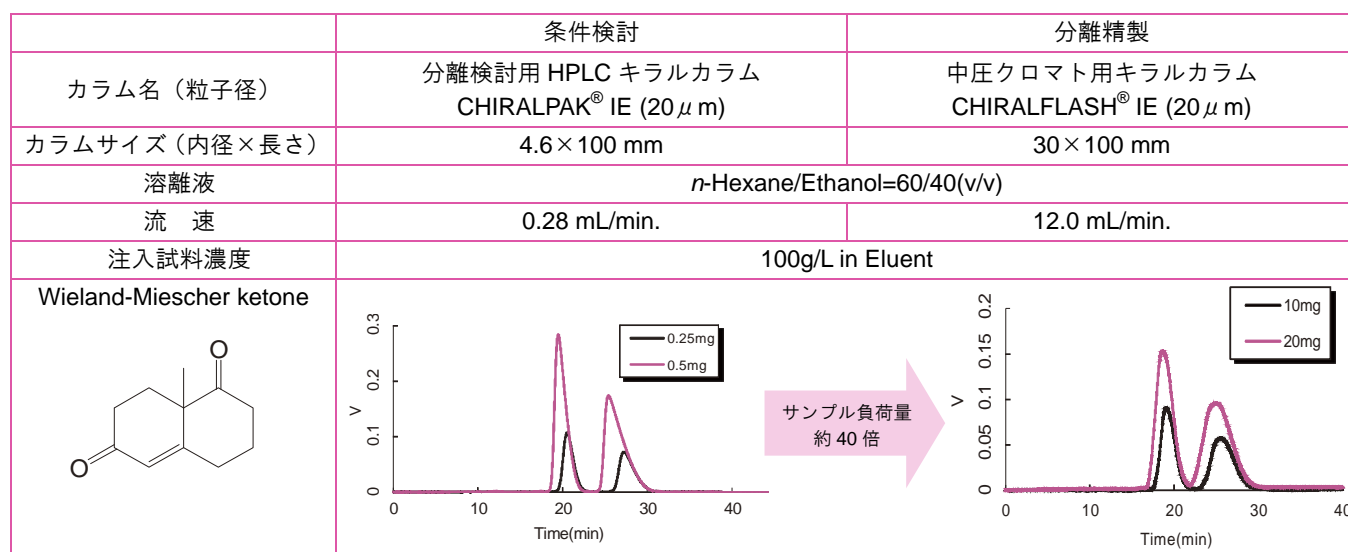


図. Wieland-Miescher ketone の CHIRALFLASH® IE による分離精製例

分離検討用 HPLC キラルカラム CHIRALPAK® IE (粒子径: 20 $\mu$ m) で設定した溶離液を用い、流速、サンプル負荷量をカラムの断面積に比例し設定しました。その結果、上図のように分離検討用 HPLC キラルカラム CHIRALPAK® IE (粒子径: 20 $\mu$ m) で設定した分離条件を CHIRALFLASH® IE の分取条件に容易にスケールアップする事ができ、良好に分離精製する事が可能です。また分離条件の検討が容易に行えるキラル TLC プレート、2L-ChiralTLC® IE の発売を予定しております。詳細は改めてご案内いたします。

コード No.	メーカーコード	カラム名	内径(mm)	長さ(mm)	粒子径( $\mu$ m)	充てん剤量(g)	希望納入価格(円)
306-95801	80M73	CHIRALFLASH® IA	30	100	20	40	300,000
303-95811	83M73	CHIRALFLASH® IC	30	100	20	40	300,000
309-99431	84M73	CHIRALFLASH® ID	30	100	20	40	300,000
386-02531	85M73	CHIRALFLASH® IE	30	100	20	40	300,000
385-01261	86M73	CHIRALFLASH® IF	30	100	20	40	300,000

【関連製品】

コード No.	メーカーコード	カラム名	内径(mm)	長さ(mm)	粒子径( $\mu$ m)	充てん剤量(g)	希望納入価格(円)
389-02521	85223	CHIRALPAK® IE	4.6	100	20	1	80,000

CHIRALFLASH® IE の詳細は、株式会社ダイセルの HP でご紹介しています。 <http://www.daicelchiral.com/>  
 CHIRALPAK、CHIRALFLASH、2L-ChiralTLC は、株式会社ダイセルの登録商標です。

(G.KT.)

▶▶▶ 細孔径 6nm の破砕状シリカゲル  
**Wakogel® 60N シリーズ**



Wakogel® シリーズに新製品 Wakogel® 60N を追加しました。分取・精製用に最も用いられている、細孔径 6nm の破砕状シリカゲルです。オープンカラムから低圧・フラッシュクロマトグラフィーまで幅広い用途でお使いいただけます。

## 特 長

- 細孔径 6nm の破砕状シリカゲル
- 幅広い用途で使用可能（オープンカラムからフラッシュクロマトグラフィーまで）

コード No	品 名	形状	粒子径 (μm)	細孔径 (nm)	細孔容量 (mL/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	pH	容 量	希望納入価格 (円)
New 235-02695	Wakogel® 60N, 150~425 μm	破砕状	150~425	6	0.85	550	6.5~7.5	500g	4,800
New 239-02693								2kg	13,500
New 231-02697								10kg	52,000
New 239-02698								25kg	照 会
New 238-02705	Wakogel® 60N, 63~212 μm	破砕状	63~212	6	0.85	550	6.5~7.5	500g	4,600
New 232-02703								2kg	13,500
New 234-02707								10kg	38,000
New 232-02708								25kg	照 会

物性（細孔径、細孔容量、比表面積）は参考値です。

### 【関連製品】

球状シリカゲルは Wakosil® シリーズ、破砕状シリカゲルは Wakogel® シリーズとして、様々な物性のシリカゲルを品揃えています。

コード No	品 名	形状	粒子径 (μm)	細孔径 (nm)	細孔容量 (mL/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	pH	容 量	希望納入価格 (円)
235-02455	Wakosil® HC-N	球状	35~63	3	0.6	780	6.5~7.5	500g	8,000
233-02451								2kg	25,000
231-02457								10kg	照 会
230-01665	Wakosil® C-200	球状	64~210	6	0.75	475	6.5~7.5	500g	5,500
238-01661								2kg	16,000
236-01667								10kg	照 会
237-01675	Wakosil® C-300	球状	40~64	6	0.75	475	6.5~7.5	500g	7,000
235-01671								2kg	22,000
233-01677								10kg	照 会
230-00065	Wakogel® C-100	破砕状	150~425	7	0.8	450	5.5~7.0	500g	4,800
238-00061								2kg	13,500
236-00067								10kg	照 会
236-01427	Wakogel® C-100E	破砕状	75~150	7	0.8	450	5.5~7.5	10kg	照 会
237-00075	Wakogel® C-200						5.5~7.0	500g	4,600
235-00071								2kg	13,500
233-00077	Wakogel® C-200E	破砕状	45~75	7	0.8	450	5.5~7.5	10kg	照 会
234-00085	Wakogel® C-300							500g	4,500
232-00081								2kg	13,500
230-00087	Wakogel® C-300E	破砕状	20~40	7	0.8	450	-	10kg	照 会
230-01447	Wakogel® C-300HG							500g	5,000
238-01465								2kg	15,000
236-01461	Wakogel® C-400HG	破砕状	5~20	7	0.8	450	-	10kg	照 会
234-01467								500g	5,000
235-01475									2kg
233-01471	Wakogel® C-500HG	破砕状	5~20	7	0.8	450	-	10kg	照 会
231-01477								500g	5,500
232-01485	Wakogel® C-500HG	破砕状	5~20	7	0.8	450	-	500g	5,500

コード No	品名	形状	粒子径 (μm)	細孔径 (nm)	細孔容量 (mL/g)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	pH	容量	希望納入価格 (円)
232-00905	Wakogel <sup>®</sup> LP-60	破砕状	40~60	7	0.8	450	-	500g	6,300
239-00915	Wakogel <sup>®</sup> LP-40		20~40					500g	10,500
236-00925	Wakogel <sup>®</sup> LP-20		10~20					500g	18,700
239-00895	Wakogel <sup>®</sup> FC-40		20~40					500g	10,500
235-00897								10kg	照会
232-00885	Wakogel <sup>®</sup> FC-40FM	500g	15,700						
239-02311	Wakogel <sup>®</sup> 50NH <sub>2</sub>	破砕状	38~63	6.5	0.7	450	8.5~11.5	100g	8,000
231-02315	(シリカゲル NH <sub>2</sub> )							500g	28,000

(K.TN.)

## 合成材料

▶▶▶ アミドカップリング反応に威力を発揮

### SiliaBond HOBt



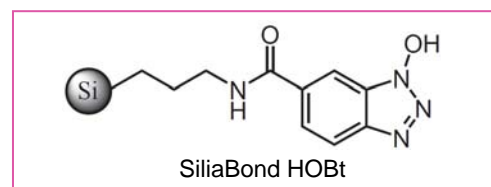
1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(HOBt)は、ペプチド合成におけるアミドカップリング反応試薬として常用されています。HOBt を用いることで、収量が上がり、アミノ酸のラセミ化が低減するメリットがあります。

SiliCycle 社の SiliaBond HOBt は、HOBt にシリカゲルを結合させた製品です。シリカゲルが結合しているため、無水 HOBt の爆発の危険性を抑制することができます。また SiliaBond HOBt は、N,N-ジイソプロピルエチルアミンのような塩基性物質を用いた通常の実験条件で容易に活性化します。またシリカゲルに担持されているので、再利用が可能です。

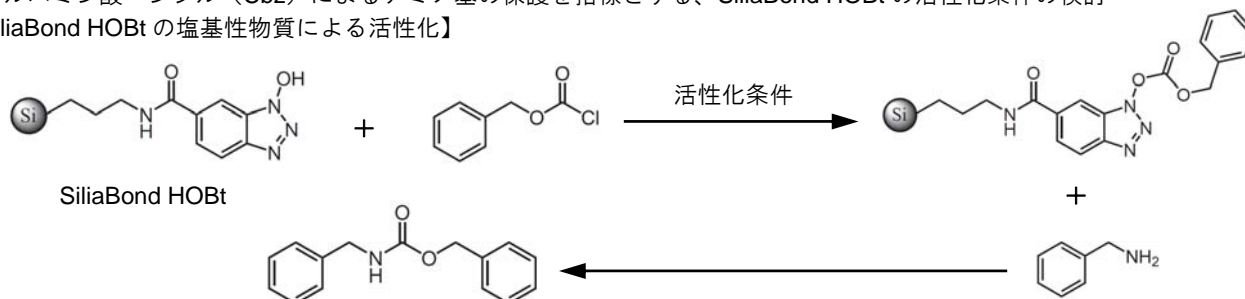
### 特長

- 反応操作が容易
- 過剰のみの精製が可能
- 爆発性がない
- 再利用が可能

### 反応例



- カルバミン酸ベンジル (Cbz) によるアミノ基の保護を指標とする、SiliaBond HOBt の活性化条件の検討  
【SiliaBond HOBt の塩基性物質による活性化】



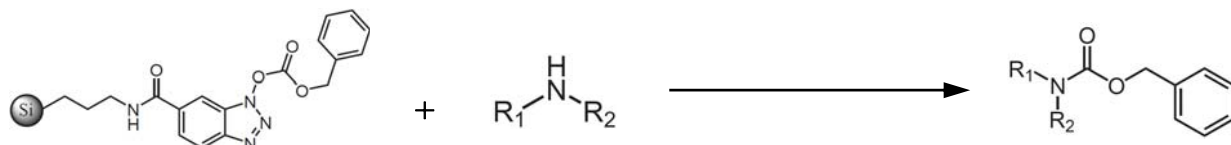
#### 【活性化の至適条件】

反応	活性化条件	塩基性物質	Cbz 変換率 (%)
1	クロロギ酸ベンジル 4 当量 ジクロロメタン、室温、1 時間	無し	16
2	クロロギ酸ベンジル 4 当量 ジクロロメタン、室温、1 時間	トリエチルアミン 4 当量	44
3	クロロギ酸ベンジル 4 当量 ジクロロメタン、室温、1 時間	ピリジン 4 当量	53
4	クロロギ酸ベンジル 4 当量 ジクロロメタン、室温、1 時間	N,N-ジイソプロピルエチルアミン 4 当量	96
5	クロロギ酸ベンジル 4 当量 ジクロロメタン、室温、1 時間 SiliaBond HOBt 再利用 (3 回目)	N,N-ジイソプロピルエチルアミン 4 当量	95
6	クロロギ酸ベンジル 4 当量 ジクロロメタン、室温、1 時間	N,N-ジイソプロピルエチルアミン 1 当量	93
7	クロロギ酸ベンジル 4 当量 ジクロロメタン、室温、1 時間	N,N-ジイソプロピルエチルアミン 2 当量	95
8	クロロギ酸ベンジル 4 当量 MW 100W, 50°C、10 分	無し	84

変換率は GC-MS によって単離された物質から算出した

● SiliaBond HOBt によるアミノ基の保護

【SiliaBond HOBt によるアミノ基の保護反応】



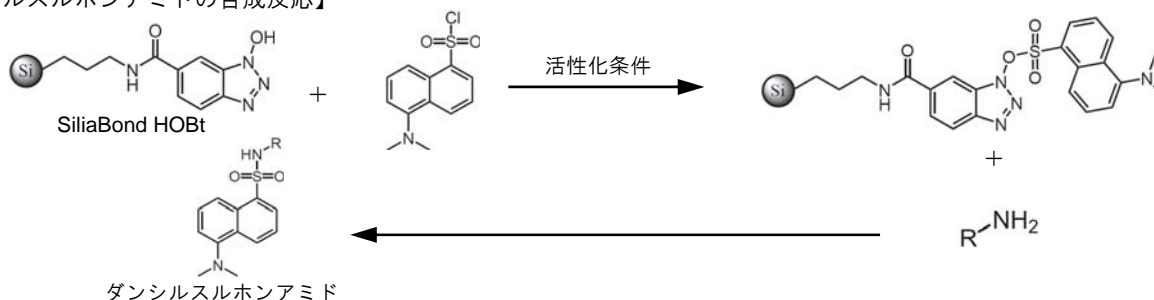
【様々なアミノ基の保護例】

反応	アミン	保護されたアミン	Cbz 保護率 (%)
1			98 (4 時間)
2			94 (4 時間) 96 (16 時間)
3			81 (16 時間)
4			93 (4 時間) 98 (16 時間)
5			99 (4 時間)
6			98 (4 時間)
7			63 (4 時間)
8			93 (16 時間)
9			53 (16 時間)

保護率は GC-MS によって単離された物質から算出した

● SiliaBond HOBt によるダンシルスルホンアミドの合成

【ダンシルスルホンアミドの合成反応】



【ダンシルスルホンアミドの合成例】

反応	アミン	アミン変換率 (%)	反応	アミン	アミン変換率 (%)
1		97	4		99
2		99	5		99
3		74	6		99

アミン変換率は GC-MS によって算出した

コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
510-91401	R70730B	SiliaBond® HOBt	5g	21,300
516-91403			10g	33,200
518-91402			25g	65,000

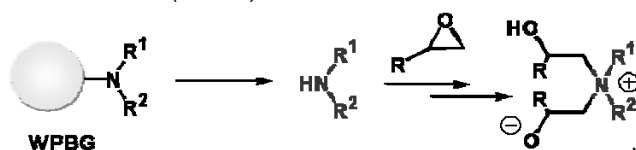
(U.T.)



## 光塩基発生剤 WPBG シリーズ



WPBG シリーズは光を照射することで塩基(アミン)を発生する化合物です。エポキシ樹脂の硬化、酸の中和等に使用できます。



WPBG : Wako Photo Base Generator

### 特長

- 金属の腐食、樹脂の変性がない。
- エポキシ、ポリアミック酸などの樹脂の硬化が可能。
- 酸素が反応の邪魔をしない。

コード No.	品名【別名】	構造	容量	希望納入価格(円)
359-33631	9-Anthrylmethyl Piperidine-1-carboxylate 【WPBG-015】		1g	11,000
355-33633			5g	38,000
356-33641	9-Anthrylmethyl N,N-Diethylcarbamate 【WPBG-018】		1g	11,000
352-33643			5g	38,000
354-33701	(E)-N-Cyclohexyl-3-(2-hydroxyphenyl)acrylamide 【WPBG-025】		1g	11,000
350-33703			5g	38,000
351-33711	(E)-1-Piperidino-3-(2-hydroxyphenyl)-2-propen-1-one 【WPBG-027】		1g	11,000
357-33713			5g	38,000
353-33651	9-Anthrylmethyl N-Cyclohexylcarbamate 【WPBG-041】		1g	11,000
359-33653			5g	38,000
352-33741	Guanidinium 2-(3-Benzoylphenyl)propionate 【WPBG-082】		1g	11,000
358-33743			5g	38,000
357-33671	1-(Anthraquinon-2-yl)ethyl Imidazole-1-carboxylate 【WPBG-140】		1g	11,000
353-33673			5g	38,000
358-33721	(2-Nitrophenyl)methyl 4-Hydroxypiperidine-1-carboxylate 【WPBG-158】		1g	11,000
354-33723			5g	38,000
355-33731	(2-Nitrophenyl)methyl 4-(Methacryloyloxy)piperidine-1-carboxylate 【WPBG-165】		1g	12,000
351-33733			5g	40,000
354-33681	1-(Anthraquinon-2-yl)ethyl N,N-Dicyclohexylcarbamate 【WPBG-166】		1g	11,000
350-33683			5g	38,000
356-33761	Dicyclohexylammonium 2-(3-Benzoylphenyl)propionate 【WPBG-167】		1g	11,000
352-33763			5g	38,000
359-33751	Cyclohexylammonium 2-(3-Benzoylphenyl)propionate 【WPBG-168】		1g	11,000
355-33753			5g	38,000
350-33661	9-Anthrylmethyl N,N-Dicyclohexylcarbamate 【WPBG-172】		1g	11,000
356-33663			5g	38,000
351-33691	1-(Anthraquinon-2-yl)ethyl N-Cyclohexylcarbamate 【WPBG-174】		1g	11,000
357-33693			5g	38,000

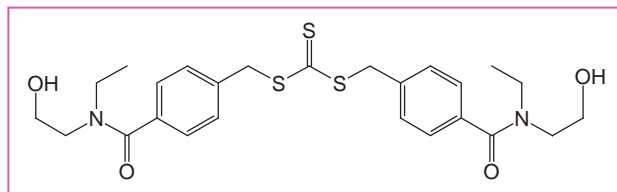
(K.K.)

## 精密ラジカル重合に 新規 RAFT 剤

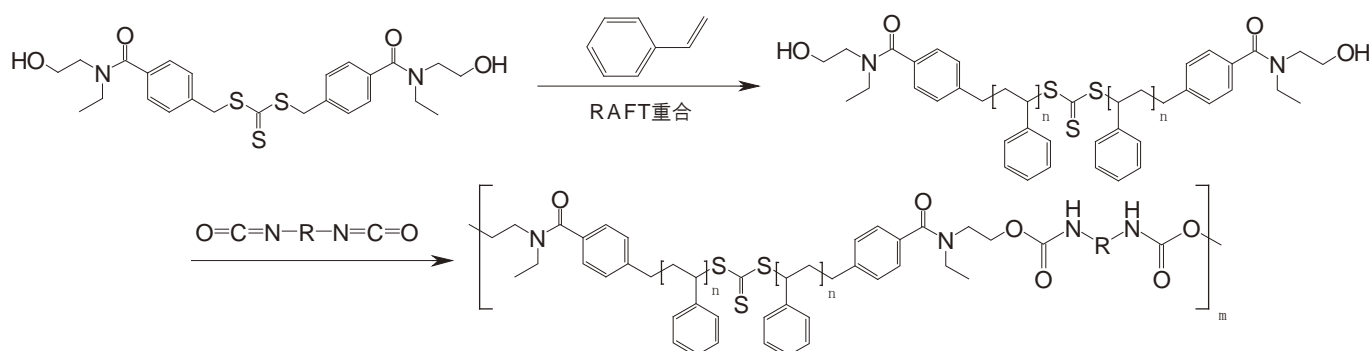


RAFT 重合は制御リビングラジカル重合手法の一つであり、分子量の分布範囲の狭いポリマーの合成が可能です。制御リビングラジカル重合の中でも、RAFT 重合は様々なラジカル重合性モノマーに応用でき、また反応系にハロゲン・重金属を含まない等の利点があります。

本品はトリチオカーボネート型の RAFT 剤で、両末端にヒドロキシル基を有しています。これにより末端反応性のポリマーの合成、鎖延長反応・架橋反応等への利用が可能です。



### 反応例



コード No.	品名	CAS No.	規格	容量	希望納入価格(円)
029-17961	Bis[4-[ethyl-(2-hydroxyethyl)carbamoyl]benzyl]	948877-09-6	有機合成用	5g	7,000
027-17962	Trithiocarbonate			25g	16,000

\* 本品は近畿大学分子工学研究所 遠藤先生により開発されました。

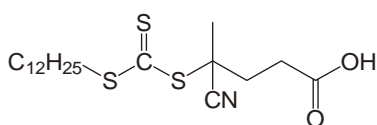
### 参考文献

- 1) Sudo, A., Hamaguchi, T., Aoyagi, N., Endo, T.: *Polym. Chem.*, **51**, 318-326 (2013).
- 2) 和光純薬時報, **81**(2), 2-4 (2013).

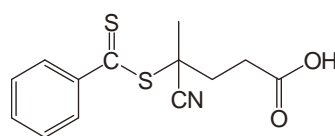
### 関連製品



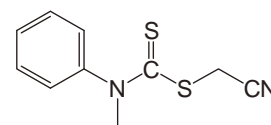
Strem 社の RAFT 剤を紹介します。



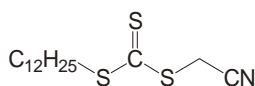
1



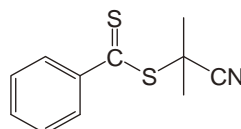
2



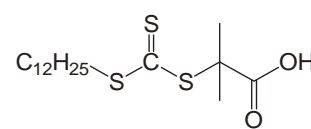
3



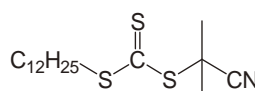
4



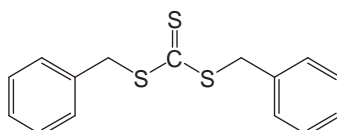
5



6



7



8

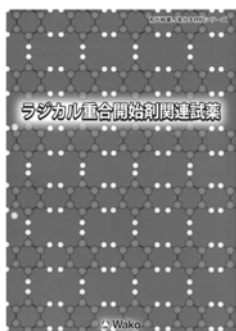
●RAFT 剤の選定

番号	スチレン	アクリレート	アクリルアミド	メタクリレート	ビニルエステル	ビニルアミド
1	—	—	—	—	+++	+++
2	+++	+++	+++	—	—	—
3	++	+	—	+++	+++	—
4	++	+	+	+++	+++	—
5	+++	++	++	+++	+++	—
6	+++	++	++	+++	+++	—
7	+++	++	++	+	+	—
8	++	++	++	—	—	—

(“+”の数は適合度を表し、“—”は使用に適しないことを表しています。)

番号	コード No.	メーカーコード	品名	CAS No.	容量	希望納入価格(円)
1	551-01401	16-0415	劇-Ⅲ 4-Cyano-4-(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanoic acid	870196-80-8	500mg	16,500
	557-01403				2g	45,900
	555-01404				10g	137,800
2	556-01451	16-0422	劇-Ⅲ 4-Cyano-4-(thiobenzoylthio)pentanoic acid	201611-92-9	500mg	14,400
	552-01453				2g	40,600
	550-01454				10g	122,000
3	559-01441	16-0423	劇-Ⅲ 2-Cyanomethyl-N-methyl-N-phenyldithiocarbamate	76926-16-4	500mg	14,400
	555-01443				2g	40,600
	553-01444				10g	122,000
4	558-01411	16-0425	劇-Ⅲ S-Cyanomethyl-S-dodecyltrithiocarbonate	796045-97-1	500mg	16,500
	554-01413				2g	45,900
	552-01414				10g	137,800
5	554-01511	16-0430	劇-Ⅲ 2-Cyanoprop-2-yl-dithiobenzoate	201611-85-0	500mg	14,400
	550-01513				2g	40,600
	558-01514				10g	122,000
6	553-01461	16-0460	2-Methyl-2-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]propanoic acid	461642-78-4	500mg	14,400
	559-01463				2g	40,600
	557-01464				10g	122,000
7	555-01421	16-0610	劇-Ⅲ S-(2-Cyanoprop-2-yl)-S-dodecyltrithiocarbonate	870196-83-1	500mg	14,400
	551-01423				2g	40,600
	559-01424				10g	122,000
8	550-01471	16-0617	S,S-Dibenzyltrithiocarbonate	26504-29-0	500mg	14,400
	556-01473				2g	40,600
	554-01474				10g	122,000

●ラジカル重合開始剤関連試薬パンフレットのご案内



ラジカル重合反応に用いる関連試薬をまとめたパンフレットを別途ご用意しておりますのでお問い合わせ下さい。

アゾ重合開始剤・ATRP 配位子・重合禁止剤、およびスチレン系・アクリレート系のモノマーなどを掲載しています。

【カタログ請求先】

Wako Organic Square 係

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

(U.TN.)

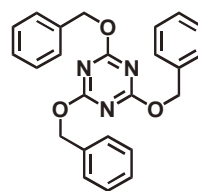
▶▶▶ 酸触媒下で使用する新規 O-ベンジル化剤

## TriBOT 2,4,6-tris(benzyloxy)-1,3,5-triazine

**NARD** Chemicals, Ltd.

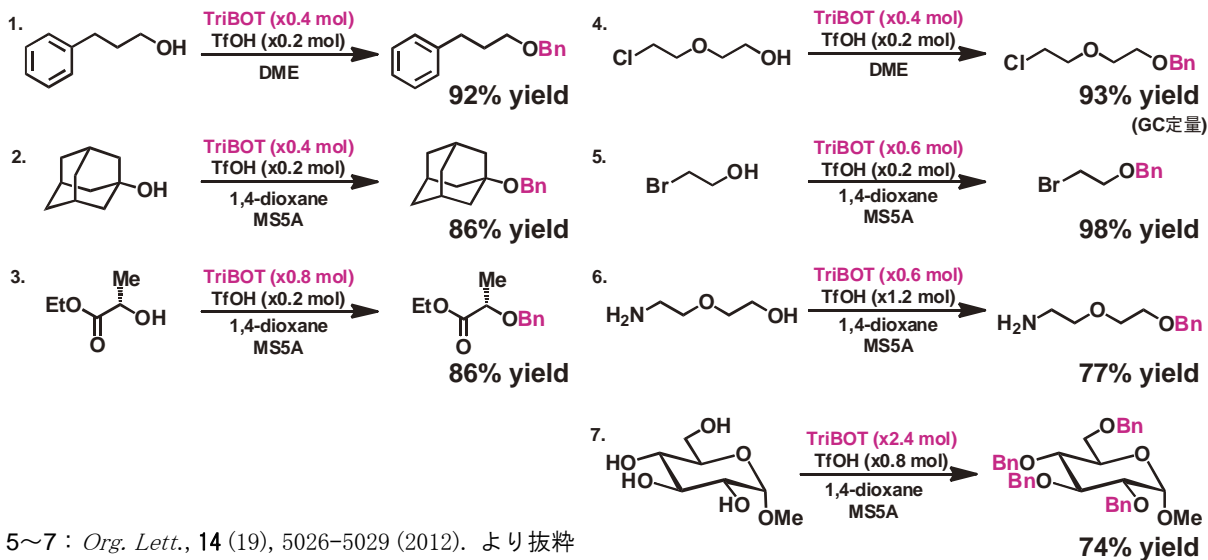
### 特長

- 室温下混ぜるだけで簡単に反応。
- 催涙性がなく取り扱いが容易。
- 官能基許容性に優れ高収率。
- ベンジル基3つが反応に寄与。



CAS No.7285-83-8  
2,4,6-tris(benzyloxy)-1,3,5-triazine

### 反応例



1~3, 5~7: *Org. Lett.*, **14** (19), 5026-5029 (2012). より抜粋

4: ナードケミカルズの検討結果

コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)
385-02182	TriBOT [2,4,6-tris(benzyloxy)-1,3,5-triazine]	25g	12,000
387-02181		100g	36,000

\* 本品は金沢大学 医薬保健研究域薬学系 国嶋崇隆教授により開発されました。

\* 特許出願中。

### 参考文献

1) Kunishima, M. *et al.*: *Org. Lett.*, **14**, 5026 (2012).

(U.TN.)

### カタログ表示記号

#### 法規制該当品目表示

特定毒-I 特定毒物	危1 危険物第一類	危4.4 危険物第四類第四石油類	審-1* 第一種特定化学物質
毒-I 毒物等級1	危2 危険物第二類	危4.ア 危険物第四類アルコール類	特麻原 特定麻薬向精神薬原料
毒-II 毒物等級2	危3 危険物第三類	危4.特 危険物第四類特殊引火物	毒素* 「国民保護法」生物・毒素兵器の製造、使用防止のため、「毒素等」を試験研究用に使用することを確認する証を頂戴しております。
劇-I 劇物等級1	危4.1 危険物第四類第一石油類	危4.油 危険物第四類動植物油類	
劇-II 劇物等級2	危4.2 危険物第四類第二石油類	危5 危険物第五類	
劇-III 劇物等級3	危4.3 危険物第四類第三石油類	危6 危険物第六類	

※本カタログに記載されておりますのは上記主要な法規に関してのみであり、全ての法規の表示はしていません。 該当法規の詳細については Siyaku.com よりご確認ください。

掲載内容は、2013年8月時点での情報です。最新情報は Siyaku.com(<http://www.siyaku.com/>) をご参照下さい。

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、「医薬品」、「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 (学術課)  
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 (学術課)  
営業所: 九州 TEL: 092-622-1005 中国 TEL: 082-285-6381 東海 TEL: 052-772-0788  
藤沢 TEL: 0466-29-0351 筑波 TEL: 029-858-2278 東北 TEL: 022-222-3072  
北海道 TEL: 011-271-0285

URL: <http://www.wako-chem.co.jp> E-mail: [labchem-tec@wako-chem.co.jp](mailto:labchem-tec@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

#### Wako Overseas Offices:

● Wako Chemicals USA, Inc.  
Head Office (Richmond, VA) TEL: +1-804-714-1920 <http://www.wakousa.com>  
Los Angeles Sales Offices (CA) TEL: +1-949-679-1700  
Boston Sales Offices (MA) TEL: +1-617-354-6772  
● Wako Chemicals GmbH (European Office) TEL: +49-2131-311-0 <http://www.wako-chemicals.de>

■ 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](mailto:org@wako-chem.co.jp)  
URL: <http://www.wako-chem.co.jp>