

47

MARCH・2014

# Organic Square

有機化学情報誌  
[オーガニックスクエア]



P.8 リチウム内包フラーレン

## 特別講座

- 02 実用的不斉水素化触媒の開発  
浜理薬品工業株式会社 嶋津 正治、佐藤 達典
- 08 リチウムイオン内包フラーレン  $\text{Li}^+@C_{60}$  の基礎と応用 その1  
名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科 青柳 忍  
東京大学大学院理学系研究科 松尾 豊

## グリーンケミストリー

- 06 CHIRAZYME

## 合成材料

- 04 不斉水素化イリジウム触媒
- 07 2,4,6-Trichlorophenyl Formate  
N-Formylsaccharin
- 10 リチウム内包フラーレン
- 10 ナノ金属分散液
- 16 ターボグリニャール試薬・グリニャール試薬
- 17 テトラフルオロほう酸塩ホスフィンリガンド
- 19 Umicore メタセシス触媒シリーズ
- 20 NHC 配位子

## 合成関連器材

- 04 CHIRALFLASH<sup>®</sup>、2L-ChiralTLC<sup>®</sup>
- 12 Wakogel<sup>®</sup> 60N シリーズ
- 13 有機溶媒精製ユニット-mini

## 分析

- 14 NMR 用溶媒
- 15 NMR テストチューブ

 **Wako**

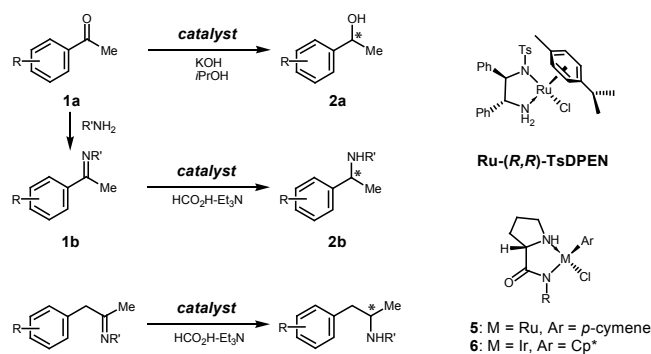
実用的不斉水素化触媒の開発

浜理薬品工業株式会社 嶋津 正治、佐藤 達典

光学活性アミン構造は有用天然物・医薬品・農薬などにおいて、最も重要な構成成分の一つである。光学活性アミンは種々な方法で調製されている。特に、非対称イミンの水素移動型不斉水素化反応による光学活性アミンの合成は、高压反応機器などの特別な設備を必要とせず、工業的製造法として注目に値する<sup>1)</sup>。例えば、野依・碓屋らによって開発されたキラルなルテニウム(II)錯体(**Ru-TsDPEN**)を触媒とする水素移動型不斉水素化反応(Asymmetric Transfer Hydrogenation、以下ATHと略記)は、この分野で先鞭を切った(**Scheme 1**)<sup>2)</sup>。

一方、**2b**のホモログであるキラルな $\alpha$ -置換- $\beta$ -フェネチルアミン類**4**(多くの薬理活性化合物の構成成分)の合成には不適であった。すなわち、**1b**のホモログである**3**の不斉水素化反応によって光学活性フェネチルアミン類**4**を効率良く製造することは未だ確立されていなかった(**Scheme 1**)。

Scheme 1



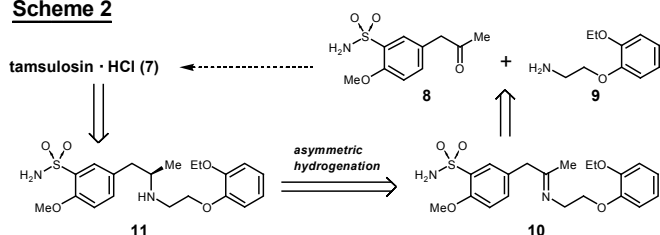
我々は、水素移動型不斉水素化に注目し、キラルリガンドとしてプロリンアミド類を選び、新規なルテニウム(II)錯体**5**及びイリジウム(III)錯体**6**を合成し、検討した。これらの錯体触媒はフェニルアセトンに由来するイミン**3**の不斉水素化反応において、従来にない高い立体選択性と反応性を発現することを見出した。特に、イリジウム錯体**6**は、2位に置換基を有するキノリン類の不斉水素化反応にて、高収率・高不斉収率で対応する光学活性1,2,3,4-テトラヒドロキノリンが得られることを見出した。本不斉触媒は、様々なケトン類のATHにも適用でき、対応する光学活性アルコールが得られることを見出した。

以下に、その概要について述べる。

1. フェニルアセトンイミンの不斉水素化触媒の開発と tamsulosin・塩酸塩合成への応用(Scheme 2)

基質**10**に対し、Ru-TsDPENを触媒とするATHを検討したが、低不斉収率(20%ee程度)であった(**Scheme 2**)。

Scheme 2



そこで、より効率の高いATHの開発を目指して、新たな

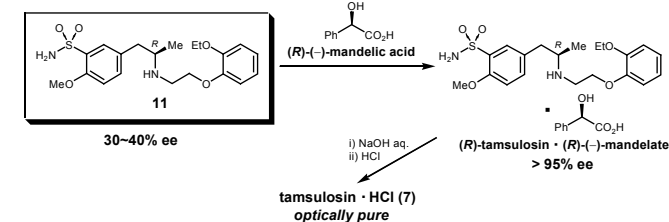
キラル配位子を幅広く探索した。L-プロリンアミド類をキラル配位子とするルテニウム(II)錯体**5**が、より高い反応性(変換率)と不斉収率(%ee)を与えることを見出した。さらに、配位子について詳細に検討した。本反応ではプロリンアミドのアミド窒素原子上の置換基Rの種類が不斉収率に大きく影響することが判明した(**Table 1**)。

Table 1

Chiral Ru-catalyst	Conversion (%)	ee (%)
Ru-( <i>R,R</i> )-TsDPEN	90.8	21.8
R of Prolinamide Ligand		
H ( <b>5a</b> )	100	21.1
L-Phenylalanyl	96.4	3.7
2-Pyridyl	93.9	6.2
4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl	85.0	3.3*
6-Ethoxybenzothiazol-2-yl	100	4.3*
3-Quinolyl	98.6	17.0
6-Quinolyl ( <b>5b</b> )	100	37.4
2-Pyrimidinyl	94.6	2.9
9-Ethylcarbazol-3-yl	100	32.8
2-Methoxydibenzofuran-3-yl ( <b>5c</b> )	99.7	30.7

これらの知見に基づいて、目的とする tamsulosin・塩酸塩(**7**)の合成を達成した。すなわち、上述の最も高い不斉収率で得られた還元成績体**11**(~37%ee)を(*R*)-(-)-マンデル酸を光学分割剤として用いる簡便なジアステレオマー塩分割法によって、光学的に純粋な tamsulosin・塩酸塩(**7**)を効率良く合成できるプロセスを確立した(**Scheme 3**)。

Scheme 3



なお、tamsulosin ラセミ体の光学分割は非常に難しく、工業的には困難である<sup>3)</sup>。

2. 不斉水素化触媒の洗練化：キラル配位子及び中心金属の最適化

ルテニウム(II)錯体(**5**)触媒の適用範囲や基質一般性について詳細に検討した。より一般的な構造を有するイミン**12**を基質としてATHの検討を行った(**Table 2**)。なお、本検討における還元成績体-**13**は、慢性閉塞性肺疾患(COPD)治療薬として脚光を浴びている arformoterol・酒石酸塩(**14**)の重要合成中間体である。

**Table 2**

Chiral Catalyst	Conversion (%)	ee (%)	
R of Prolinamide Ligand			
	H ( <b>5a</b> )	95.6	33.0
	6-Quinoyl ( <b>5b</b> )	94.8	31.0
-----			
	H ( <b>6a</b> )	95.6	50.0
	6-Quinoyl ( <b>6b</b> )	92.9	43.1
	2-Methoxydibenzofuran-3-yl ( <b>6c</b> )	97.0	53.0
-----			
	Ru-( <i>R,R</i> )-TsDPEN	94.1	18.5

Table 1 で最も良好な結果を与えた錯体 **5b** の場合、不斉還元は容易に進行した(94.8%、31.0% ee)。また、市販の L-プロリンアミドを配位子とする最も簡単な錯体 **5a** でも同等の結果が得られた(95.6%、33.0% ee)。さらに、中心金属をルテニウム(II)からイリジウム(III)に置き換えると(市販品として入手できる原料錯体の関係上、アレン配位子も *p*-cymene から pentamethylcyclopentadienyl 基[Cp\*]に置き換わる)、**5b** に対応する **6b** で不斉収率が向上した(31.0% ee → 43.1% ee)。また、L-プロリンアミド錯体 **5a** に対応する **6a** 及び *N*-(2-メトキシジベンゾフルリル)アミド錯体 **6c** を触媒とする ATH では、不斉収率がさらに向上した(それぞれ 50.0% ee、53.0% ee)。

なお、イミン **12** の ATH に関しても、触媒として Ru-TsDPEN を用いた場合は、イミン **10** の場合と同様に還元成績体 **13** の不斉収率は低レベルであった(18.5% ee)。

以上の知見に基づき、良好な選択性を示したイリジウム(III)錯体 **6a** 及び **6c** を用いて、前述の tamsulosin **7** を合成するための中間体 **11** の合成を検討した。すなわち、イミン **10** の ATH において錯体 **6a** を触媒として、反応温度を開始時 0°C → 室温の条件とした場合、還元成績体 **11** の不斉収率は飛躍的に向上した(前述のルテニウム(II)錯体 **5b** を用いた場合の 37.4% ee → 61.8% ee)。また、錯体 **6c** を用いると不斉収率はさらに向上した(70.7% ee, Table 3)。

**Table 3**

Chiral Ir-catalyst	Equivalence of <b>6</b> (mol%)	Reaction Temperature	Conversion (%)	ee (%)
<b>6a</b>	3.0	rt	100	50.6
<b>6a</b>	0.5	0°C → rt	97.1	61.8
<b>6c</b>	3.0	rt	100	60.2
<b>6c</b>	3.0	-3°C → rt	97.3	70.7

以上の結果から、フェニルアセトン型イミン類の ATH では、イリジウム(III)錯体 **6** の方がルテニウム(II)錯体 **5** よりも、立体選択性及び反応性の両面において遥かに優れていた。

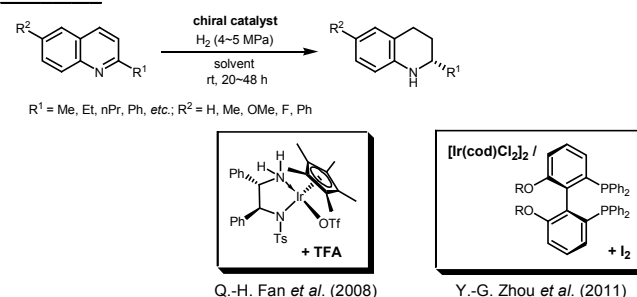
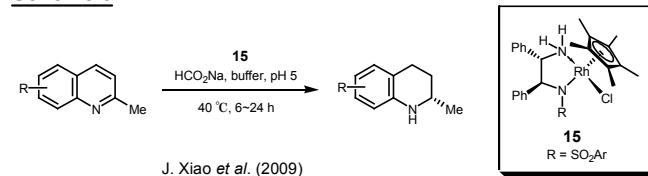
### 3. 2-置換キノリン誘導体の不斉水素化反応

2 位に置換基を有するキラルな 1,2,3,4-テトラヒドロキノリン構造は、生理活性を有するアルカロイドとして自然界に

広く見出されており、医薬品としても重要な基本構造である。

これまでキラルな 2-置換-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン類を合成するには、対応する 2-置換キノリン類の不斉水素化反応によって一工程で得る方法が知られている。なかでも、キラル配位子を有するイリジウム(III)錯体を触媒として使用し、水素ガスで還元する方法は 2003 年以降、これまで詳細に研究されている(Scheme 4)<sup>4</sup>。

また、水性媒体中で Rh-TsDPEN 及びその類縁体 **15** を触媒とする ATH によってキラルな 2-置換-1,2,3,4-テトラヒドロキノリン類を効率良く合成する方法も報告されている(Scheme 5)<sup>5</sup>。

**Scheme 4**

**Scheme 5**


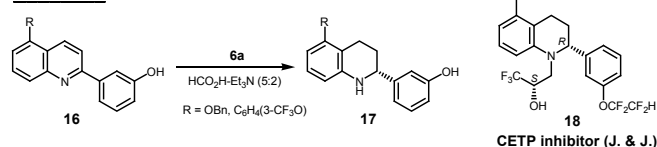
しかしながら、水素ガスを用いる方法はキノリンの反応性が低いために高圧の水素ガス(e.g., 4~5 MPa)を必要とすること、また、後者の方法では基質となるほとんどのキノリン誘導体が水に難溶性である上に厳密な液性調整が不可欠、など実用的な方法とはなり得ない。

このような背景のもと、我々は新たに開発したイリジウム(III)錯体を触媒として、2-置換キノリン類の ATH を詳細に検討した(Table 4)。

**Table 4**

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Conversion (%)	ee (%)
Me	H	100	90.4
Me	F	100	95.4
Me	OMe	100	80.4
Ph	H	100	74.1

**6a**

**Scheme 6**


初めに、2-メチルキノリンを-20°Cにてキラル触媒 **6a** (2~3 mol%) の存在下、ギ酸-トリエチルアミン共沸混合物を作用させると、高い不斉収率(90.4% ee)で *S* 配置の 2-メチル-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンが定量的に得られた。また、各種置換誘導体や 2-メチル基をフェニル基で置換した誘導体を同様の ATH に付したところ、反応性や不斉収率に変化が見られた(Table 4)。

錯体 **6** を触媒として用いる ATH は、2 位に 3-ヒドロキシ

フェニル基、5位にベンジルオキシ基やアリール基が置換したキノリン誘導体 **16** でも効率よく進行することも明らかになった（高収率、高不斉収率）。本反応は、高脂血症治療薬として開発されている CETP 阻害剤 **18**<sup>6)</sup> の合成などに応用可能と考えられる。

#### まとめ


以上のように、浜理薬品工業(株)に於いて新たに開発したプロリンアミド類をキラル配位子とするルテニウム(II)錯体 **5** 及びイリジウム(III)錯体 **6** は、フェニルアセトンタイプのイミン類の水素移動型不斉還元反応(ATH)において、従来にない高い立体選択性と反応性を示す優れた触媒であり、高光学純度の  $\alpha$ -置換- $\beta$ -フェネチルアミン誘導体を効率良く与えることが判明した。特に、後者のイリジウム(III)錯体 **6** は、2位に置換基を有する種々のキノリン類の ATH においても高い立体選択性と反応性を発現することから、その有用性は極めて高い。また、種々のケトン類の ATH にも適用できることも明らかにした。

さらに、本触媒反応は silodosin や levofloxacin 等の多様な構造を有する医薬品の中間体合成においても高立体選択的に進行することから（80~93%ee）、基質一般性の高い反応であり、触媒の安定性（空気中での取扱いが可能）や操作の簡便性も相俟って、今後、同様な構造を有する医薬品の開発に幅広く利用できるものと期待される。

## 合成材料

### 不斉水素化イリジウム触媒



コード No.	品名	別名	CAS No.	規格	容量	希望納入価格(円)
038-23341	 (R)-Chloro[(1,2,3,4,5- $\eta$ )-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl](2-pyrrolidinecarboxamido- $\kappa$ N1, $\kappa$ N2)iridium(III)	Ir-(R)-PA	1098212-45-3	有機合成用	250mg	22,000
034-23343					1g	72,000
035-23351	 (S)-Chloro[(1,2,3,4,5- $\eta$ )-1,2,3,4,5-pentamethyl-2,4-cyclopentadien-1-yl](2-pyrrolidinecarboxamido- $\kappa$ N1, $\kappa$ N2)iridium(III)	Ir-(S)-PA	202662-76-8	有機合成用	250mg	22,000
031-23353					1g	72,000

(U.TN.)

## 合成関連器材

### CHIRALFLASH<sup>®</sup>、2L-ChiralTLC<sup>®</sup>

株式会社ダイセル

中圧クロマト法は、目的成分を簡便に分離精製する手段として現在幅広く普及しています。光学活性体の分取は、従来 HPLC 法や SFC（超臨界流体クロマトグラフィー）法が中心でしたが、中圧用キラルカラム CHIRALFLASH<sup>®</sup> を使用することで、光学活性体を手軽に入手できるようになりました。本製品は不斉識別能の高いキラルセクターをシリカゲルに固定化した充てん剤を用いており、充てん剤に溶媒耐性があるため、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を使用可能です。



今回は CHIRALFLASH<sup>®</sup> による分取の条件設定方法をご紹介します。

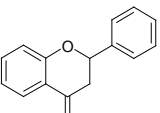




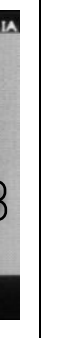
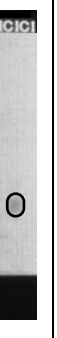

#### CHIRALFLASH<sup>®</sup>

コード No.	メーカーコード	品名	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 <sup>®</sup> IA	30	100	20	40	300,000
303-95811	83M73	CHIRALFLASH <sup>®</sup> IC	30	100	20	40	300,000
309-99431	84M73	CHIRALFLASH <sup>®</sup> ID	30	100	20	40	300,000
386-02531	85M73	CHIRALFLASH <sup>®</sup> IE	30	100	20	40	300,000
385-01261	86M73	CHIRALFLASH <sup>®</sup> IF	30	100	20	40	300,000

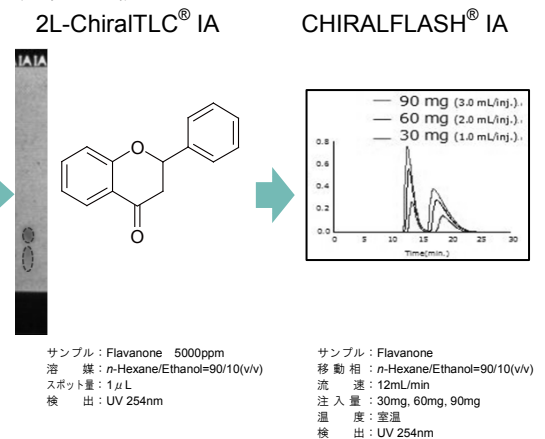
## ①光学異性体分割用キラル TLC「2L-ChiralTLC®」を用いる方法

従来のシリカ TLC と同様の方法（サンプルをスポット、展開）で、充てん剤の種類、移動相組成の検討を行います。TLC を用いる事で、少量のサンプル・短時間での条件検討が可能になります。

### 1. 充てん剤・移動相組成の検討

品名	2L-ChiralTLC® IA	2L-ChiralTLC® IA	2L-ChiralTLC® IA	2L-ChiralTLC® IA	2L-ChiralTLC® IC	2L-ChiralTLC® ID	2L-ChiralTLC® IF
溶媒	①	②	③	④	①	①	①
 サンプル：Flavanone サンプル濃度：5000ppm  溶媒 ① n-Hexane/Ethanol=90/10(v/v) ② n-Hexane/DCM=50/50(v/v) DCM：ジクロロメタン ③ n-Hexane/EtOAc=90/10(v/v) EtOAc：酢酸エチル ④ n-Hexane/IPA=90/10(v/v) スポット量：1μL 検出：UV 254nm							

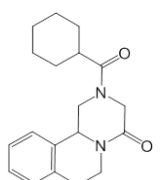
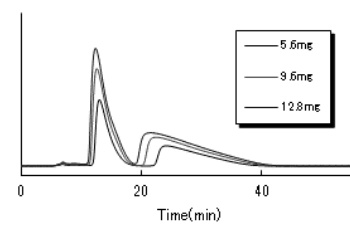
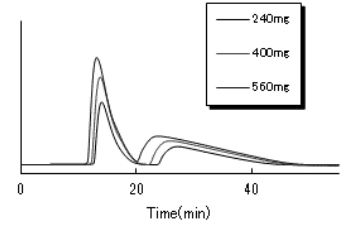
### 2. 分取への移行



上記の結果から CHIRALFLASH® IA、n-Hexane/Ethanol=90/10(v/v)の組み合わせ(①)を選択

## ②分離検討用 HPLC キラルカラムを用いる方法

中圧用キラルカラムと同じ充てん剤を使用している分離検討用 HPLC カラムを用いて HPLC で条件検討を行います。HPLC 装置で検討することで、移動相組成の最適化に加え分取時間の推定や負荷量の最適化などが可能です。

	条件検討	分離精製
カラム名 (粒子径)	分離検討用 HPLC キラルカラム CHIRALPAK® ID (20 μm)	中圧クロマト用キラルカラム CHIRALFLASH® ID (20 μm)
カラムサイズ (内径×長さ)	4.6×100 mm	30×100 mm
溶離液	Ethanol 100%	
流速	0.28 mL/min.	12.0 mL/min.
注入試料濃度	80g/L in Eluent	
Praziquantel 		 サンプル負荷量 約 40 倍

## 2L-ChiralTLC®

コード No.	メーカーコード	品名	サイズ	容量	希望納入価格 (円)
387-04901	5ST5A	2L-ChiralTLC® 5types (2L-ChiralTLC® IA/IC/ID/IE/IF 各 1 枚)	10cm×20cm	1 枚×5	80,000
388-02111	80T2A	2L-ChiralTLC® IA	10cm×20cm	2 枚	45,000
385-02121	83T2A	2L-ChiralTLC® IC	10cm×20cm	2 枚	45,000
382-02131	84T2A	2L-ChiralTLC® ID	10cm×20cm	2 枚	45,000
380-03891	85T2A	2L-ChiralTLC® IE	10cm×20cm	2 枚	45,000
389-02141	86T2A	2L-ChiralTLC® IF	10cm×20cm	2 枚	45,000

CHIRALFLASH®、2L-ChiralTLC®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/

商品に関するご質問は、株式会社ダイセル CPI カンパニー開発営業部までお問い合わせ下さい。  
 (連絡先：キラルヘルプデスク 0120-780-104 e-mail: chiral@jp.daicel.com)

(G.KT.)

光学分割反応用酵素「CHIRAZYME シリーズ」の各種酵素を単品でご提供致します。  
CHIRAZYME Screening Set 4 を用いて、スクリーニングを行った後の条件検討などにご利用ください。

● 酵素を用いた反応例

製品名	酵素及び由来	反応例
CHIRAZYME L-2 CB	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	<p>Naoshima, Y. et al.: <i>J. Mol. Catalysis B: Enzymatic</i>, <b>4</b>, 53 (1998).</p> <p>Saha-Möler, C. R. et al.: <i>Tetrahedron Asymmetry</i>, <b>8</b>, 833 (1997).</p>
CHIRAZYME L-2 C4	Immobilized Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	<p>Reetz, M. et al.: <i>CHIMIA</i>, <b>50</b>, 668 (1996).</p> <p>Ljunger, G. et al.: <i>Biotechnology Lett.</i>, <b>16</b>, 1167 (1996).</p>
CHIRAZYME L-3 CR	Lipase from <i>Candida cylindracea</i>	<p>Potti, M. et al.: <i>Tetrahedron Lett.</i>, <b>30</b>, 5319 (1989).</p>
CHIRAZYME L-5 CA	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type A	<p>Holla, E. W. et al.: <i>Synthesis</i>, 823 (1996).</p> <p>Ayers, T. A. et al.: <i>Tetrahedron Asymmetry</i>, <b>8</b>, 45 (1997).</p>
PLE	Esterase from pig liver	<p>R = H, Me, Ph</p>

	コード No.	品名	酵素および由来	容量	希望納入価格(円)
New	639-26071	CHIRAZYME L-2 CB	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	10g	18,900
New	636-26081	CHIRAZYME L-3 CR	Lipase from <i>Candida cylindracea</i>	5g	21,400
New	633-26091	CHIRAZYME L-5 CA	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type A	5g	22,400
New	632-26061	CHIRAZYME L-2 C4	Immobilized Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	5g	23,400
New	636-26101	PLE	Pig Liver	100KU	6,000

【関連製品】

上記酵素を含む Lipase 10 種類, Esterase 1 種類, Protease 2 種類を少量ずつセットにした製品を取り扱っています。光学活性化合物合成のための触媒のスクリーニング、および光学分割反応研究のための酵素ライブラリーにご利用下さい。

コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)
633-24771	CHIRAZYME Screening Set 4	1 セット	120,000

(K.OS.)

一酸化炭素代用試薬

## 2,4,6-Trichlorophenyl Formate N-Formylsaccharin

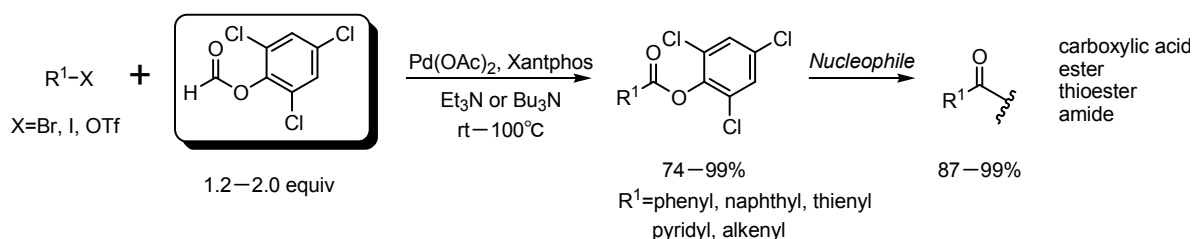


カルボニル基を有する化合物は、カルボニル基のもつ反応性の高さから幅広い合成に利用される、合成中間体として重要な化合物です。カルボニル基を導入する反応として一酸化炭素を用いる反応が用いられていますが、一酸化炭素は毒性が高い無色の気体であり、取り扱いが困難であるという問題点があります。これらを解決するために、ギ酸誘導体や金属カルボニル錯体を用いた反応が開発されてきましたが、いずれも高温条件や強塩基が必要とされていました。

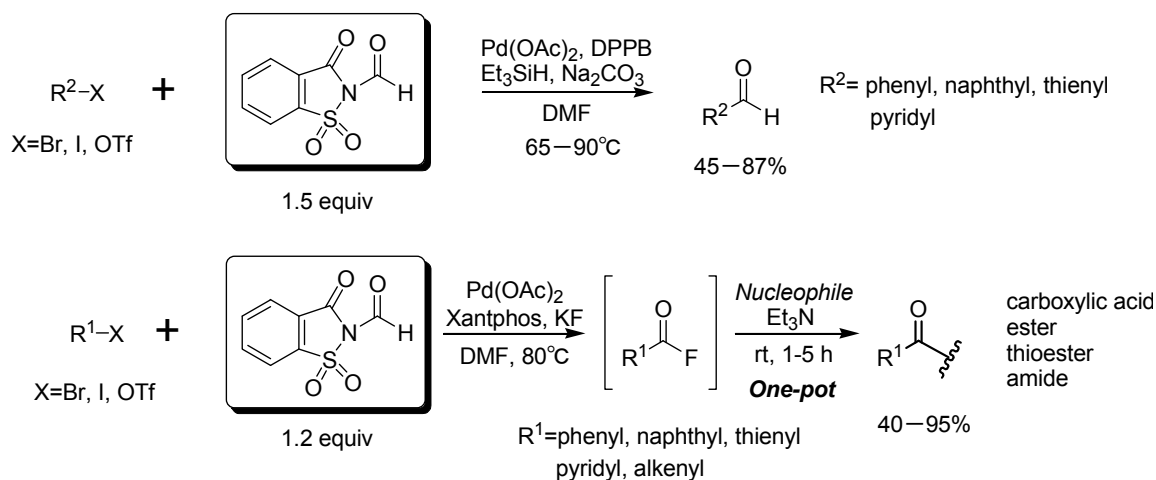
本品は、3級アミンや炭酸ナトリウムなどの弱塩基を室温で作用させることで一酸化炭素を発生させる一酸化炭素等価体です。この性質を利用してPd触媒存在下、本品とハロゲン化物を反応させ、系内で発生させた一酸化炭素によって様々な基質のカルボニル化を容易に行うことができます。この反応は基質に対して本品を過剰に用いることなく効率的に一酸化炭素を発生させ、かつ温和な条件下で反応させることができるという特長があります。

### 反応例

#### ● 2,4,6-Trichlorophenyl Formate<sup>1)</sup>



#### ● N-Formylsaccharin<sup>2,3)</sup>



コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
204-19811	2,4,6-Trichlorophenyl Formate	有機合成用	1g	4,200
200-19813			5g	7,000

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
067-06351	N-Formylsaccharin	有機合成用	5g	照会
065-06352			25g	照会

### 参考文献

- 1) Ueda, T., Konishi, H., Manabe, K. : *Org. Lett.*, **14**, 5370 (2012).
- 2) Ueda, T., Konishi, H., Manabe, K. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8611 (2013).
- 3) Ueda, T., Konishi, H., Manabe, K. : *Org. Lett.*, **15**, 5370 (2013).

(T.T.)

# リチウムイオン内包フラーレン $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の基礎と応用 その1

名古屋市立大学大学院システム自然科学研究科 青柳 忍  
 東京大学大学院理学系研究科 松尾 豊

## はじめに

フラーレンは  $\text{C}_{2n}$  で表される球状の炭素分子であり、分子内部に空洞を持つ。この空洞に原子や分子を内包させることで、新奇な機能と構造を発現させる試みが、フラーレンの発見 (1985) 以後、継続して続けられてきた。原子・分子を内包したフラーレン (内包フラーレン) のメリットは、金属イオンなどの化学的・物理的に活性な化学種をフラーレンの内部に閉じ込め外界から孤立させることで、化学的により安定で、かつ内包化学種特有の性質を備えた新しい機能性分子を作製できる点にある。例えば、Gd 金属内包フラーレンを化学的に水溶化させた分子は、Gd 原子が分子内部に孤立していることから人体への害が少なく、かつ内包  $\text{Gd}^{3+}$  の不対電子によるプロトンの緩和効果が大きいために、MRI 画像診断の造影剤として有用である<sup>1,2)</sup>。

本稿で述べるリチウムイオン内包フラーレン  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  は、金属内包フラーレンの一種であるが、分子として正の電荷を有している点に大きな特徴がある。これまで単離されてきた多くの金属内包フラーレンは、内包された金属原子から炭素ケージに電子が移動することで、全体としては電気的中性を保っている。これらの分子は化学的に安定であり、トルエンなどの有機溶媒に対して可溶である。一方、リチウムなどのアルカリ金属を内包したフラーレンは、化学的反応性に富み、各種溶媒に対して不溶であることが 1990 年代から知られていた。このため長年の間アルカリ金属内包フラーレンの単離は達成されなかったが、近年イデア・インターナショナル株式会社の笠間らは、 $\text{Li@C}_{60}$  を大量合成すると同時に、それを酸化して  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  として単離することに成功した<sup>3,4)</sup>。この成果は、フラーレンの科学に新たな展開をもたらすと同時に、金属内包フラーレンの産業応用にとって画期的な前進である。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  は正の電荷を有しているために、空のフラーレンやその他の金属内包フラーレンにはない、新しい電気的、化学的特性を示す。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の性質とその可能性には、いまだ未知の部分が多いが、本稿では、筆者らの研究によって明らかになってきた  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の基本的性質と、期待される応用方法について述べたい。

## $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の構造

$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  は、 $\text{PF}_6^-$  などの対陰イオンと組み合わせることで、高純度の塩として単離される。この塩は難溶であるものの、一部の溶媒に少し溶解する (Table 1)。オルトジクロロベンゼン溶液に対する電気化学測定の結果得られた  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の第一還元電位は、 $\text{C}_{60}$  の同溶液に比べて 0.7 V ほど低い。すなわち、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  は  $\text{C}_{60}$  に比べて電子受容特性が高い。クロロベンゼンとアセトニトリルの混合溶媒に溶解した溶液からは、再結晶により  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の単結晶が得られる。 $\text{PF}_6^-$  塩と  $\text{SbCl}_6^-$  塩の X 線結晶構造解析の結果、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  は興味深い構造の特徴を持つことが明らかとなってきた<sup>3,5)</sup>。

$\text{PF}_6^-$  塩は、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  と  $\text{PF}_6^-$  が交互に配列した、立方晶系の結晶構造を形成する。1 個の  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  には 6 個の  $\text{PF}_6^-$  が正八面体配位している (Figure 1a)。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  と  $\text{PF}_6^-$  を、それぞれ球状のイオンとみなせば、これは岩塩 ( $\text{NaCl}$ ) 型結晶構造に他ならない。従って  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  は分子サイズの陽イオンとみなすことが可能である。 $\text{C}_{60}$  ケージは、室温以下で温度によ

らず Figure 1a に示した分子配向をとるのに対して、内包された  $\text{Li}^+$  の占有位置は温度によって大きく変化する。20 K の低温では、 $\text{Li}^+$  は  $\text{C}_{60}$  の中心から 1.4 Å 離れた 2 つの等価な位置を等確率に占有する (Figure 1a)。この 2 つの位置が最安定位置となることは、 $\text{Li}^+$  の  $\text{C}_{60}$  内での安定位置が 6 員環の中心近傍であることと、 $\text{PF}_6^-$  から受ける静電的引力によって説明できる。温度を上げていくと  $\text{Li}^+$  の熱運動は大きくなり、100 K 以上では  $\text{Li}^+$  はほぼ非局在化している。この時  $\text{Li}^+$  は、20 個ある  $\text{C}_{60}$  の 6 員環の中心近傍を熱的に高速に飛び移っていると考えられる。この描像は、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の溶液に対する  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルが単一のピークを示すことと矛盾がない。

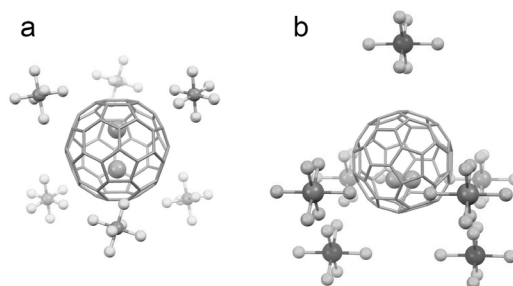


Figure 1.  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の結晶の配位構造。a:  $\text{PF}_6^-$  塩、b:  $\text{SbCl}_6^-$  塩。

$\text{SbCl}_6^-$  塩は、 $\text{PF}_6^-$  塩とはかなり異なる結晶構造を形成する。1 個の  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  には 7 個の  $\text{SbCl}_6^-$  が非対称に配位する (Figure 1b)。この陰イオン置換による配位構造の変化は、イオン半径の差から理解できる。 $\text{Sb}^{5+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{P}^{5+}$ 、 $\text{F}^-$  のイオン半径はそれぞれ、0.7、1.7、0.5、1.2 Å である。対陰イオンの小さい  $\text{PF}_6^-$  塩では 6 配位の  $\text{NaCl}$  型構造が形成されるのに対し、対陰イオンの大きい  $\text{SbCl}_6^-$  塩では配位数が増え、8 配位の  $\text{CsCl}$  型構造に近い結晶構造が形成される。この配位構造の変化に伴い、内包  $\text{Li}^+$  の占有位置は大きく変化する。上述したように  $\text{PF}_6^-$  塩では 100 K 以上で  $\text{Li}^+$  はほぼ非局在化しているのに対して、 $\text{SbCl}_6^-$  塩では 370 K の高温でも  $\text{Li}^+$  は Figure 1b に示す 2 つの等価な位置に局在化している。この局在化は、 $\text{SbCl}_6^-$  の非対称な配位構造によって引き起こされる。Figure 1b に示すように、配位した 7 個の  $\text{SbCl}_6^-$  のうち、6 個は  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の下側を取り囲むように配位しており、残り 1 個は  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の上側に配位している。この非対称な配置により  $\text{Li}^+$  には図中下向きの静電場が働き、その結果として  $\text{Li}^+$  が局在する。一方  $\text{PF}_6^-$  塩では Figure 1a に示すように、6 個の  $\text{PF}_6^-$  が  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  に対称的に正八面体配位しているために  $\text{Li}^+$  が受ける静電場は相殺し、その結果として  $\text{Li}^+$  は局在しにくい。

以上に述べた  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の構造的特徴は、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の陽イオンの性質とともに、 $\text{C}_{60}$  の 6 員環を隔てて  $\text{Li}^+$  と対陰イオンとの間に働く強い静電引力の存在を証明している。 $\text{Li}^+$  の占有位置が対陰イオンの種類と配置、温度に依存して変化するという事実は、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の分子スイッチへの応用の可能性を示している。これまでも STM 観察などにより、金属内包フラーレンの分子スイッチング機能が示されている<sup>6)</sup>。今後  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbCl}_6^-$  以外の各種陰イオンと組み合わせた  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の結晶構造とその物性に加えて、電場応答特性にも興味を持たれる。



## ・Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の可溶化

PF<sub>6</sub><sup>-</sup>塩として単離したLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の溶解度を二通りの方法で向上することができる。一つの方法は陰イオンの交換であり<sup>7)</sup>、もう一つは化学修飾である<sup>8,9)</sup>。これらの方法は溶解度の向上だけでなく、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の電子的機能の最適化にも有効である。

まず陰イオンの交換による溶解度向上について述べる。イオン交換カラムの使用または、溶解度差の利用により、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>をOTf(トリフルオロメタンスルホネート, trifluoromethane sulfonate, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>), TFPB<sup>-</sup>(tetrakis{3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl} borate, B{C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>})<sub>4</sub><sup>-</sup>)に交換できる(Figure 2)。こうして得られるLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の塩は、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>塩と比べて高い溶解度をもつ。例えば、[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>は有機薄膜デバイスによく用いられる溶媒であるクロロベンゼンに対し0.14 mg/mLの溶解度であるが、陰イオン交換した[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]OTf<sup>-</sup>の溶解度はその10倍の1.4 mg/mLである(Table 1)。厚さ100 nmの有機薄膜をスピコートにより作製する際、材料の溶解度は1.0 mg/mLを超えることが望ましいから、[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]OTf<sup>-</sup>は塗布適用に十分な溶解度をもつといえる。また[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>や[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]TFPB<sup>-</sup>はさらに大きな溶解度を示し、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>を取り扱う際に比較的良好な溶媒といえるジクロロメタンに対し、それぞれ15 mg/mL、22 mg/mLの溶解度をもつ。

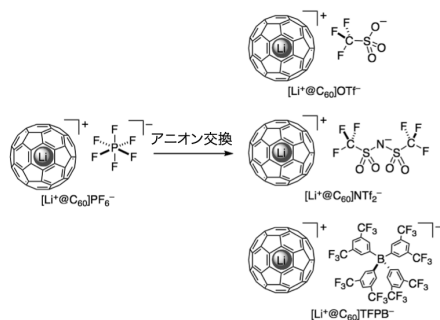


Figure 2. Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の陰イオン交換

Table 1. Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の溶解度

	[Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> ]PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	[Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> ]OTf <sup>-</sup>	[Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> ]NTf <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[Li <sup>+</sup> @C <sub>60</sub> ]TFPB <sup>-</sup>
chlorobenzene	0.16 (0.14)	1.6 (1.4)	5.1 (5.2)	2.8 (4.4)
dichloromethane	1.3 (1.1)	2.3 (2.0)	15 (15)	14 (22)

単位は mM (mmol/L)。カッコ内の数値の単位は mg/mL。

このような高い溶解度の向上をもたらす要因として、陰イオンの極性(異方性)および大きさが考えられる。PF<sub>6</sub><sup>-</sup>はそれ自体等方的であり、極性がない。このような陰イオンが陽イオンであるLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>と岩塩型のパッキング(Figure 1a)をとると、極性の低い有機溶媒に溶媒和させることが困難となる。OTf<sup>-</sup>は非対称な極性をもつ形状を有しており、一方、陽イオンであるLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>は平均的には非極性である。この陽イオンの非極性と陰イオンの極性のミスマッチが溶解度向上に寄与していると考えている。また、[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>や[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]TFPB<sup>-</sup>など大きな陰イオンをもつ塩では、陽イオンと陰イオンの距離が長くなり、クーロン相互作用が弱まり、フラーレン骨格どうしのπ-π相互作用も弱まることで溶解度が向上すると考えられる。

溶解度向上のもう一つの方法は、[Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>]PF<sub>6</sub><sup>-</sup>の有機化学修飾である。現在までにPCBM([6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>-Butyric Acid Methyl Ester)化<sup>8)</sup>およびシクロペンタジエンのディールスアルダー付加が報告されている<sup>9)</sup>(Figure 3)。このような有

機官能基化によっても溶解度が向上する。そればかりか、新規物質が得られることになるので、化学修飾はLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の様々な応用の可能性を与えうる。フラーレンC<sub>60</sub>の応用研究が化学修飾による新規フラーレン誘導体の合成と二人三脚であったことを考えると、有機官能基化はLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の応用研究にも重要な役割を果たすであろうと考えられる。

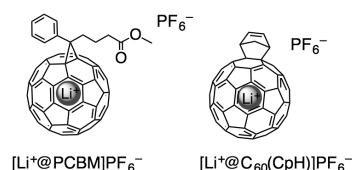


Figure 3. リチウムイオン内包PCBM(左)とディールスアルダー付加体(右)

## ・おわりに

Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の本格的な研究はまだ端緒に就いたばかりであり、本稿で述べた事柄はLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の基本的性質に過ぎない。最近では新たにLi<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の興味深い性質が次々と明らかになってきている。例えば、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の超分子錯体が光照射により長寿命の電荷分離状態を形成することや、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>溶液が高いイオン伝導を示し電解還元により電氣的に中性なLi@C<sub>60</sub>が得られることなどが分かってきている<sup>10,11)</sup>。こうした研究に加え、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>の研究の発展には、今後大いに注目が必要である。

## 参考文献

- Mikawa, M., Kato, H., Okumura, M., Narazaki, M., Kanazawa, Y., Miwa, N., Shinohara, H.: *Bioconjugate Chem.*, **12**, 510 (2001).
- Bolskar, R. D., Benedetto, A. F., Husebo, L. O., Price, R. E., Jackson, E. F., Wallace, S., Wilson, L. J., Alford, J. M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5471 (2003).
- Aoyagi, S., Nishibori, E., Sawa, H., Sugimoto, K., Takata, M., Miyata, Y., Kitaura, R., Shinohara, H., Okada, H., Sakai, T., Ono, Y., Kawachi, K., Yokoo, K., Ono, S., Omote, K., Kasama, Y., Ishikawa, S., Komuro, T., Tobita, H.: *Nature Chem.*, **2**, 678 (2010).
- Okada, H., Komuro, T., Sakai, T., Matsuo, Y., Ono, Y., Omote, K., Yokoo, K., Kawachi, K., Kasama, Y., Ono, S., Hatakeyama, R., Kaneko, T., Tobita, H.: *RSC Adv.*, **2**, 10624 (2012).
- Aoyagi, S., Sado, Y., Nishibori, E., Sawa, H., Okada, H., Tobita, H., Kasama, Y., Kitaura, R., Shinohara, H.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3377 (2012).
- Yasutake, Y., Shi, Z., Okazaki, T., Shinohara, H., Majima, Y.: *Nano Lett.*, **5**, 1057 (2005).
- Okada, H., Matsuo, Y.: *Fuller. Nanotub. Car. N.*, **22**, 262 (2014).
- Matsuo, Y., Okada, H., Maruyama, M., Sato, H., Tobita, H., Ono, Y., Omote, K., Kawachi, K., Kasama, K.: *Org. Lett.*, **14**, 3784 (2012).
- Kawakami, H., Okada, H., Matsuo, Y.: *Org. Lett.*, **15**, 4466 (2013).
- Ohkubo, K., Kawashima, Y., Fukuzumi, S.: *Chem. Commun.*, **48**, 4314 (2012).
- Ueno, H., Kokubo, K., Nakamura, Y., Ohkubo, K., Ikuma, N., Moriyama, H., Fukuzumi, S., Oshima, T.: *Chem. Commun.*, **49**, 7376 (2013).

## リチウム内包フラーレン



コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
386-02651	001D04	$[F^{\ominus} Li^+ @ C_{60}(PF_6)^-] Salt$	10mg	210,000
382-02653			20mg	390,000
380-02654			30mg	570,000
386-02656			40mg	747,000
388-02655			50mg	930,000
389-02641	001B01	$[F^{\ominus} Li^+ @ C_{60}/C_{60} (Cluster)]$	500mg	250,000
385-02643			1000mg	500,000
383-02661	TS001	$[F^{\ominus} Li^+ @ C_{60}/C_{60}/Li (Cluster)]$	500mg	200,000
389-02663			1000mg	400,000

(U.TN.)

## ナノ金属分散液



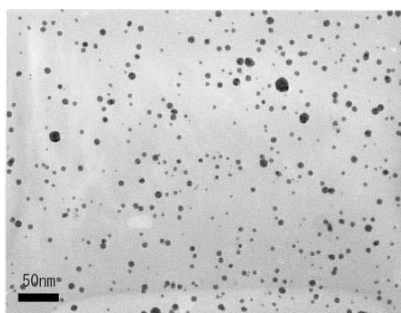
粒子径がナノメートルサイズの、分散安定性に優れたコロイドです。白金、金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウムの7種類の金属のコロイドを提供しています。浸漬、乾燥、焼成することにより、貴金属粒子の持つ触媒活性を種々の担体に付与することができます。

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出来るので、少量で高い活性や機能が期待できます。

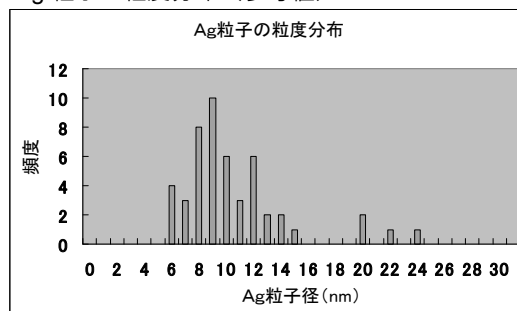
### ナノ銀分散液

濃度：10mM  
 粒子径：5~30nm (参考値)  
 pH：6~9  
 溶媒：水  
 分散剤：ポリエチレンジアミン

TEM 写真 (×100k)



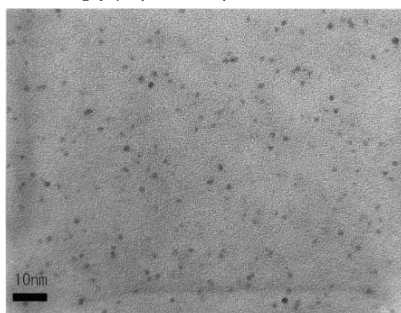
Ag 粒子の粒度分布 (参考値)



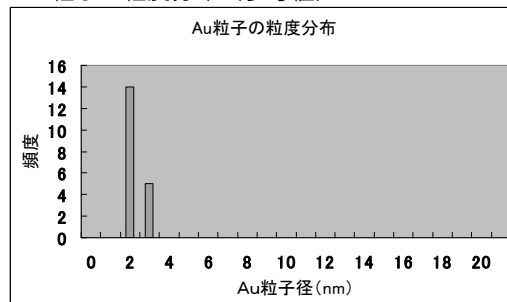
### ナノ金分散液

濃度：10mM  
 粒子径：1~4nm (参考値)  
 pH：6~9  
 溶媒：水  
 分散剤：ポリエチレンジアミン

TEM 写真 (×500k)



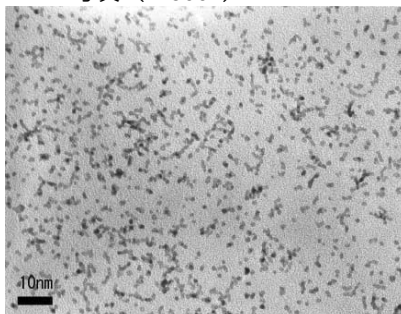
Au 粒子の粒度分布 (参考値)



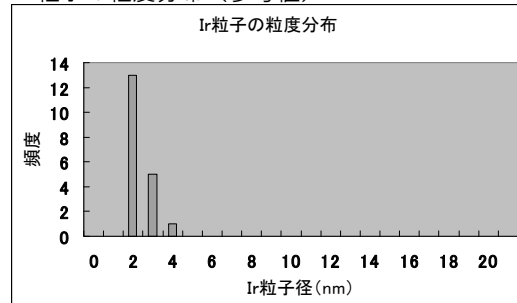
### ナノイリジウム分散液

濃度：10mM  
 粒子径：1~4nm (参考値)  
 pH：1~3  
 溶媒：水/ イソプロパノール  
 分散剤：ポリビニルピロリドン

TEM 写真 (×500k)



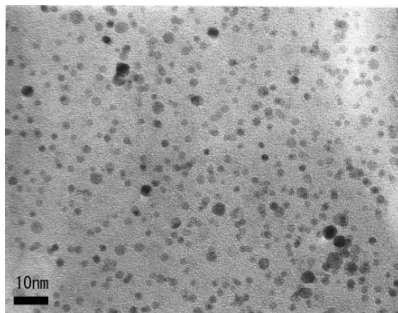
Ir 粒子の粒度分布 (参考値)



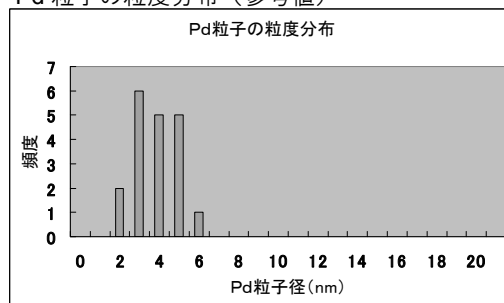
### ナノパラジウム分散液

濃度：10mM  
 粒子径：2~7nm (参考値)  
 pH：2~3  
 溶媒：水/ エタノール  
 分散剤：ポリビニルピロリドン

TEM 写真 (×500k)



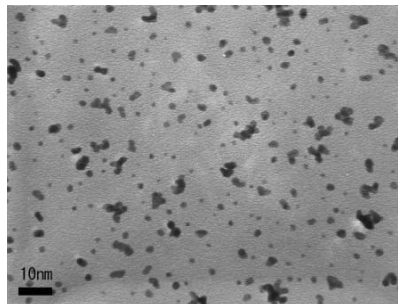
Pd 粒子の粒度分布 (参考値)



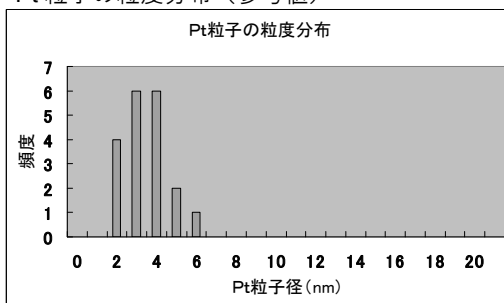
### ナノ白金分散液

濃度：10mM  
 粒子径：1~6nm (参考値)  
 pH：1~2  
 溶媒：水/ エタノール  
 分散剤：ポリビニルピロリドン

TEM 写真 (×100k)



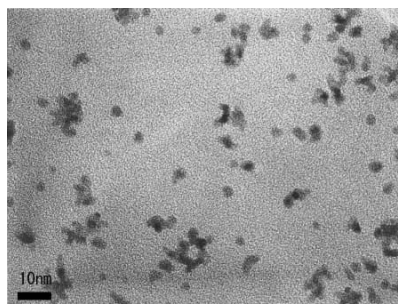
Pt 粒子の粒度分布 (参考値)



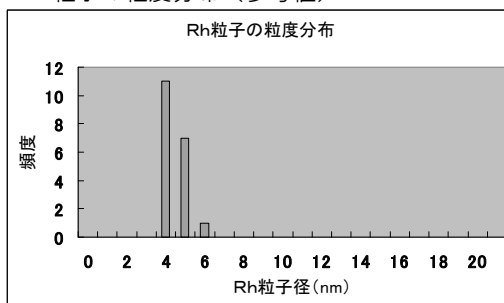
### ナノロジウム分散液

濃度：20mM  
 粒子径：2~6nm (参考値)  
 pH：1~2  
 溶媒：水/ エタノール  
 分散剤：ポリビニルピロリドン

TEM 写真 (×500k)



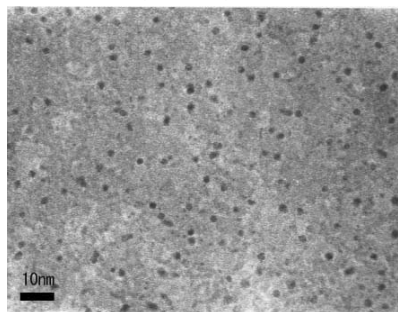
Rh 粒子の粒度分布 (参考値)



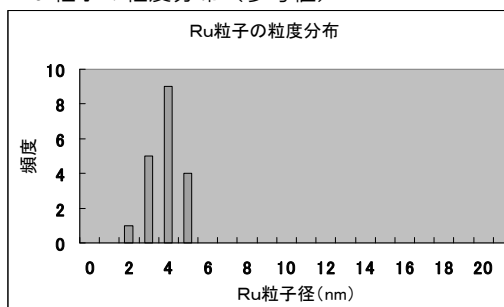
### ナノルテニウム分散液

濃度：20mM  
 粒子径：2~6nm (参考値)  
 pH：1~2  
 溶媒：水/ エタノール  
 分散剤：ポリビニルピロリドン

TEM 写真 (×500k)



Ru 粒子の粒度分布 (参考値)



コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
630-20901	101-001	ナノ白金分散液	100mL	18,200
637-20911	101-102	ナノ金分散液	100mL	15,600
634-20921	101-103	劇-Ⅲ ナノ銀分散液	100mL	13,000
631-20931	101-104	ナノルテニウム分散液	100mL	20,800
638-20941	101-105	ナノロジウム分散液	100mL	52,000
635-20951	101-106	ナノパラジウム分散液	100mL	26,000
632-20961	101-107	ナノイリジウム分散液	100mL	37,700

(U.TN.)

## 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

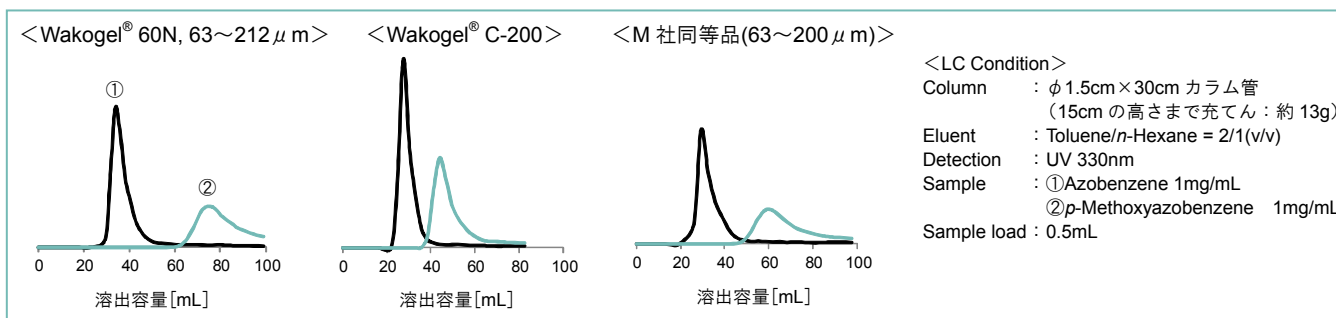
- 細孔径 6nm の破砕状シリカゲル
- 幅広い用途で使用可能（オープンカラムからフラッシュクロマトグラフィーまで）

### 物性

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
Wakogel® 60N, 150~425 μm	破砕状	150~425	6	0.85	550	6.5~7.5
Wakogel® 60N, 63~212 μm		63~212				
Wakogel® 60N, 38~100 μm		38~100				

(参考値)

### 使用例 (アゾベンゼンと p-メトキシアゾベンゼンの分離)



Wakogel® 60N, 63~212 μm : M 社同等品と比べて保持が大きく、バンドもシャープ  
 Wakogel® C-200 : 溶出が早く、短時間で分取・精製する際に最適

コード No	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
New 235-02695	Wakogel® 60N, 150~425 μm	カラムクロマトグラフ用	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	カラムクロマトグラフ用	500g	4,500
New 232-02703			2kg	13,500
New 234-02707			10kg	38,000
New 232-02708			25kg	照会
New 235-02715	Wakogel® 60N, 38~100 μm	カラムクロマトグラフ用	500g	4,600
New 239-02713			2kg	13,500
New 231-02717			10kg	52,000
New 239-02718			25kg	照会

(K.TN.)

安全で使いやすい

## 有機溶媒精製ユニット-mini

カヤマ酸素株式会社

加熱を必要としない安全な有機溶媒精製装置です。カラムに溶媒を通すことで溶媒中の水分、過酸化物、残留酸素を除去します。カラム及び溶媒の取り出し部分がユニット構造のためメンテナンスが容易で、設置・増設も簡単に行えます。

### 特長

- 加熱が不要
  - ◆ 3種類の吸着剤で溶媒中の水分、過酸化物、残留酸素を除去します。蒸留の必要がありません。
    - 活性アルミナ : 脱水、過酸化物除去
    - アルミナ銅触媒 : 残留酸素の除去、脱水
    - モレキュラーシーブス : 脱水
- コンパクトなユニット構造
  - ◆ 1溶媒ごとに精製カラム・溶媒取り出し部分が独立したユニット構造です。設置・増設を容易に行えます。
  - ◆ 正面パネルに操作コック・溶媒取り出し口を集約した使いやすい設計です。
  - ◆ 実験台やドラフト内に設置が可能な大きさです。
- 高機密性
  - ◆ 高真空対応のメタルガスケットフランジを採用、高い気密性を保持します。
  - ◆ ユニットごとに逆止弁を配し、ガス供給配管に溶媒蒸気が逆流するのをブロックします。
  - ◆ 空気に触れることなく溶媒を取り出す事が可能です。



### 仕様

寸法	110×365×530mm (W×D×H) (溶媒取り出しパネル部を含まず)
重量	10kg (乾燥状態のカラム吸着剤を含む)
カラム容積	0.5L/本×3本
カラム材質	ステンレス
形式	ユニット形式
吸着剤	活性アルミナ アルミナ銅触媒 モレキュラーシーブス カラム1本毎に1種類の吸着剤を充てん
使用加圧ガス	99.9999%以上の不活性ガス(Ar)
溶媒処理能力	(1) 溶媒処理量 100L* <sup>1)</sup> (2) 溶媒精製度 水分、酸素濃度とも数 ppm* <sup>1)</sup> (3) 最適処理圧力 0.05MPa* <sup>2)</sup> *1)テトラヒドロフラン (超脱水) (和光コード No.205-17761) 処理時 *2)和光純薬工業(株)製 脱水溶媒・超脱水溶媒のキャニスター缶包装製品使用時

コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
384-02451	KO-DHDO-05M	有機溶媒精製ユニット-mini	1式	800,000

#### 【関連製品】

溶媒処理能力が約5倍の有機溶媒精製ユニットもございます。

コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格(円)
300-93501	KO-DHDO-01	有機溶媒精製ユニット	1式	2,000,000

(G.KT.)

当社では高品質の NMR 溶媒を各種取り揃えています。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
013-18421	☑ アセトン-d <sub>6</sub> , 100% (99.95%以上)	NMR 用(99.0%以上)	0.8mL×10	22,000
012-11931	☑ アセトン-d <sub>6</sub> , 99.9%	NMR 用(99.5%以上)	10g	6,800
018-11933			50g	16,000
017-19862	☑ アセトン-d <sub>6</sub> , 99.9%	NMR 用(98.0%以上)	25g	8,900
019-17161	☑ アセトン-d <sub>6</sub> , 99.9% (0.05v/v%TMS 含有)	NMR 用(99.5%以上)	10g	6,500
015-17163			50g	21,000
010-18431	劇Ⅱ☑ アセトニトリル-d <sub>3</sub> , 100% (99.95%以上)	NMR 用	0.8mL×10	23,000
016-17311	劇Ⅱ☑ アセトニトリル-d <sub>3</sub> , 99.8%	NMR 用	10g	11,000
012-17313			50g	36,000
028-14251	☑ ベンゼン-d <sub>6</sub> , 100% (99.95%以上)	NMR 用(99.5%以上)	0.8mL×10	23,000
025-14261	☑ ベンゼン-d <sub>6</sub> , 99.6%	NMR 用(99.5%以上)	50g	23,000
021-15081	☑ ベンゼン-d <sub>6</sub> , 99.6%	NMR 用(98.0%以上)	100g	31,000
041-30581	☑ o-ジクロロベンゼン-d <sub>4</sub> , 98%	NMR 用	10g	42,000
036-18011	劇Ⅲ☑ クロロホルム-d, 99.8%	NMR 用(99.0%以上)	50g	3,600
032-18013			100g	6,900
039-18001	クロロホルム-d, 99.8% (0.05v/v%TMS 含有)	NMR 用(99.0%以上)	100g	6,900
032-19211	クロロホルム-d, 99.8% (0.05vol%TMS 含有)	NMR 用(98.0%以上)	50g	3,500
038-19213			100g×10	35,000
039-19221	クロロホルム-d, 99.8% (1vol%TMS 含有)	NMR 用(98.0%以上)	50g	3,200
035-19223			100g	5,200
034-17211	クロロホルム-d, 99.7% (0.05v/v%TMS 含有)	NMR 用(99.5%以上)	100g	5,600
030-16691	クロロホルム-d, 99.7% TMS 含有	NMR 用(95.0%以上)	50g	3,100
036-16693			100g	5,600
035-22491	☑ シクロヘキサン-d <sub>12</sub> , 99.6%	NMR 用	5g	20,000
046-29041	重水, 100% (99.95%以上)	NMR 用	0.6mL×10	5,200
048-26843	重水, 99.9%	NMR 用	10g	3,300
040-26842			25g	6,000
042-26841			100g	17,500
046-26844			1kg	照会
043-29051	ジクロロメタン-d <sub>2</sub> , 99.9%	NMR 用(98.0%以上)	1g×10	19,500
048-27781	ジクロロメタン-d <sub>2</sub> , 99.9%	NMR 用	5g	16,500
046-27782			25g	44,000
046-22961	ジクロロメタン-d <sub>2</sub> , 99.75%	NMR 用	1mL	4,400
042-22963			10mL	21,000
045-27791	☑ ジメチルスルホキシド-d <sub>6</sub> , 100% (99.95%以上)	NMR 用	0.8mL×10	20,000
046-29063	☑ ジメチルスルホキシド-d <sub>6</sub> , 99.9%	NMR 用	0.6mL×10	3,900
040-29061			10g	4,000
048-29062			25g	7,700
047-29071	☑ ジメチルスルホキシド-d <sub>6</sub> , 99.9% (セプタム)	NMR 用	10g	4,000
048-29084	☑ ジメチルスルホキシド-d <sub>6</sub> , 99.9% (0.05v/v%TMS 含有)	NMR 用	10g	4,000
042-29082			25g	7,900
044-29086			50g	13,500
049-29092	☑ ジメチルスルホキシド-d <sub>6</sub> , 99.9% (1v/v%TMS 含有)	NMR 用	25g	7,900
134-13641	劇Ⅲ☑ メタノール-d <sub>4</sub> , 99.8%	NMR 用(99.5%以上)	50g	48,000
135-14531	劇Ⅲ☑ メタノール-d <sub>4</sub> , 99.8%	NMR 用(98.0%以上)	0.6mL×10	10,800
131-14533			10g	11,000
130-10402	劇Ⅲ☑ メタノール-d <sub>4</sub> , 99.8%	NMR 用	25mL	23,000
135-12951	☑ メタノール-d <sub>4</sub> , 99.8% (0.05v/v%TMS 含有)	NMR 用	10g	12,000

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
169-25441	☑ 2-プロパノール-d <sub>8</sub> , 99.5%	NMR 用	5g	12,000
204-19051	1,1,2,2-テトラクロロエタン-d <sub>2</sub> , 99.6%	NMR 用	5g	9,000
202-19052			25g	28,000
200-19053			100g	90,000
206-16071	☑ テトラヒドロフラン-d <sub>8</sub> , 99.5%	NMR 用	10g	41,500
201-16082	劇-☑ トルエン-d <sub>8</sub> , 99.6%	NMR 用(98.0%以上)	25g	22,000
200-14271	劇-☑ トルエン-d <sub>8</sub> , 99.6%	NMR 用	10g	14,500

不純物ピークを抑えた高純度 NMR 溶媒も取り揃えております。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
045-32061	重水, 100% (99.95%以上)	定量 NMR 用	5g	6,000
048-32051	☑ ジメチルスルホキシド-d <sub>6</sub> , 100% (99.95%以上)	定量 NMR 用	5g	15,000
136-17121	劇-☑ メタノール-d <sub>4</sub> , 100% (99.95%以上)	定量 NMR 用	5g	16,000

その他 Cambridge Isotope Laboratories (CIL 社) の各種 NMR 溶媒も取り扱っております。

当社営業員にお問い合わせ下さい。

<http://www.isotope.com/cil/index.cfm>



(M.M.)

## NMR 用 NMR テストチューブ



高品質で、より安価な NMR 用ガラスチューブです。キャップデザインを改良し、一定のところでキャップが止まるように工夫してあるため、脱着しやすくキャップが入り込み過ぎません。また 7 インチおよび 8 インチサイズを揃えており、ご使用の装置に合わせてお選びいただけます。サンプルを用意しております。当社もしくは当社代理店にお問い合わせ下さい。

また、ポリエチレン製の NMR テストチューブ用キャップをご用意しました。赤・緑・白・青・黄の 5 色を用意しています。一度に多数の測定を行う際大変便利です。チューブとあわせ是非ご活用ください。

### 品質

外径	5mm 用 S-Type*1) : φ4.932~4.970mm HG-Type*2) : φ4.951~4.965mm
肉厚	0.38mm
全長	7 インチ (178mm)、8 インチ (203mm)
ターゲット周波数帯	100~800MHz
チューブ材質	ほう珪酸ガラス
キャップ材質	ポリエチレン



\*1) S-Type : スタンダードタイプ。外径幅公差が広め。

\*2) HG-Type : ハイグレードタイプ。外径幅公差が狭く高周波領域に強い。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
291-47851	NMR Test Tube S-Type (φ4.932~4.970mm × 7in.)	NMR 用	10 本	2,000
297-47853			100 本	19,000
297-47951	NMR Test Tube HG-Type (φ4.951~4.965mm × 7in.)	NMR 用	10 本	4,000
293-47953			100 本	38,000
293-48151	NMR Test Tube S-Type (φ4.932~4.970mm × 8in.)	NMR 用	10 本	2,200
299-48153			100 本	20,900
295-48351	NMR Test Tube HG-Type (φ4.951~4.965mm × 8in.)	NMR 用	10 本	4,400
291-48353			100 本	41,800

### 【NMR テストチューブ用キャップ】

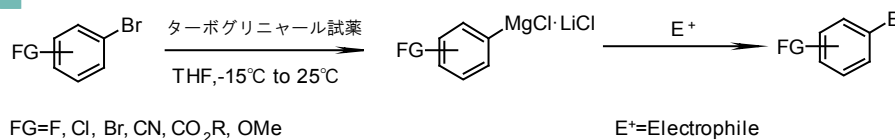
コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
297-49151	Polyethylene Cap ( Red ) For NMR Test Tube	NMR 用	100 個	3,600
293-49251	Polyethylene Cap ( Green ) For NMR Test Tube	NMR 用	100 個	3,600
299-49351	Polyethylene Cap ( White ) For NMR Test Tube	NMR 用	100 個	3,600
290-49401	Polyethylene Cap ( Blue ) For NMR Test Tube	NMR 用	100 個	3,600
291-49551	Polyethylene Cap ( Yellow ) For NMR Test Tube	NMR 用	100 個	3,600

(G.TK.)

## ターボグリニャール試薬・グリニャール試薬

グリニャール試薬を効率よく調製するのに添加されるのがターボグリニャール試薬です。ターボグリニャール試薬を使用すると、効率よく金属-ハロゲン交換、Mg 挿入反応を進行できます。また、自己反応を起こすエステル・ニトリル・各種複素環などで官能基化されたグリニャール試薬を温和な条件で調製することができます。

### 反応例



Entry	Grignard reagent	Electrophile	Product	Yield(%) <sup>[a]</sup>
1		PhCOCl		87 <sup>[b]</sup>
2		allylbromide		93 <sup>[b]</sup>
3		PhCHO		90

[a] Yield of isolated analytically pure product.

[b] The Grignard reagent was transmetalated with CuCN·2LiCl before reaction with an electrophile.

### 参考文献

Krasovskiy, A., Knochel, P. : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 3333 (2004).

コード No.	品名	濃度	規格	容量	希望納入価格(円)
095-06431	[危] イソプロピルマグネシウムクロリド-塩化リチウム錯体・テトラヒドロフラン溶液 (約 14%)	約 1.3mol/L (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ClMg として)	有機合成用	100mL	15,000
097-06435				500mL	35,000
024-17531	[危] 2-ブチルマグネシウムクロリド-塩化リチウム錯体・テトラヒドロフラン溶液 (約 15%)	約 1.3mol/L (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ClMg として)	有機合成用	100mL	15,000
026-17535				500mL	35,000

各種グリニャール試薬の取扱いもごさいます。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 025-18301	[危] ベンジルマグネシウムクロリド・テトラヒドロフラン溶液 (約 1mol/l)	有機合成用	50mL	6,500
New 021-18303			250mL	24,000
New 022-18311	[危] ブチルマグネシウムクロリド・テトラヒドロフラン溶液 (約 1mol/l)	有機合成用	100mL	6,500
New 024-18315			500mL	16,000
New 021-18261	[危] t-ブチルマグネシウムクロリド・テトラヒドロフラン溶液 (約 1mol/l)	有機合成用	100mL	7,300
New 023-18265			500mL	24,000
New 056-08721	[危] エチルマグネシウムブロミド・テトラヒドロフラン溶液 (約 1mol/l)	有機合成用	100mL	7,000
New 058-08725			500mL	19,000
New 096-06841	[危] イソブチルマグネシウムブロミド・テトラヒドロフラン溶液 (約 0.5mol/l)	有機合成用	50mL	8,500
New 092-06843			250mL	28,000
New 095-06811	[危] イソプロピルマグネシウムブロミド・テトラヒドロフラン溶液 (約 1mol/l)	有機合成用	100mL	6,500
New 097-06815			500mL	22,000
New 134-17921	[危] メチルマグネシウムヨード・ジエチルエーテル溶液 (約 1mol/l)	有機合成用	50mL	6,500
New 130-17923			250mL	20,000



### 【関連品目】

グリニャール試薬とケトン/イミンの反応時に塩化亜鉛を加えることで副反応が抑えられ、効率的に反応を進めることができます。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 263-02091	☑ 塩化亜鉛・2-メチルテトラヒドロフラン溶液 (約 2mol/l)	有機合成用	100mL	9,500
New 265-02095			500mL	29,000

その他グリニャール試薬調整に使用される試薬です。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
137-06041	マグネシウム, 削り状	グリニャール反応用	100g	3,400
139-06045			500g	7,100
206-18531	☑ テトラヒドロフラン (脱酸素) (安定剤不含)	有機合成用	100mL	2,600
208-18535			500mL	4,800
204-18537			18L	照会
209-18705	☑ テトラヒドロフラン (脱酸素) (安定剤含有)	有機合成用	500mL	4,900
201-17763			100mL	2,000
207-17765			500mL	4,200
209-17764	☑ テトラヒドロフラン (超脱水) (安定剤不含)	有機合成用	3L	15,000
205-17761			9L	照会
203-17767			18L	照会
205-17901			100mL	2,050
207-17905			500mL	4,300
209-17904	☑ テトラヒドロフラン (超脱水) (安定剤含有)	有機合成用	3L	15,200
201-17903			9L	照会
203-17907			18L	照会

(K.K.)

▶▶▶ 空気中で安定な塩

## ▶▶▶ テトラフルオロほう酸塩ホスフィンリガンド

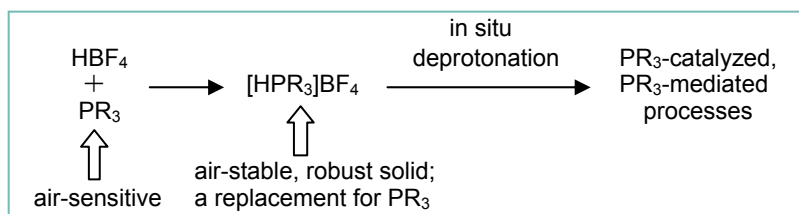


ホスフィンカップリング反応において触媒リガンドとして有用ですが、特にトリアルキルホスフィンには空気に対して不安定であるという欠点を有しています。

本品は、ホスフィンをテトラフルオロほう酸塩にすることにより空気に対する安定性を増大させた、取り扱い易い製品です。

### 特長

- 空気に対し安定で取り扱い易い



(参考文献より引用)

コード No.	品名	CAS No.	規格/メーカー	容量	希望納入価格(円)
205-19221	劇-II Tri- <i>t</i> -butylphosphine Tetrafluoroborate	131274-22-1	有機合成用	1g	9,000
201-19223				5g	30,000
203-19222				25g	90,000
200-19271	劇-II Tricyclohexylphosphine Tetrafluoroborate	58656-04-5	有機合成用	1g	5,100
206-19273				5g	14,400
208-19272				25g	50,000
356-31561	劇-II Triisopropylphosphine Tetrafluoroborate	121099-07-8	ワコーケミカル	1g	12,000
352-31563				5g	42,000
359-31551	劇-II (Di- <i>t</i> -butyl)phenylphosphine Tetrafluoroborate	612088-55-8	ワコーケミカル	1g	15,000
355-31553				5g	58,000

### 参考文献

- 1) Matthew R., *et.al.*: *Org. Lett.*, **3**(26), 4295-4298 (2001).

コード No.	品名	CAS No.	メーカー	容量	希望納入価格(円)
579-42701	Cyclohexylphosphine (10 wt% in hexane)	822-68-4	Strem	100g	26,500
579-47561	Tri- <i>t</i> -butylphosphine (10 wt% in hexane)	13716-12-6	Strem	10g	22,300
575-47563				50g	58,000
575-43021	Dicyclohexylphosphine (10 wt% in hexane)	829-84-5	Strem	100g	31,700
570-43071	Diethylphosphine (10 wt% in hexane)	627-49-6	Strem	10g	36,700
572-43271	Diphenylphosphine (10 wt% in hexane)	829-85-6	Strem	100g	26,700
516-29831	Phenylphosphine (10 wt% in hexane)	638-21-1	Strem	20g	23,800
512-29833				100g	77,900
514-29871	Tri- <i>i</i> -propylphosphine (10 wt% in hexane)	6476-36-4	Strem	10g	19,600
511-29901	Tris(trimethylsilyl)phosphine (10 wt% in hexane)	15573-38-3	Strem	10g	41,700

上に記載した以外にもホスフィン類を多数ご用意しております。詳細は [Siyaku.com \(www.siyaku.com\)](http://www.siyaku.com) をご覧ください。

コード No.	品名	CAS No.	規格	容量	希望納入価格(円)
021-18381	Bis(di- <i>t</i> -butylphenylphosphine)dichloropalladium(Ⅱ)	34409-44-4	有機合成用	250mg	9,500
027-18383				1g	24,000
024-18371	Bis(tri- <i>t</i> -butylphosphine)palladium(0)	53199-31-8	有機合成用	250mg	12,000
020-18373				1g	30,000
033-05473	Chlorodiphenylphosphine	1079-66-9	-	25mL	8,300
042-33171	Dichloro[1,1'-bis(di- <i>t</i> -butylphosphino)ferrocene]palladium(Ⅱ)	95408-45-0	有機合成用	1g	25,000
048-33173				5g	86,000
025-12561	Ethylenebis(diphenylphosphine)	1663-45-2	和光一級	10g	5,100
200-07723	Tributyl Phosphine	998-40-3	和光一級	25mL	5,000
204-07726				500mL	21,000
202-18631	Tri(2-furyl)phosphine	5518-52-5	有機合成用	1g	7,800
208-18633				5g	23,000
209-19741	Tris{tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphine}palladium(0)	1130784-80-3	有機合成用	1g	17,000
205-19743				5g	67,000
209-18521	Tri- <i>o</i> -tolylphosphine	6163-58-2	有機合成用	5g	4,800
207-18522				25g	11,000
203-18541	Tri- <i>p</i> -tolylphosphine	1038-95-5	有機合成用	5g	5,400
201-18542				25g	13,500
202-18511	Tri- <i>t</i> -butylphosphine	13716-12-6	有機合成用	1g	9,000
208-18513				5g	29,500
200-18512				25g	照会
202-03062	Triphenyl Phosphine	603-35-0	和光特級	25g	1,800
204-03061				100g	2,900
206-03065				500g	6,100
204-14872	Triphenylphosphine Hydrobromide	6399-81-1	-	25g	12,000
208-18591	Tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphine	85417-41-0	有機合成用	5g	5,000
206-18592				25g	10,500
209-14121	Tris(diethylamino)phosphine	2283-11-6	-	10mL	10,000
200-18551	Tris(4-methoxyphenyl)phosphine	855-38-9	有機合成用	5g	7,000
208-18552				25g	20,000

(U.TN.)

オレフィンメタセシスは、二種類のオレフィン間で結合が開裂し、組換えが起こり、新しいオレフィンが生成する反応です。メタセシス反応は反応させるオレフィンの種類、及びその反応形式によって開環メタセシス、閉環メタセシス、交差メタセシス、エニンメタセシス、アルキンメタセシス等に分類され、幅広い分野で炭素-炭素結合反応を実現できます。今回、最適な条件が得られるようメタセシス触媒をシリーズ化しました。

### 特長

- 高い触媒活性
- 幅広い官能基適用性
- 極めて安定で取り扱いが容易

<p><b>Umicore M1</b></p> <p>[250220-36-1]</p> <p>213-01371 1g 10,000 円 219-01373 5g 40,000 円</p>	<p><b>Umicore M2</b></p> <p>[536724-67-1]</p> <p>210-01381 100mg 9,000 円 216-01383 500mg 29,000 円</p>	<p><b>Umicore M11</b></p> <p>[Ref] [894423-99-5]</p> <p>215-01571 250mg 9,000 円 211-01573 1g 22,000 円</p>	<p><b>Umicore M31</b></p> <p>[Ref] [1031262-76-6]</p> <p>218-01561 100mg 9,000 円 214-01563 500mg 26,000 円</p>
<p><b>Umicore M41</b></p> <p>[Ref] [934538-04-2]</p> <p>212-01581 100mg 9,000 円 218-01583 500mg 26,000 円</p>	<p><b>Umicore M42</b></p> <p>[Ref] [934538-12-2]</p> <p>219-01591 100mg 9,000 円 215-01593 500mg 26,000 円</p>	<p><b>Umicore M51</b></p> <p>[Ref] [1031262-71-1]</p> <p>216-01501 100mg 10,000 円 212-01503 500mg 30,000 円</p>	<p><b>Umicore M52</b></p> <p>[Ref] [1014701-61-1]</p> <p>213-01511 100mg 10,000 円 219-01513 500mg 30,000 円</p>
<p><b>Umicore M71 SIMes</b></p> <p>[Ref] [1025728-56-6]</p> <p>217-01531 100mg 13,000 円 213-01533 500mg 45,000 円</p>	<p><b>Umicore M71 SIPr</b></p> <p>[Ref] [1212008-99-5]</p> <p>211-01551 100mg 13,000 円 217-01553 500mg 45,000 円</p>	<p><b>Umicore M73 SIMes</b></p> <p>[Ref] [1025728-57-7]</p> <p>214-01541 100mg 13,000 円 210-01543 500mg 45,000 円</p>	<p><b>Umicore M73 SIPr</b></p> <p>[Ref] [1212009-05-6]</p> <p>210-01521 100mg 13,000 円 216-01523 500mg 45,000 円</p>

Umicore M シリーズは Umicore 社の登録商標であり物質特許で保護された触媒です。上記製品は物質特許の使用権利を含む商品としてご使用になれます。

(T.S.)

## NHC 配位子

N-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子は金属と安定した錯体を形成し、C-H 活性、C-C、C-H、C-O、C-N 結合に使用できます。

<p>1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium Chloride</p> <p>[173035-10-4]</p> <p>027-18121 250mg 照会 023-18123 1g 照会 021-18124 5g 照会</p>	<p>1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolium Tetrafluoroborate</p> <p>劇-II [245679-18-9]</p> <p>326-85131 1g 15,000円</p>	<p>1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium Chloride</p> <p>[141556-45-8]</p> <p>326-82831 1g 10,000円 322-82833 5g 35,000円</p>	<p>1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1H-imidazolium Tetrafluoroborate</p> <p>劇-II [286014-53-7]</p> <p>023-18221 250mg 5,000円 029-18223 1g 9,500円 027-18224 5g 29,000円</p>	<p>1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium Chloride</p> <p>[258278-25-0]</p> <p>020-18111 1g 8,500円 026-18113 5g 28,000円</p>
<p>1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium Chloride</p> <p>[250285-32-6]</p> <p>322-84511 500mg 15,000円</p>	<p>1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazolium Tetrafluoroborate</p> <p>劇-II [282109-83-5]</p> <p>353-31571 1g 13,000円 359-31573 5g 50,000円</p>	<p>1,3-Bis(diphenylmethyl)imidazolium Chloride</p> <p>028-18151 250mg 照会 024-18153 1g 照会 022-18154 5g 照会</p>	<p>1,3-Dicyclohexyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate</p> <p>劇-II [286014-38-8]</p> <p>047-33121 1g 6,000円 043-33123 5g 18,000円 045-33122 25g 62,000円</p>	<p>1,3-Di(1-adamantyl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium Chloride</p> <p>[871126-33-9]</p> <p>044-33131 250mg 7,000円 040-33133 1g 17,000円 048-33134 5g 66,000円</p>
<p>1,3-Di(1-adamantyl)-4,5-dihydro-1H-imidazolium Tetrafluoroborate</p> <p>劇-II [1176202-63-3]</p> <p>040-33091 250mg 7,000円 046-33093 1g 18,000円 044-33094 5g 67,000円</p>	<p>1,3-Di(1-adamantyl)-1H-imidazolium Chloride</p> <p>[131042-78-9]</p> <p>042-33291 250mg 照会 048-33293 1g 照会 046-33294 5g 照会</p>	<p>1,3-Di(1-adamantyl)-1H-imidazolium Tetrafluoroborate</p> <p>劇-II [286014-42-4]</p> <p>045-33281 250mg 照会 041-33283 1g 照会 049-33284 5g 照会</p>		

## 参考文献

Herrmann, W. A.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1290 (2002).

(K.K.)

<p>Ref...2~10℃保存 F...-20℃保存 80...-80℃保存 表示が無い場合は室温保存です。</p> <p>特定毒物 I...特定毒物 II...毒物 劇-I 劇-II 劇-III...劇物 毒薬 劇...劇薬 危...危険物 向精神薬 特麻風...特定麻薬向精神薬原料</p> <p>毒-I...化審法 第一種特定化学物質 毒-2...化審法 第二種特定化学物質 化兵1...化学兵器禁止法 第一種指定物質 化兵2...化学兵器禁止法 第二種指定物質 カルタヘナ法</p> <p>覚せい剤取締法...「覚せい剤原料研究者又は取扱者」の免許を取得して、ご購入に際しては、譲受証及び譲渡証による受け渡しが必要となります。</p> <p>国民保護法...生物・毒薬兵器の製造、使用防止のため、「毒薬等」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。</p> <p>ダイオキシン類...特に法的な規制はございませんが、取扱いに際し特に厳重を要するため、「ダイオキシン類」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。</p> <p>上記以外の法律及び最新情報は、siyaku.com (http://www.siyaku.com/) をご参照ください。</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

※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、2014年2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)  
東京本店: 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町二丁目4番1号 TEL: 03-3270-8243(学術課)

- 九州営業所 TEL: 092-622-1005
- 中国営業所 TEL: 082-285-6381
- 東海営業所 TEL: 052-772-0788
- 藤沢営業所 TEL: 0466-29-0351
- 筑波営業所 TEL: 029-858-2278
- 東北営業所 TEL: 022-222-3072
- 北海道営業所 TEL: 011-271-0285

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 (CA)  
Tel: +1-949-679-1700  
Boston Sales Office (MA)  
Tel: +1-617-354-6772
- Wako Chemicals GmbH (Europe Office)  
http://www.wako-chemicals.de  
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  
URL: http://www.wako-chem.co.jp