

特別講座

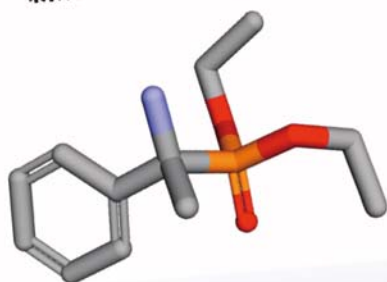
ケチミンの触媒的不斉
ヒドロスホニル化による
 α, α -2置換- α -アミノホスホン酸
誘導体の不斉合成 2
微生物化学研究所 熊谷直哉、柴崎正勝

ORGANIC SQUARE

JUNE 2015

52

新規アミノ酸等価体 2



ホスホン酸は医薬・創薬化学においてカルボン酸の生物学的等価体（バイオアイソスター）として知られております。 α -アミノホスホン酸は、 α -アミノ酸のホスホン酸アナログとしてしばしば用いられます。本稿では、 α, α -2置換- α -アミノホスホン酸誘導体の合成について紹介します。

[合成材料]

- <特別講座関連品目> Diethyl (*R*)-(1-Amino-1-phenylethyl) phosphonate Hydrochlorid 4
<有機合成用の大入り包装を発売開始致しました!!>
縮合剤 HATU、HBTU 5
<高活性アルキル化剤> アルキルZ 試薬 6
<立体障害の大きい基質も良好に反応が進行>
Crophos[®]、m-Crophos[®] 8
<新規フルオロメチル化剤>
p-トルエンスルホン酸フルオロメチル(FMTS) 9
Fluorochem 社有機フッ素化合物 11
中性条件下で使えるベンジル化保護試薬 DPT-BM 12
<光学分割反応用酵素> CHIRAZYME 13
<不斉合成用バイオ触媒> Chiralscreen[®] OH 14
フルオレン誘導体 3製品 大容量追加 15
金属酸化物表面処理用ホスホン酸誘導体 16
イオン液体 18

[分析]

- 定量NMR(qNMR)関連商品 19

[合成関連器材]

- <薄層クロマトグラフ用TLCプレート>
シリカゲル70F₂₅₄ TLCプレート-ワコー 20

[お知らせ]

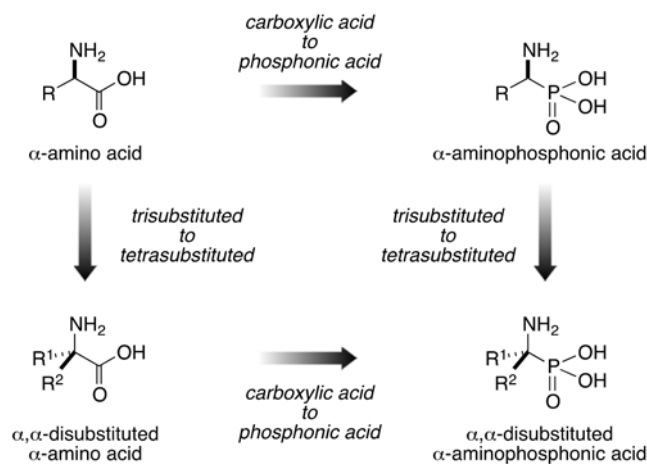
- ニュース配信のご案内 8
還元剤パンフレットを発行しました 10
<有機EL・太陽電池などの機能性材料の研究に>
Luminescence Technologies 社
最新カタログのご案内 12
合成中間体試薬カタログを発行しました 15

ケチミンの触媒的不斉ヒドロホスホニル化による α, α -2 置換- α -アミノホスホン酸誘導体の不斉合成

微生物化学研究所 熊谷直哉、柴崎正勝

はじめに

ホスホン酸は医薬・創薬化学においてカルボン酸の生物学的等価体(バイオアイソスター)として知られており^{1,2)}、 α -アミノホスホン酸は α -アミノ酸のホスホン酸アナログとしてしばしば用いられる(Scheme 1)³⁾。ホスホン酸のリン原子を中心としたテトラヘドラル型配座は、カルボン酸誘導体のカルボニル炭素への付加反応における4配位型中間体の構造類似体と考えられている。 α -アミノホスホン酸の医薬化学的利用が高まるにつれ、その不斉合成法に関して様々な手法が開発されてきたものの⁴⁾、不斉4置換炭素を有する α, α -2置換体の不斉合成は未だに困難な課題である。中でも、光学活性化合物を合成する上で最も効率の高い不斉触媒反応による合成例は、報告例が非常に少ないのが現状である。伊藤らは、 α -アセトアミド- β -ケトホスホネートの触媒的不斉アリル化による光学活性 α, α -2置換- α -アミノホスホン酸誘導体の先駆的な不斉合成を報告しているが、基質一般性・エナンチオ選択性に改善の余地を残している^{5,6)}。柴田・中村らは、*N*-メチレンスルホニルケチミンに対する亜リン酸ジフェニルの触媒的不斉ヒドロホスホニル化(Pudovic 反応)が、シンコナルカロイドにより効果的に促進されることを報告している⁷⁾。本反応は2種類の市販シンコナルカロイドを使い分けることで両エナンチオマーの合成が可能であり汎用性が高い一方で、脂肪族置換基を有するケチミンを基質とした場合にエナンチオ選択性が低い傾向が見られる。同様に触媒的不斉ヒドロホスホニル化を用いる例として、反応性の高い環状 α -CF₃ケチミンを基質とする高エナンチオ選択的反応がWang・Shengらにより報告されているが⁸⁾、より広範な基質一般性を有する反応が待ち望まれていた。



Scheme 1. Structures and relationships of α -amino acids and α -aminophosphonic acids.

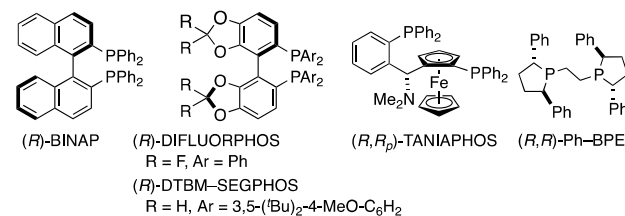
・基質一般性の高いケチミンの触媒的不斉ヒドロホスホニル化反応を目指して

当研究室では、ソフト Lewis 酸・ハード Brønsted 塩基協奏機能型触媒系が、ソフトな Lewis 塩基性を有する反応基質を効果的に活性化し、高い立体選択性で反応を促進させることを報告している⁹⁾。本活性化機構を駆逐することで、通常反応性が低い反応基質に対しても円滑な反応の進行が見られる例が多く、ケチミンの様な低求電子性かつ立体選択性の発現が困難な基質において特に威力を発揮する触媒系であると期待される。ソフトな Lewis 塩基性を有するケチミンとし

て、*N*-チオホスフィノイルケチミン¹⁰⁾を基質として適用したヒドロホスホニル化反応をソフト Lewis 酸・ハード Brønsted 塩基協奏機能型触媒存在下に行う事で、広範な基質に対して円滑な反応の進行と高い立体選択性が実現できると想定し、検討を開始した (Table 1)。

Table 1. Optimization of catalytic asymmetric hydrophosphonylation of *N*-(diphenylthiophosphinoyl)ketimine **1a** and diethyl phosphite **2a**^a

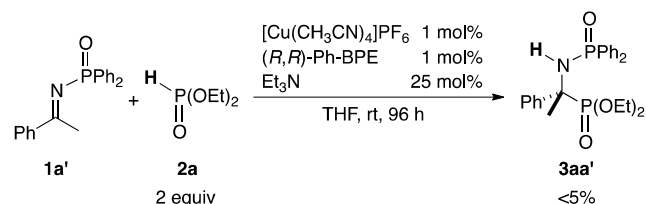
entry	ligand	x	base	y	time (h)	yield ^b (%)	ee ^c (%)
1	(<i>R</i>)-BINAP	10	LiOAr ^d	10	24	63	-75 ^e
2	(<i>R</i>)-DIFLUORPHOS	10	LiOAr ^d	10	24	85	-82 ^e
3	(<i>R</i>)-DTBM-SEGPHOS	10	LiOAr ^d	10	24	70	53
4	(<i>R,R</i>)-TANIAPHOS	10	LiOAr ^d	10	24	31	66
5	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	10	LiOAr ^d	10	24	96	97
6	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	5	DBU	50	24	94	67
7	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	5	Cy ₂ NMe	50	24	97	97
8	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	5	Et ₃ N	50	24	98	97
9 ^f	(<i>R,R</i>)-Ph-BPE	0.5	Et ₃ N	25	72	90	96



^a**1a**: 0.1 mmol, **2a**: 0.2 mmol, 0.5 M in **1a**. ^bDetermined by ¹H NMR analysis. ^cDetermined by HPLC analysis. ^dAr = C₆H₄-*p*-OMe. ^eS enantiomer was the major product. ^f**1a**: 0.2 mmol, **2a**: 0.4 mmol, 0.5 M in **1a**, isolated yield.

アセトフェノン由来の *N*-ジフェニルチオホスフィノイルケチミン **1a** と亜リン酸ジエチル **2a** をモデル基質として、(*R*)-BINAP を不斉配位子として最も汎用性の高い [Cu(CH₃CN)₄]PF₆/Li(OC₆H₄-*p*-OMe) 触媒系を適用したところ、反応の進行と有意な不斉誘起が見られた (entry 1)。種々の代表的なビアール型配位子、フェロセン骨格型配位子、アルキルホスフィン型配位子等を検討した結果、(*R,R*)-Ph-BPE が収率・エナンチオ選択性の両面で最も高い反応成績を与えた (entries 2-5)。本反応においては低反応性求電子剤の活性化・立体制御が重要であり、求核剤の活性化は弱塩基で可能であると予測できるため、都度調製が必要な Li(OC₆H₄-*p*-OMe) に替わり、アミン塩基を用いる簡便な触媒系を探索した。Cu(I) に対して配位能を有する DBU を用いた場合はエナンチオ選択性が大きく低下したが (entry 6)、Cy₂NMe さらには Et₃N といった安価な汎用アミン塩基存在下に反応が円滑に進行し、高い立体選択性で望みの α, α -2 置換- α -アミノホスホン酸エステル **3aa** が得られる事がわかった (entries 7,8)。本反応は、[Cu(CH₃CN)₄]PF₆/(*R,R*)-Ph-BPE を 0.5 mol% にまで減じて問題なく進行し (entry 9)、室温で実施可能である点も実用性が高い。

本触媒反応条件を、**1a** の酸素アナログである *N*-ジフェニルホスフィニルケチミン **1a'** を求電子剤とする同様の反応に適用したところ (Cu(I) : 1 mol%)、対応する生成物 **3aa'** は 96 時間後においても僅か痕跡量得られるのみであり (Scheme 2)、チオホスフィニル基を介したキラル Cu(I) 触媒による特異的な求電子的活性化が本反応に必須である事を示唆している。



Scheme 2. Reaction with *N*-(diphenylthiophosphinoyl)ketimine **1a'** under the optimized conditions for *N*-(diphenylthiophosphinoyl)ketimine **1a**.

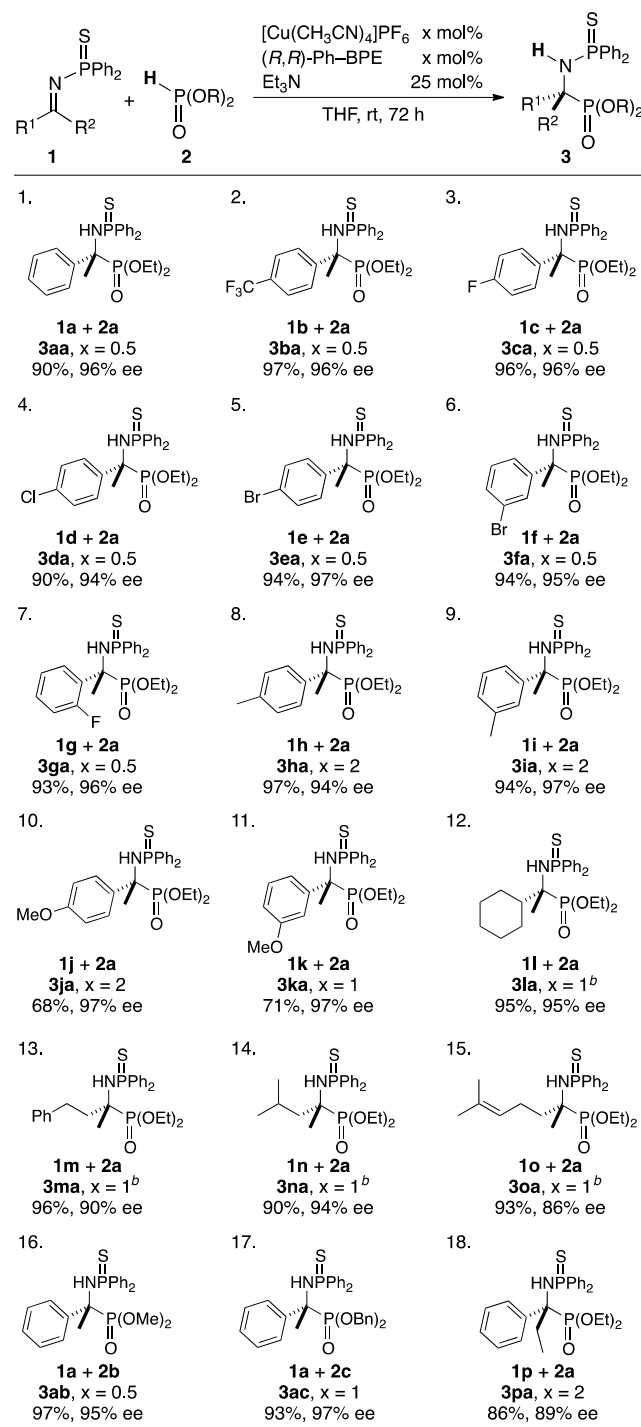
・ソフト-ソフト相互作用を利用する触媒的不斉ヒドロホスホニル化反応の基質一般性

Table 2 に種々の *N*-ジフェニルチオホスフィニルケチミン **1** と亜リン酸エステル **2** の触媒的不斉ヒドロホスホニル化反応の結果を示す¹¹⁾。上記触媒系を用いる事で、種々のオルト、メタ、パラ置換の電子求引基・供与基を持つケチミン **1a-k** を用いた反応において、一様に高いエナンチオ選択性にて望みの付加体 **3aa-ka** を得ることができた (entries 1-11)。無置換あるいは電子求引性置換基を有するケチミンは高い反応性を示す一方 (entries 1-7)、メチル基・メトキシ基を有する基質では反応性の低下が見られ、1-2 mol% の触媒量が必要となった (entries 8-11)。特筆すべきことに、文献既知の例では中程度のエナンチオ選択性に留まっていたイミノカルボニル基に直接 sp^3 炭素が結合した脂肪族ケチミン **1l-o** に対しても、本触媒系においては高い立体選択性で反応が進行する (entries 12-15)。また、亜リン酸エステルとしては、亜リン酸ジエチルのみならず、亜リン酸ジメチル **2b**・亜リン酸ジベンジル **2c** を用いた場合においても円滑な反応の進行と同様に高いエナンチオ選択性が観測された (entries 16,17)。イミノカルボニル基に対しエチル置換基を有するケチミン **1p** との反応では、若干エナンチオ選択性の低下が見られるものの、高収率で目的生成物 **3pa** が得られた。

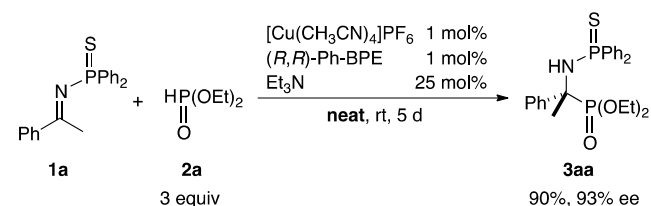
・実用的な α, α -2 置換- α -アミノホスホン酸誘導体の合成を目指して

本反応の合成化学的有用性を追求し、実用性を加味した反応条件の探索を行った。標準的な条件では THF を溶媒として利用しているが、亜リン酸ジエチルが安価な液状化合物であることから、無溶媒条件での反応実施を試みた。反応速度の低下が観測されたものの、THF 溶媒存在下に比べて遜色無い立体選択性で生成物 **3aa** が得られた (Scheme 3)。また、Cu(I)/(*R,R*)-Ph-BPE 錯体は比較的安定であるため、本触媒の回収再利用実験をグラムスケールで試みた。1 mol% の触媒存在下、室温にて 72 時間 **1a** と **2a** を反応させた後、反応液を中性シリカゲルカラムで懸濁させ、ヘキサン/酢酸エチルを移動相とした同ゲルのカラムクロマトグラフィーにより生成物を単離した。高極性の Cu(I)/(*R,R*)-Ph-BPE 錯体はカラム中に担持されており、塩化メチレン/アセトニトリルにより溶出し、錯体含有フラクションを濃縮して再度反応に付したところ、遜色無い触媒効率で生成物 **3aa** を高いエナンチオ選択性にて得た (Scheme 4)。不斉ホスフィン配位子である (*R,R*)-Ph-BPE が比較的高価であることが本触媒反応のネックであるため、触媒の再利用性が確認されたことは特に重要である。

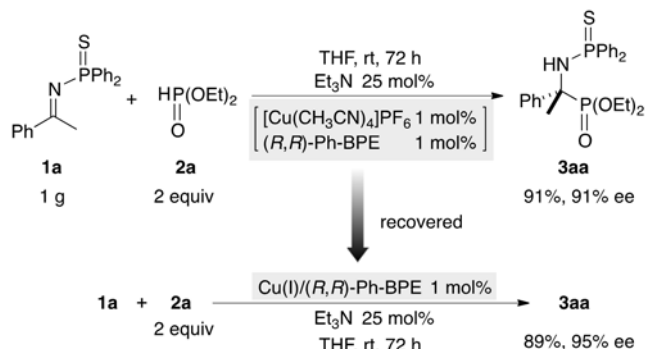
Table 2. Substrate generality of catalytic asymmetric hydrophosphonylation of alkyl phosphites **2** to *N*-(diphenylthiophosphinoyl)ketimines **1a**



^a1: 0.2 mmol, **2**: 0.4 mmol, 0.5 M in **1**, isolated yield, ee was determined by HPLC analysis. ^b3 equiv of **2a** were used.



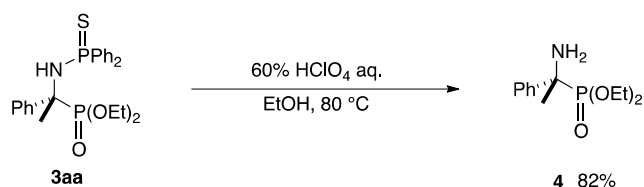
Scheme 3. Catalytic asymmetric hydrophosphonylation of diethyl phosphite **2a** to *N*-(diphenylthiophosphinoyl)ketimine **1a** without solvent.



Scheme 4. A gram-scale catalytic asymmetric hydrophosphonylation of diethyl phosphite **2a** to *N*-(diphenylthiophosphinoyl) ketimine **1a** and recovery of the Cu(I)/(*R,R*)-Ph-BPE complex.

・ジフェニルチオフォスフィノイル基の酸加水分解

生成物中のジフェニルチオホスフィノイル基は酸性条件下容易に除去可能である。ヒドロホスホニル化体 **3aa** を 60% 過塩素酸水溶液と EtOH の 4/1 混合液中で 80°C に加熱することで加水分解が進行し、ラセミ化を伴うことなく遊離アミン体 **4** として高収率にて得られた (Scheme 5)。



Scheme 5. Removal of the diphenylthiophosphinoyl group.

・今後の展望

上述したケチミンへの触媒的不斉ヒドロホスホニル化による光学活性 α, α -2 置換- α -アミノホスホン酸誘導体の合成の報告後、基質が限定されるがイサチン由来の *N*-Boc ケチミンを求電子剤とする亜リン酸ジフェニルの触媒的不斉ヒドロホスホニル化が相次いで報告されている^{12,13}。また、C-P 結合生成によらない α -置換- α -ニトロホスホネートを求核剤とする不斉共役付加反応もごく最近報告され¹⁴、ニトロ基のアミノ基への還元が必要となるが、光学活性 α, α -2 置換-

α -アミノホスホン酸誘導体の有力な合成ルートの一翼を担うと考えられる。これまで光学活性体の合成が困難であったこれらのアミノホスホン酸誘導体へのアクセスが容易になれば、 α -アミノ酸から α, α -2 置換- α -アミノ酸、 α, α -2 置換- α -アミノ酸から α, α -2 置換- α -アミノ酸ホスホン酸といった誘導体導出が加速され、より自由度の高い創薬化学研究が可能になることが期待される。

参考文献

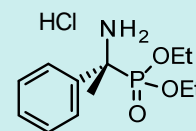
- Ballatore, C., Huryn, D. M., Smith, A. B. III: *ChemMedChem*, **8**, 385 (2013).
- Bioisosteres in Medicinal Chemistry*, Brown, N. Ed., Wiley: Weinheim, 2012.
- Kudzin, Z. H., Kudzin, M. H., Drabowicz, J., Stevens, C. V.: *Curr. Org. Chem.*, **15**, 2015 (2011) and references cited therein.
- Ordóñez, M., Viveros-Ceballos, J. L., Catiuela, C., Arizpe, A.: *Curr. Org. Synth.*, **9**, 310 (2012) and references cited therein.
- Kuwano, R., Nishio, R., Ito, Y.: *Org. Lett.*, **1**, 837 (1999).
- Sawamura, M., Hamashima, H., Ito, Y.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2559 (2000).
- Nakamura, S., Hayashi, M., Hiramatsu, Y., Shibata, N., Funahashi, Y., Toru, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 18240 (2009).
- Xie, H., Song, A., Zhang, X., Chen, X., Li, H., Sheng, C., Wang, W.: *Chem. Commun.*, **49**, 928 (2013).
- For a review: Kumagai, N., Shibasaki, M.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 4760 (2011).
- Xu, X., Wang, C., Zhou, Z., Zeng, Z., Ma, X., Zhao, G., Tang, C.: *Heteroat. Chem.*, **19**, 238 (2008).
- Yin, L., Bao, Y., Kumagai, N., Shibasaki, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10338 (2013).
- George, J., Sridhar, B., Reddy, B. V. S.: *Org. Biomol. Chem.*, **12**, 1595 (2014).
- Kumar, A., Sharma, V., Kaur, J., Kumar, V., Mahajan, S., Kumar, N., Chinni, S. S.: *Tetrahedron*, **70**, 7044 (2014).
- Bera, K., Namboothiri, I. N. N.: *J. Org. Chem.* **80**, 1402 (2015).

特別講座関連品目

NEW!

Diethyl (*R*)-(1-Amino-1-phenylethyl)phosphonate Hydrochlorid

本品は、不斉 4 置換炭素を有する α, α -2 置換- α -アミノホスホン酸です。新しいビルディングブロックとして、創薬化学研究にご活用下さい。



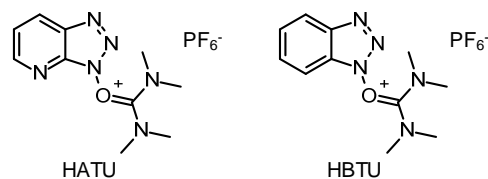
コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 041-33901	Diethyl (<i>R</i>)-(1-Amino-1-phenylethyl)phosphonate Hydrochloride	有機合成用	100mg	近日発売
New 047-33903			500mg	近日発売

有機合成用の大入り包装を発売開始致しました！！

NEW! 縮合剤 HATU、HBTU

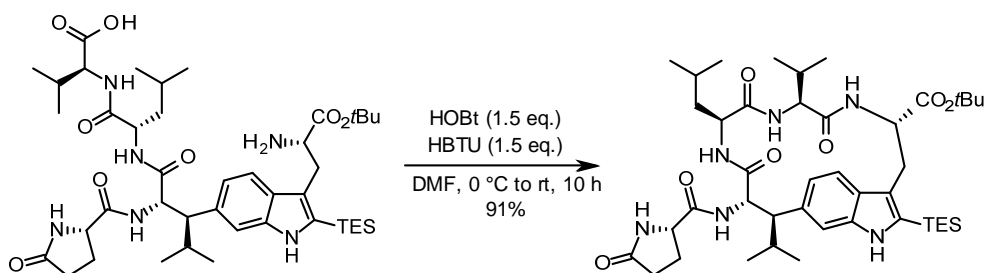
アミドやエステル結合を構築するための最も一般的な方法は、カルボン酸の活性化を伴う脱水縮合反応です。これまでに様々な縮合剤の報告がありますが、反応剤によっては副生成物の除去や、ラセミ化などの問題点が知られています。

ラセミ化の問題を抑制する添加剤として HOAt、HOBt が知られています¹⁾。それらを分子内に含む HATU、HBTU は、DCC などに比べてラセミ化を抑制できます。



反応例

Celogentin C 全合成研究²⁾



<参考文献>

1) Carpino, L. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4397 (1993).

2) Dmitry N, B., Liwen He, L., Banerjee, B. and Castle, S. L.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 6104 (2009).

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 018-26122	O-(7-Azabenzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium Hexafluorophosphate 【HATU】	有機合成用	25g	23,000
New 010-26121			100g	65,000
New 012-26125			500g	照会
New 025-18781	O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium Hexafluorophosphate 【HBTU】	有機合成用	100g	34,000
New 027-18785			500g	95,000

【関連製品】

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
349-03622	HOBt	[危]	25g	5,800
341-03621			100g	17,600
325-29161	1-Hydroxy-7-azabenzotriazole 【HOAt】		1g	5,200
321-29163			5g	16,200

その他、各種縮合剤の取り扱いもごさいます。各反応別パンフレットを発行しております。ホームページに PDF データを掲載しております。

☆縮合反応試薬☆

多様な縮合反应用試薬をカテゴリごとに分類しています。更に各製品の特長を説明しており、より目的に合った試薬選択ができるようにまとめています。



(全 12 ページ)

☆酸化反応試薬☆

汎用性の高い酸化反応から最新の酸化反応まで実用性のあるものをまとめています。酸化反応を行う際の必携の一冊☆



(全 36 ページ)

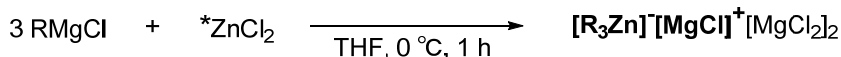
NEW! 還元反応試薬パンフレットについては 10 ページにてご紹介しております。

(K.OS.)

NEW! アルキル Z 試薬

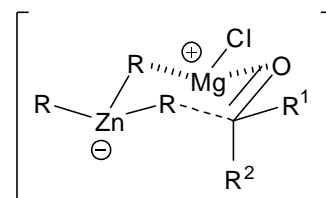
塩化亜鉛と Grignard 試薬から調製されるトリアルキル亜鉛(II)アート錯体は高活性なアルキル化剤であり、カルボニル化合物に高選択的にアルキル付加反応が進行します¹⁾。このトリアルキル亜鉛(II)アート錯体を、①究極のアルキル化試薬、②亜鉛(Zn)試薬、と2つの意味合いから『アルキル Z 試薬』と名付けました²⁾。本品を使用してカルボニル化合物へのアルキル付加反応を実施すると、Grignard 試薬を用いた時にしばしば副生する還元体、アルドール体、ピナコール体の生成を抑えることができます。また、基質にβ,γ-アルキニル-α-イミノエステル化合物を用いるとC-アルキル付加が進行します³⁾。

調製



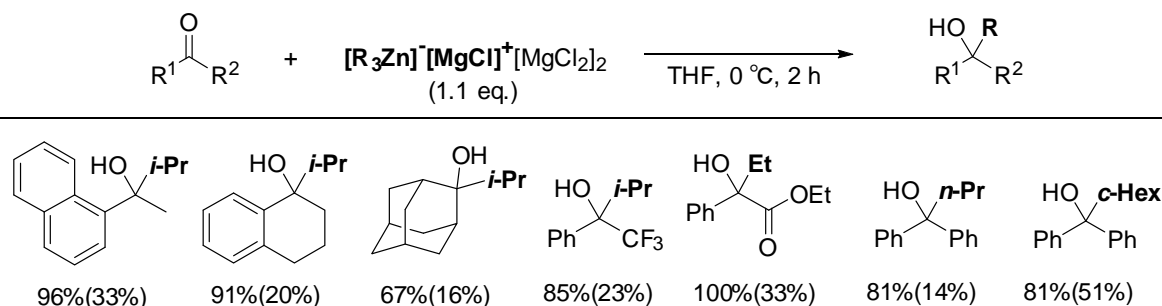
*melt-dried (>300 °C) under reduced pressure

<カルボニル化合物との反応⁴⁾>



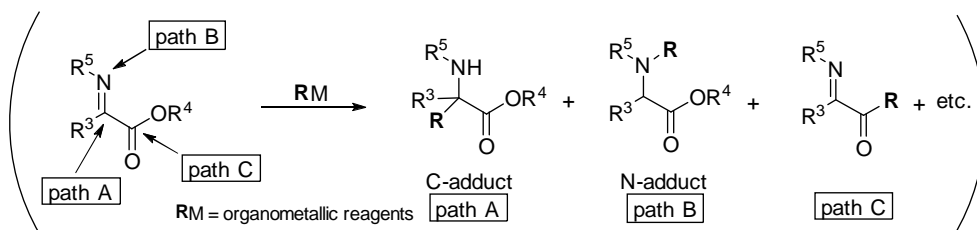
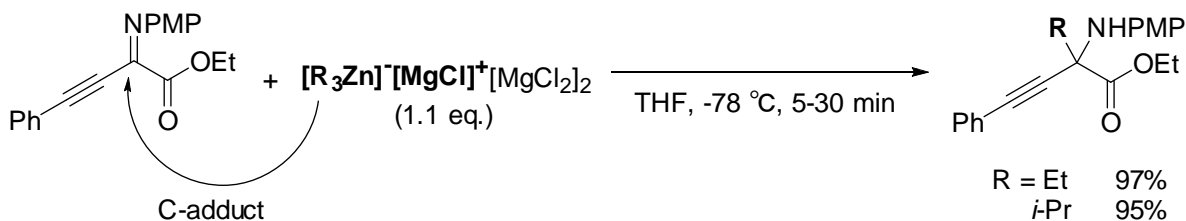
反応例

<Scheme 1> カルボニル化合物へのアルキル付加反応¹⁾



(xx%) Grignard 反応剤のみを用いた時の収率

<Scheme 2> β,γ-アルキニル-α-イミノエステル化合物へのアルキル付加反応³⁾



*通常、Grignard 反応剤のみでは N-アルキル化が進行

<参考文献>

- Hatano M., Suzuki S. and Ishihara K.: *Synlett*, 321 (2010).
- 波多野学, 石原一彰: 和光純薬時報, Vol.83, No.2, 2(2015).
- Hatano M., Yamashita K., Mizuno M., Ito O. and Ishihara K.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2707 (2015).
- Hatano M., Suzuki S. and Ishihara K.: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9998 (2006).

アルキル Z 試薬

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
New 058-09021	Ethylmagnesium Chloride-Zinc(II) Ate Complex, Tetrahydrofuran solution (abt. 0.3mol/l) [Et ₃ Zn][MgCl]/THF 危	有機合成用	100mL	13,000
New 097-07091	Isopropylmagnesium Chloride-Zinc(II) Ate Complex, Tetrahydrofuran solution (abt. 0.3mol/l) [iPr ₃ Zn][MgCl]/THF 危	有機合成用	100mL	13,000

関連商品

お好みの Grignard 反応剤でアルキル Z 試薬が調製できます。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
268-02161	Zinc Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) 危	有機合成用	100mL	9,500
263-02091	Zinc Chloride, 2-Methyltetrahydrofuran Solution (abt. 2mol/l) 危	有機合成用	100mL	9,500
265-02095			500mL	29,000

Grignard 試薬

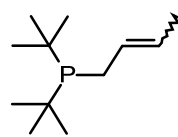
コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
130-18361	Methylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [MeMgCl](THF) 危	有機合成用	50mL	7,000
136-18363			250mL	23,000
134-17921	Methylmagnesium Iodide, Diethyl Ether Solution (abt. 1mol/l) [MeMgI](Et ₂ O) 危	有機合成用	50mL	6,500
130-17923			250mL	20,000
New 206-20001	(Trimethylsilyl)methylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [TMSC ₂ H ₂ MgCl](THF) 危	有機合成用	50mL	9,500
New 202-20003			250mL	35,000
059-08711	Ethylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [EtMgCl](THF) 危	有機合成用	100mL	8,000
051-08715			500mL	28,000
056-08721	Ethylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [EtMgBr](THF) 危	有機合成用	100mL	7,000
058-08725			500mL	19,000
222-01381	Vinylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1.9mol/l) [CH ₂ =CHMgBr](THF) Ref 危	-	100mL	10,500
090-07081	Isopropylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [iPrMgCl](THF) 危	有機合成用	100mL	8,000
092-07085			500mL	29,000
095-06811	Isopropylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [iPrMgBr](THF) 危	有機合成用	100mL	6,500
097-06815			500mL	22,000
039-24091	Cyclopropylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 0.5mol/l) [cPrMgBr](THF) 危	有機合成用	50mL	9,000
035-24093			250mL	32,000
019-25971	Allylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [CH ₂ =CHCH ₂ MgCl](THF) 危	有機合成用	50mL	8,500
015-25973			250mL	30,000
022-18311	Butylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [nBuMgCl](THF) 危	有機合成用	100mL	6,500
024-18315			500mL	16,000
021-18261	t-Butylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [tBuMgCl](THF) 危	有機合成用	100mL	7,300
023-18265			500mL	24,000
096-06841	Isobutenylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 0.5mol/l) [(CH ₃) ₂ C=CHMgCl](THF) 危	有機合成用	50mL	8,500
092-06843			250mL	28,000
035-24211	Cyclopentylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [cPentylMgBr](THF) 危	有機合成用	50mL	8,500
031-24213			250mL	29,000
New 163-27301	Phenylmagnesium Iodide, Diethyl Ether Solution (abt. 1mol/l) [PhIMgI](Et ₂ O) 危	有機合成用	50mL	8,000
New 169-27303			250mL	25,000
025-18301	Benzylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l) [BnMgCl](THF) 危	有機合成用	50mL	6,500
021-18303			250mL	24,000

(T.M.)

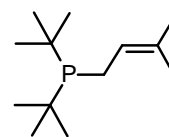
立体障害の大きい基質も良好に反応が進行

NEW! Crophos[®]、m-Crophos[®]

本品を配位子として用いたカップリング反応では、立体障害の大きい基質を使用する反応系において高い触媒活性を発揮します。また、Buchwald-Hartwig クロスカップリング反応においても、良好な反応性を示します。



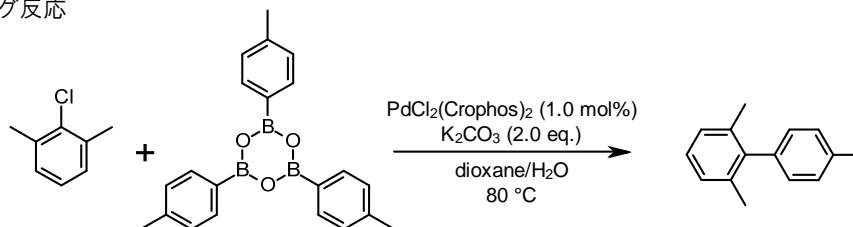
Crophos[®]



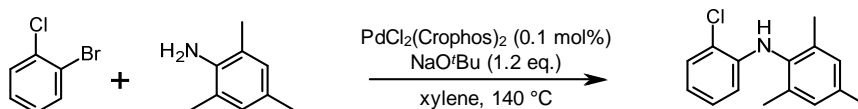
m-Crophos[®]

反応例

●鈴木-宮浦カップリング反応



●Buchwald-Hartwig クロスカップリング反応



コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 031-24431	Crophos [®]	[危] 有機合成用	1g	5,800
New 037-24433			5g	19,500
New 039-24432			25g	65,000
New 038-24441	m-Crophos [®]	[危] 有機合成用	1g	5,800
New 034-24443			5g	19,500
New 036-24442			25g	65,000

Crophos[®]は北興化学工業株式会社の登録商標です。

(T.S.)

お知らせ

ニュース配信のご案内

ケミカル・分析・ライフサイエンスの分野毎に、新製品情報、キャンペーンなど最新情報をお届けしております。【NEW】法規制案内を2015年2月より開始しました。

内容例

メールマガジン < Wako Organic Chemical News > No.5

最新号のご案内

1. 今月の反応・試薬 : 「Trostr酸化」
サイエンスライター : 佐藤 健太郎氏

アルコールから、アルデヒドまたはケトンへの酸化は、有機合成最も頻出する反応のひとつであり、古くから様々な方法が工夫されてきた。この目的に、クロム酸塩類がよく用いられていたが、毒など多くの問題があった。しかし近年では改良が進み、安全性・操作性が改善された反応がいくつも報告されている。化学者はそれを知り、状況に応じて使い分けなければならない。中でもSwern酸化、Dess-Martin酸化などは、多くの化学者がレパートリーとして知っている。Trostr酸化はこれらほど広く利用されていないが、新たな反応である。M.T.から2014年に報告された反応で、エリゴシ

和光純薬ニュース

- pick up!
- 新規モノフルオロメチル化剤
p-トルエンスルホン酸フルオロメチル
Fluoromethyl p-Toluenesulfonate(FMTS)取り扱い開始しました!!
 - 水溶性多官能アクリルアミドモノマー
M-[Tris(3-acrylamidopropoxymethyl)methyl]acrylamide
 - 電池研究用試薬カタログver.2発行のお知らせ

- pick up!
- 新規モノフルオロメチル化剤
1 | p-トルエンスルホン酸フルオロメチル
Fluoromethyl p-Toluenesulfonate(FMTS)取り扱い開始しました!!

ご登録はこちらから



https://mdm.wako-chem.co.jp/webapp/form/14370_sgv_13/index.do

(G.N.S.)

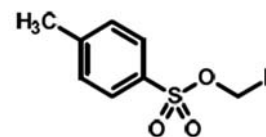
新規フルオロメチル化剤

p-トルエンスルホン酸フルオロメチル Fluoromethyl p-Toluenesulfonate(FMTS)

本品は、K₂CO₃ 及び Cs₂CO₃ などの塩基を用い、ヘテロ・酸素・窒素・硫黄原子などを、それぞれ、温和な条件下でフルオロメチル化できます。フルオロメチル基を持つ医薬品・農薬・機能性材料の創出に有用です。

特長

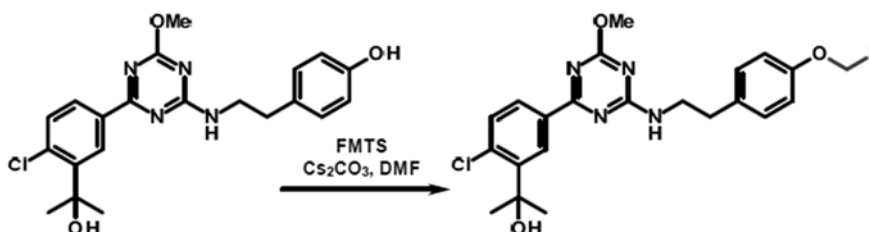
- 水分や空気に対して安定で常温保存が可能な液体
- K₂CO₃ および Cs₂CO₃ などの塩基を使い、マイルドな条件下でヘテロ・酸素・窒素・硫黄原子をそれぞれフルオロメチル化が可能(適応範囲: フェノール、1級アミン、チオカルボン酸等)
- フルオロメチル基を持つ医薬品・農薬・機能性材料の創出に有用



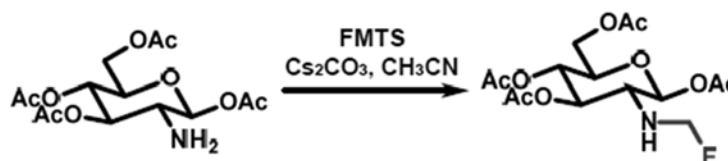
FMTS

反応例

- フェノールの官能基選択的モノフルオロメチル化



- 1級アミンのモノフルオロメチル化



<参考文献>

- 1) 和光純薬時報 テクニカルレポート, Vol.83, No.1, 6(2015).
- 2) Arnaud, J., Artiaga, M., Barth, F., Hortala, L., Martinez, S. and Roux, P. : WO 2013/087643A1.
- 3) Carroll, L., Witney, T. H. and Aboaqye, E. O. : *MedChemComm*, 4, 653 (2013).

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 067-06471	p-トルエンスルホン酸フルオロメチル(FMTS)	[危] 有機合成用	1g	18,000
New 063-06473			5g	70,000

(T.S.)

関連商品

求電子的フッ素化剤

N-Fluorobenzenesulfonimide	N-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium Trifluoromethanesulfonate	N-Fluoropyridinium Trifluoromethanesulfonate	N-Fluoro-2,4,6-trimethylpyridinium Tetrafluoroborate	1-Chloromethyl-4-fluoro-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane Bis(tetrafluoroborate)
 [133745-75-2]	 [107264-00-6]	 [107263-95-6]	 [109705-14-8]	 [140681-55-6]
New	New	New	New	New
069-06311 5g 6,500円	061-06511 5g 8,000円	068-06521 5g 8,000円	061-06491 5g 6,500円	030-24401 5g 5,000円
067-06312 25g 16,000円	069-06512 25g 23,000円	066-06522 25g 23,000円	069-06492 25g 16,000円	038-24402 25g 15,000円
065-06313 100g 45,000円				036-24403 100g 37,000円

求核的フッ素化剤

<p>Bis(2-methoxyethyl)aminosulfur Trifluoride</p> <chem>COCOCN(SF)(F)COCOC</chem> <p>CH₃OCH₂CH₂ N(SF₂)CH₂CH₂OCH₃</p> <p>⚠ Ref</p> <p>[202289-38-1]</p> <p>023-15801 5g 12,000円 021-15802 25g 35,000円</p>	<p>Diethylaminosulfur Trifluoride</p> <chem>CCN(SF)(F)CC</chem> <p>CH₃CH₂ N(SF₂)CH₂CH₃</p> <p>⚠ F</p> <p>[38078-09-0]</p> <p>045-31101 5g 13,500円 043-31102 25g 49,000円</p>	<p>Tetrabutylammonium Dihydrogen Trifluoride</p> <chem>CCCC[N+](C)(C)C(F)(F)F</chem> <p>(CH₂)₃CH₃ H₃C(H₂C)₃N⁺(CH₂)₃CH₃ H₂F₃⁻</p> <p>New</p> <p>[99337-56-1]</p> <p>203-20011 5g 近日発売 201-20012 25g 近日発売 209-20013 100g 近日発売</p>
---	--	--

トリフルオロメチル化剤

<p>N-Phenylbis-(trifluoromethanesulfonyl)imide</p> <chem>C(F)(F)S(=O)(=O)N(S(=O)(=O)C(F)(F)F)c1ccccc1</chem> <p>F₃C-SO₂-N(SO₂-CF₃)₂</p> <p>⚠ Ref</p> <p>[37595-74-7]</p> <p>165-18691 5g 11,000円</p>	<p>Methyl 2,2-Difluoro-2-(fluorosulfonyl)acetate</p> <chem>COC(=O)CF2S(=O)(=O)F</chem> <p>F-SO₂-CF₂-C(=O)-OCH₃</p> <p>⚠ Ref</p> <p>[680-15-9]</p> <p>329-79491 5g 5,900円 327-79492 25g 20,700円</p>	<p>Trimethyl(trifluoromethyl)silane</p> <chem>C[Si](C)(C)C(F)(F)F</chem> <p>H₃C-Si(CH₃)₂-CF₃</p> <p>⚠</p> <p>[81290-20-2]</p> <p>353-29861 5g 8,500円 351-29862 25g 26,800円</p>	<p>Triethyl(trifluoromethyl)silane</p> <chem>CC[Si](CC)C(F)(F)F</chem> <p>CH₃CH₂-Si(CH₂CH₃)₂-CF₃</p> <p>⚠</p> <p>[120120-26-5]</p> <p>201-19821 1g 7,500円 207-19823 5g 18,000円 209-19822 25g 70,000円</p>
---	---	--	--

(T.S.)

お知らせ

NEW! 還元剤パンフレットを発行しました

有機合成の還元反応について日常よく使う反応やそれらを改良し、より使い勝手の良い便利な製品を紹介しています。各反応の用途と特長、実験操作、製品情報などを併せて掲載しています。

★接触還元触媒シリーズ

① N.E. CHEMCAT ブランド

再現性が高いと評判である N.E. CHEMCAT ブランドの Pd/C 系金属担持触媒シリーズを試薬包装として取扱い開始しました。

② 選択的還元触媒シリーズ

接触還元触媒の反応性を制御し、ターゲットの官能基に合わせて選択的に還元することができます。

③ 不斉接触還元触媒 BINAP シリーズ

不斉水素還元反応でよく使われる BINAP 系配位子をラインアップ。高い不斉収率を実現可能です。

④ 一般的な接触還元反応試薬

Raney-Ni、Adams'触媒、Pearlman 触媒、Lindrar 触媒、Wilkinson 触媒、Crabtree 触媒などスタンダードな接触還元反応試薬をご紹介します。

★水素化ホウ素試薬 ★水素化アルミニウム試薬 ★その他 還元反応

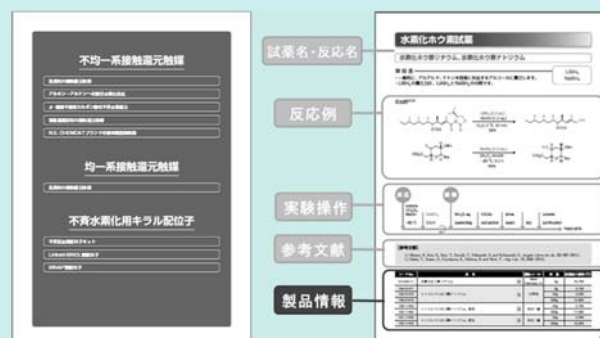


(全 36 ページ)

パンフレットの構成

- ① 試薬名・反応名
- ② 反応例
- ③ 実験操作
- ④ 参考文献
- ⑤ 使用する製品名

上記①～⑤など実験検討する際に必要になる参考データを掲載しています。



Fluorchem 社有機フッ素化合物

フッ素は電気陰性度が全元素中最大で、原子半径が水素に次いで小さい、特異な性質を持つ元素です。有機フッ素化合物は一般的に強い生理活性を示し、「炭素-フッ素結合」は化学的に非常に安定であることから、多くの医薬品や農薬に利用されてきております。

Fluorochem 社は現在 27,000 構造以上の有機フッ素化合物を取り扱っています。

今回ご紹介する製品は分子量をフラグメントライブラリーレベルの 150~300 に限定し、現行の法規制物質と環状構造を全く含まない構造を除いた、約 17,000 構造を SD ファイルにリストアップしました。

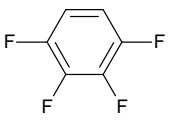
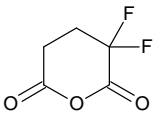
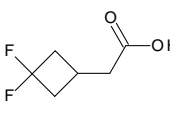
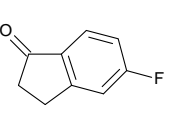
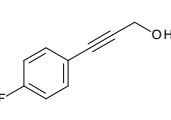
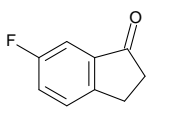
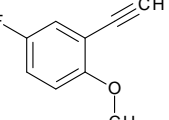
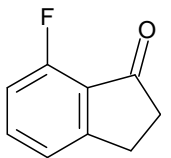
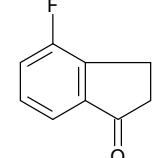
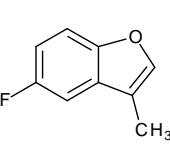
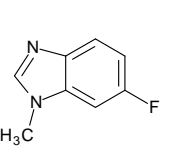
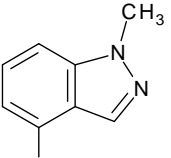
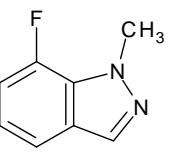
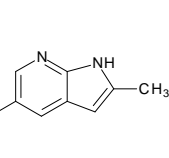
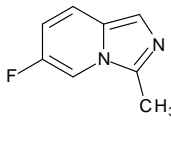
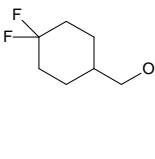
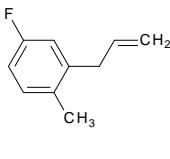
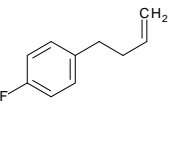
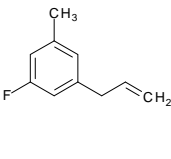
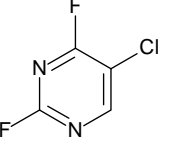
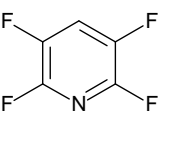
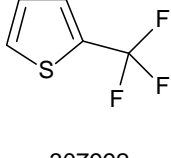
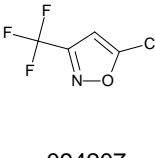
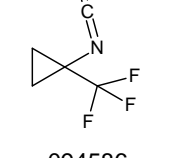
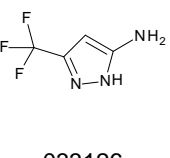
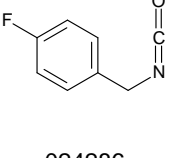
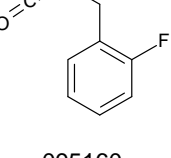
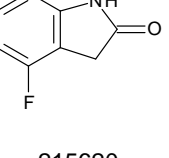
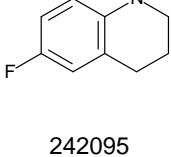
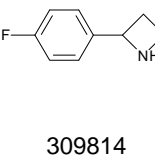
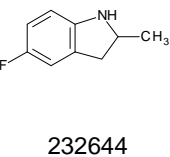
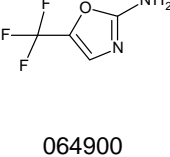
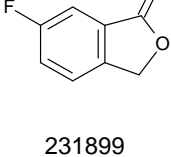
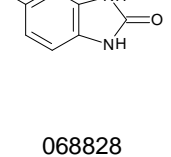
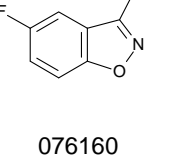
製品一覧

対象有機フッ素化合物の SD ファイルは下記の手順でダウンロードできますので、ご利用下さい。

SD ファイルのダウンロード手順

- ① <http://www.siyaku.com/> にアクセスしてください。
- ② フロントページの全文検索に本誌裏面に掲載の Fluorochem 社メーカーコードを入力して、検索ボタンをクリックします。
- ③ 検索結果画面の上部に Fluorochem 社フッ素化合物 SDF へのリンクが表示されますので、SD ファイルを zip 圧縮ファイルとしてダウンロードできます。

【製品例】 *各構造式下の数字は Fluorochem 社メーカーコードを記載しています。

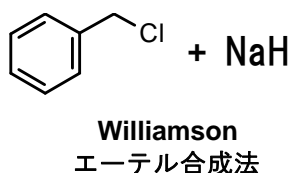
 003310	 331112	 332948	 001181	 031727	 032493	 046057
 050190	 209048	 231758	 209049	 223365	 224119	 243877
 333491	 229901	 200626	 034714	 200192	 032774	 009346
 307992	 094207	 094586	 033126	 024286	 095160	 215620
 242095	 309814	 232644	 064900	 231899	 068828	 076160

(U.N.)

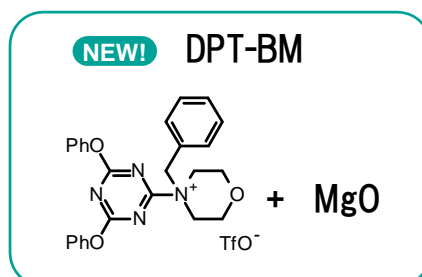
NEW! 中性条件下で使えるベンジル化保護試薬 DPT-BM

特長

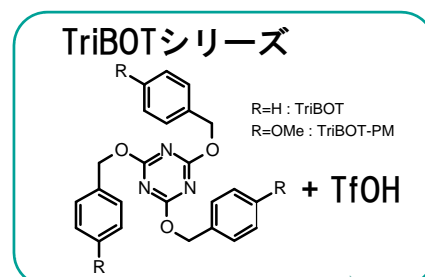
アルコールのベンジル化反応は強塩基性条件で使用する事が多く、使用できる基質に限りがありました。新規のベンジル化試薬「DPT-BM^[a]」を用いることで中性条件下、MgO を添加するのみでベンジル基を導入することが可能です。また、その他酸触媒条件下にて反応が進行する TriBOT シリーズ^{[b], [c]}もラインアップしています。



塩基性



中性



酸性

<参考文献>

[a] Yamada, K., Tsukada, Y., Karuo, Y., Kitamura, M. and Kunishima, M. : *Chem. Eur. J.*, **20**, 12274 (2014).

[b] Yamada, K., Fujita, H. and Kunishima, M. : *Org. Lett.*, **14**, 5026 (2012).

[c] Yamada, K., Fujita, H., Kitamura, M. and Kunishima, M. : *Synthesis*, **45**, 2989 (2013).

コード No.	品名	容量	希望納入価格(円)
New 389-07923	DPT-BM	1g	18,000
385-02182	TriBOT	25g	12,000
387-02181	2,4,6-tris(benzyloxy)-1,3,5-triazine	100g	36,000
381-02601	TriBOT-PM	10g	9,000
387-02603	[2,4,6-tris(p-methoxybenzyloxy)-1,3,5-triazine]	50g	27,500

(G.SM.)

お知らせ



有機 EL・太陽電池などの機能性材料の研究に

NEW! Luminescence Technologies 社最新カタログのご案内

Luminescence Technologies 社は、有機 EL・太陽電池などに使用される有機機能性材料を提供する台湾所在のメーカーです。豊富なラインアップを取り揃えています。現在、2015 年版カタログを配布していますので、是非ご請求下さい。

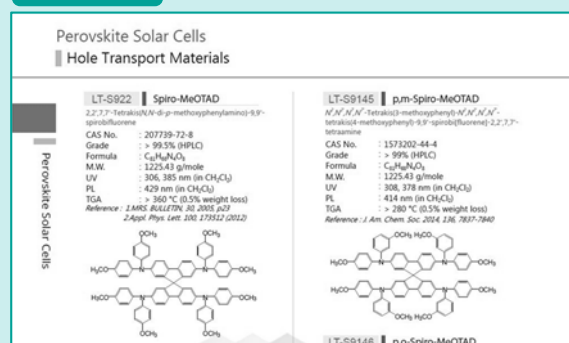
【掲載内容】

- 有機発光ダイオード
- 塗布型有機発光ダイオード
- 有機薄膜太陽電池
- プリントドエレクトロニクス
- ペロブスカイト型太陽電池
- 有機薄膜トランジスタ
- 蛍光プローブ
- 有機合成中間体（ボロン酸等）
- ITO ガラス受託サービス



(377 ページ)

内容例

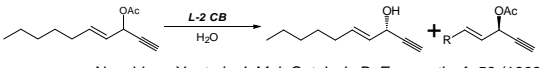
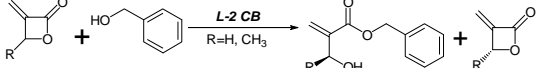
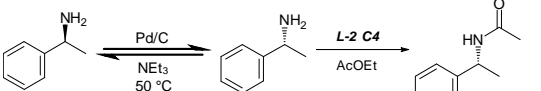

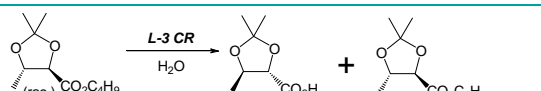
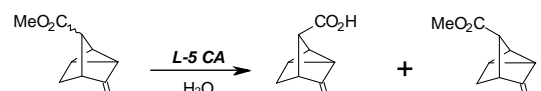
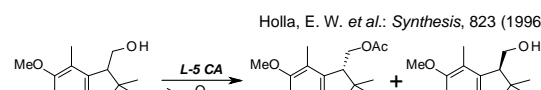
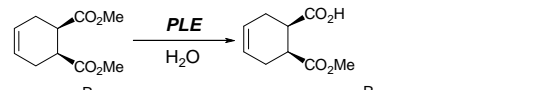
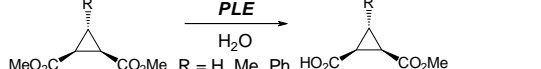







(U.TN.)

CHIRAZYME


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>, 4, 53 (1998).</p>  <p>Saha-Möler, C. R. et al.: <i>Tetrahedron Asymmetry</i>, 8, 833 (1997).</p>
CHIRAZYME L-2 C4	Immobilized Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	 <p>Reetz, M. et al.: <i>CHIMIA</i>, 50, 668 (1996). 64% isolated yield 99% e.e.</p>  <p>Ljunger, G. et al.: <i>Biotechnology Lett.</i>, 16, 1167 (1996).</p>
CHIRAZYME L-3 CR	Lipase from <i>Candida cylindracea</i>	 <p>Potti, M. et al.: <i>Tetrahedron Lett.</i>, 30, 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>, 8, 45 (1997).</p>
New PLE	Esterase from pig liver	  <p>R = H, Me, Ph</p>

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
639-26071	CHIRAZYME L-2 CB 	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	10g	25,200
632-26061	CHIRAZYME L-2 C4 	Immobilized Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type B	5g	23,400
636-26081	CHIRAZYME L-3 CR 	Lipase from <i>Candida cylindracea</i>	5g	27,500
633-26091	CHIRAZYME L-5 CA 	Lipase from <i>Candida antarctica</i> , Type A	5g	25,200
New 632-26103	PLE 	Pig Liver	200KU	12,000

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

(G.SM.)

Chiralscreen® OH

キラル化合物取得ツールの1つとして不斉合成用バイオ触媒 Chiralscreen® OH を販売しております。医薬や農薬の研究開発分野で、それぞれの開発ステージに応じ、目的に応じた製法が採用されており、酵素法もその一つです。Chiralscreen® OH は、カルボニル還元酵素、アルコール脱水酵素からなるライブラリーで、キラルアルコールを合成するための酵素です。

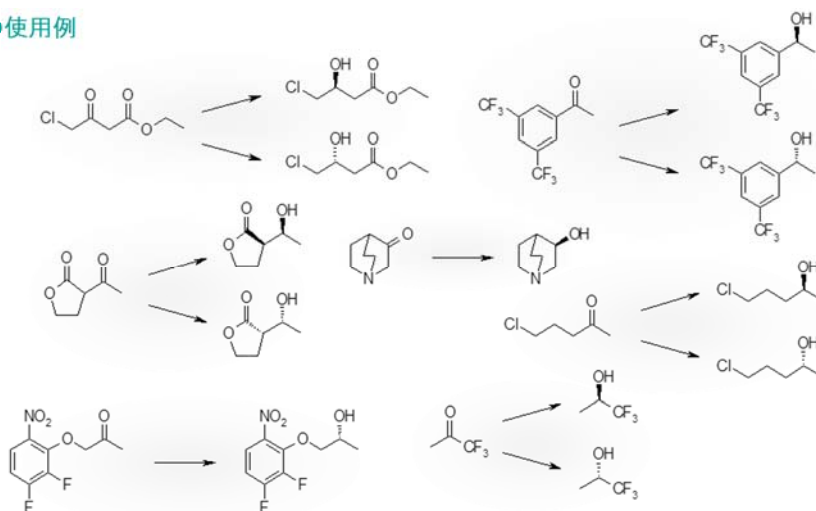
Chiralscreen® OH の特長

“誰でも簡単にキラルアルコールを合成できます。”

- 酵素は生物によって生産されるタンパク質であり生物ではありません。
- スクリーニングに特別な知識やスキルは必要ありません。
- 反応は一晚で進行し、分析を含め2日で評価が可能です。
- 必ずしも基質が水に溶ける必要はありません。(オイル状や懸濁状態でも反応は進行します)
- 酵素には生産菌は残留していません。また、製造には安全が確認された菌を用いています。
- 酵素のバルク供給が可能です。(詳細はお問合せ下さい)
- 生産菌のライセンスも可能です。(詳細はお問合せ下さい)



Chiralscreen® OH の使用例



- 5種類の酵素をキット化したお試し用と汎用性の高い12種類の酵素をキット化したスクリーニングセットをご用意しています。

スクリーニング (酵素選択) キット

コード No.	品番	製品略号	内容	希望納入価格 (円)
300-37701	01005	CSOH-TR	Chiralscreen® OH-Trial (トライアルキット) ^{Ref} (5mg×5種)	18,000
-	01112	CSOH12	Chiralscreen® OH ^{Ref} (5mg×12種)	50,000

合成用酵素 (OH 全品種共通、品番の「XXX」の部分はご希望の各酵素番号が入ります)

コード No.	品番	製品略号	内容	希望納入価格 (円)
-	82XXX	CSOH-C50	条件検討および小スケール合成用 (任意の1種) ^{Ref} (50mg×1種)	18,000
-	85XXX	CSOH-C250	グラムスケールサンプル合成用 (任意の1種) ^{Ref} (250mg×1種)	45,000
-	84XXX	CSOH-C1000	10グラムスケールサンプル合成用 (任意の1種) ^{Ref} (1,000mg×1種)	98,000

※本誌バックナンバー “Wako Organic Square No.29 p8” に酵素反応に関する記事を掲載していますのでご参照ください。
http://www.wako-chem.co.jp/siyaku/journal/org/article/orgindx_bk2009.htm#org29

※株式会社ダイセル HP

Chiralscreen® OH の詳細 : http://www.daicelchiral.com/optical/chiral_oh.html

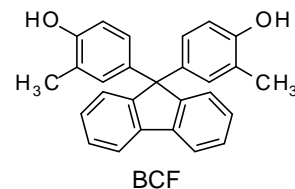
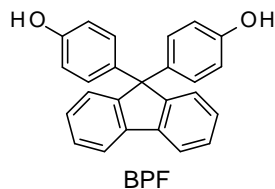
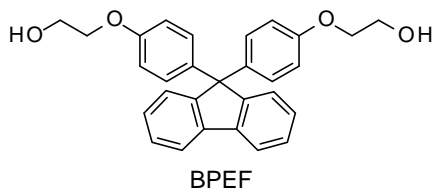
Chiralscreen® の使用方法 : http://www.daicelchiral.com/optical/chiral_use.html

(O.Y.)

NEW! フルオレン誘導体 3 製品 大容量追加

特長

合成用の中間体としてご要望の多いフルオレン誘導体 3 品目を 100g~1kg 包装を追加しました。
また、数 kg 以上の量産対応も別途相談ください。



コード No.	品名	容量	希望納入価格 (円)
New 637-30063	BPEF	100g	10,000
New 631-30061		1kg	40,000
New 637-30041	BPF	500g	20,000
New 634-30051	BCF	1kg	40,000

(G.SM.)

お知らせ

合成中間体試薬カタログを発行しました

有機合成検討で使用される試薬を構造別にまとめて収載しています。バルク容量にも対応しております。

【目次】

- 3,4 員環化合物**
 - シクロプロパン化合物
 - オキシラン化合物
 - アジリジン化合物
 - シクロブタン化合物
 - オキセタン化合物
 - アゼチジン化合物
- 脂肪族フッ素化合物**
- N-Boc 保護試薬**
 - N-Boc 保護アミノ酸化合物
 - N-Boc 保護 4・5・6 員環化合物
- ヘテロ 5 員環化合物**
 - ピロール化合物
 - イミダゾール化合物
 - ピラゾール化合物
 - チオフェン化合物
- ヘテロ 6 員環化合物**
 - ピリジン化合物
 - ピラジン化合物
 - ピリダジン化合物
 - ピリミジン化合物
- ハロゲン化合物**
 - 芳香族フッ素化合物
 - 芳香族塩素化合物
 - 芳香族臭素化合物
 - ヨウ素化合物
- チオール化合物**

(表紙)

(内容例)



(全 180 ページ)

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

(G.TK.)

金属酸化物表面処理用ホスホン酸誘導体

ホスホン酸誘導体は、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、シリコン酸化膜 (SiO_2)、 Ta_2O_5 、マイカ、ステンレス (SS316L)、ニチノール、ヒドロキシアパタイト、 ZnO 、ITO、IGZO 等の種々金属酸化物の表面処理・改質剤として、近年、注目されています。ホスホン酸誘導体は、シランカップリング剤に比べ、いくつかの利点を有していることから、有機デバイスなど様々な用途で利用され始めています。

ホスホン酸誘導体の特長

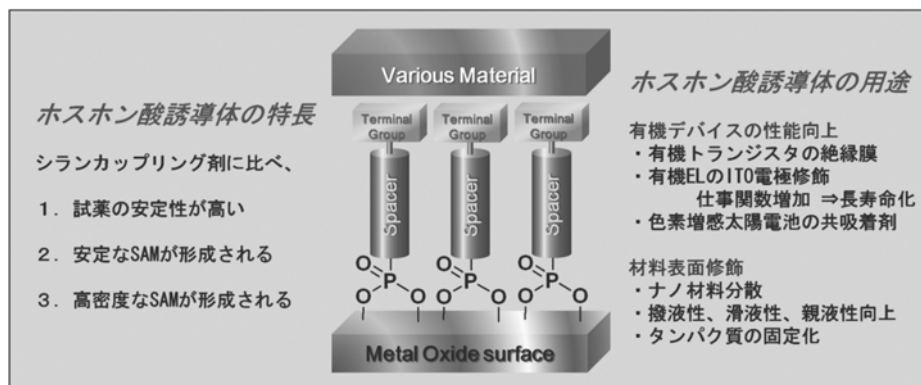


図1 ホスホン酸誘導体の特長及び用途例

特長

●シランカップリング剤より試薬が安定

トリクロロシランやトリメトキシシランのようなシランカップリング剤は活性が高く、水分があると容易に加水分解します。分解すると試薬自身が重合するため、溶液で保存しておくとも分子量の増大により次第に白濁します。これに対し、ホスホン酸誘導体は非常に安定な化合物であり、試薬が重合することはありません。

●シランカップリング剤よりも形成されたSAMが安定

ホスホン酸SAMはシランカップリング剤に比べ、形成されたSAMが安定であるという特長を持っています。

Silvermanらは TiO_2 上に形成されたSAMの末端に蛍光基を導入し、蛍光基の基板からの脱離を評価することでSAMの安定性を議論しています。11-HUPA（メーカーコード：H399）のSAMはpH7.5の水中に室温、7日浸漬しても全く蛍光基が脱離しないのに対し、APTS（アミノトリメトキシシラン）のSAMでは経時的な蛍光基の脱離が観測されています。

ホスホン酸SAMの安定性は標識する基板によって変わります。 TiO_2 や Al_2O_3 上では比較的安定性の高いSAMが形成されますが、シリコン酸化膜 (SiO_2) 上のホスホン酸SAMは加水分解されやすいことが知られています。

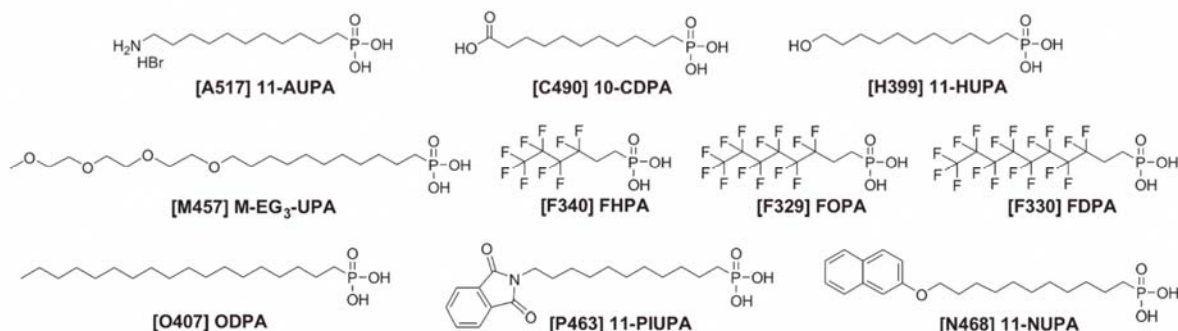
Thissenらはこの安定性の低さを解決するべく、 SiO_2 上に Al_2O_3 層を形成し、その上にホスホン酸SAMを形成して安定な皮膜を形成させることに成功しています。

●シランカップリング剤より高密度なSAMを形成

ホスホン酸SAMの特長の一つは形成されるSAMがシランカップリング剤に比べ高密度であることです。

Silvermanらは TiO_2 上に形成されたSAMをQCM（Quartz Crystal Microbalance）で評価し、ホスホン酸の方が約4倍高密度なSAMを形成すると報告しています。また、Klaukらは Al_2O_3 上のホスホン酸SAMがトリクロロシランのSAMよりも2.5倍高密度であることをXPSによる表面解析で明らかにしています。

製品ラインアップ



有機トランジスタへの応用例

Klauk らや Sekitani らは Al₂O₃ 上の ODP A (メーカーコード: O407) の SAM を有機トランジスタの絶縁膜として使用し、トリクロロシラン誘導体よりも密度が高く、有用であることを示しています (図 2)。XPS のデータから計算した被覆密度は 4.6 分子/nm² であり、トリクロロシランを用いた場合の 2.5 倍以上でした。こうして作製された薄膜トランジスタは高いキャパシタンスと低いリーク電流を示し、消費電力も非常に低いと報告されています。

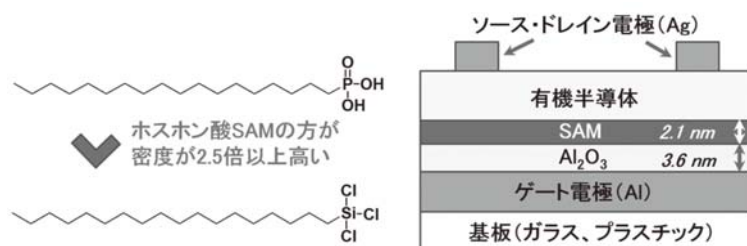


図 2 SAM を絶縁膜に利用した有機トランジスタの模式図

有機薄膜太陽電池への応用例

Wang らはホスホン酸修飾した ITO 基板を用いて、高分子系有機薄膜太陽電池を作製しています。P3HT と PCBM のバルクヘテロ接合層を有する太陽電池の陰極である ITO 基板として、よく用いられている PEDOT:PSS で修飾したもの、ホスホン酸 (FOPA、OPA) で修飾したもの、及び未修飾のもの (Bare ITO) を用いてデバイス特性を評価しています (表 1)。

substrates	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	efficiency (%)
PEDOT:PSS	0.60 ± 0.01	8.84 ± 0.18	0.57 ± 0.03	3.04 ± 0.21
FOPA	0.58 ± 0.01	8.75 ± 0.18	0.52 ± 0.02	2.61 ± 0.06
OPA	0.48 ± 0.02	8.29 ± 0.20	0.45 ± 0.02	1.81 ± 0.15
Bare ITO	0.31 ± 0.04	8.32 ± 0.39	0.45 ± 0.04	1.18 ± 0.26

表 1 各種修飾 ITO を用いて作製した有機薄膜太陽電池のデバイス特性

Wang らはホスホン酸 SAM 修飾による開放電圧 (V_{oc}) の変化は、SAM の吸着が ITO 表面を不動態化するため、トラップ密度が減少し、再結合速度が抑制されることに起因すると結論づけています。FOPA と OPA の差に関しては、陰極への電子の輸送のエネルギー障壁の違いによると述べています。

表面処理後の評価方法などを掲載したパンフレットをご用意しております。ご必要な場合は下記パンフレット請求までご要望ください。

[パンフレット請求先]

Wako Organic Square 係

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



コード No.	品名 (メーカーコード)	容量	希望納入価格 (円)	コード No.	品名 (メーカーコード)	容量	希望納入価格 (円)
342-91681	11-AUPA	10mg	13,800	343-91611	M-EG ₃ -UPA	10mg	13,800
348-91683	(A517)	100mg	38,200	349-91613	(M457)	100mg	38,200
342-91561	10-CDPA	10mg	11,000	340-91621	11-NUPA	10mg	11,000
348-91563	(C490)	100mg	30,000	346-91623	(N468)	100mg	30,000
349-91593	FHPA	10mg	9,800	342-91603	11-HUPA	10mg	11,000
343-91591	(F340)	100mg	28,000	346-91601	(H399)	100mg	30,000
349-91571	FOPA	10mg	9,800	347-91631	ODPA	10mg	11,000
345-91573	(F329)	100mg	28,000	343-91633	(O407)	100mg	30,000
346-91581	FDPA	10mg	13,000	344-91641	11-PIUPA	10mg	11,000
342-91583	(F330)	100mg	36,000	340-91643	(P463)	100mg	30,000

(G.K.)

イオン液体

イオン液体のラインアップが充実しました。

二次電池電解液、有機合成用溶媒、その他、潤滑剤や帯電防止剤など様々な用途に使用されています。

イオン液体はこの他にも多数取扱がございます。弊社 HP でご覧いただけます。

コード No.	品名	構造	物性値 (参考値)	容量	希望納入価格 (円)
New 135-18431	(2-Methacryloyloxyethyl)trimethylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 555.5mPa·s 導電率(20°C) : 29.9mS/m 凝固点 : 29.3°C	5g	8,000
133-18432				25g	21,000
New 089-10201	2-Hydroxy-3-methacryloyloxypropyltrimethylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		融点 : 52.3°C	5g	近日発売
087-10202				25g	近日発売
New 013-26111	(2-Acryloyloxyethyl)trimethylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 330.2mPa·s 導電率(20°C) : 47.7mS/m 凝固点 : 32.3°C	5g	8,000
011-26112				25g	21,000
136-17481	Methyltrioctylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 444mPa·s 導電率(20°C) : 6.0mS/m 凝固点 : -2.0°C	5g	7,000
134-17482				25g	18,000
133-17491	Methyltrioctylammonium Hexafluorophosphate		融点 : 80.4°C	5g	7,000
131-17492				25g	18,000
204-19931	Trimethylhexylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 120.7mPa·s 導電率(20°C) : 0.11S/m 凝固点 : 28.6°C	5g	8,000
202-19932				25g	21,000
New 151-03361	<i>N</i> -Oleyl- <i>N,N</i> -di(2-hydroxyethyl)- <i>N</i> -methylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 1,125mPa·s 導電率(20°C) : 9.35mS/m	5g	近日発売
159-03362				25g	近日発売
201-19941	Trimethylpropylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 60.7mPa·s 導電率(20°C) : 0.32S/m 凝固点 : 16.7°C	5g	8,000
209-19942				25g	21,000
208-19951	Tetrabutylphosphonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		融点 : 84.4°C	5g	8,000
206-19952				25g	21,000
205-19961	Tributyldodecylphosphonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 252mPa·s 導電率(20°C) : 15mS/m 凝固点 : 16.5°C	5g	8,000
203-19962				25g	21,000
New 022-18791	1-Butyl-3-dodecylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 143.4mPa·s 導電率(20°C) : 41.1mS/m	5g	近日発売
020-18792				25g	近日発売
New 158-03371	1-Octylpyridinium Hexafluorophosphate		融点 : 67.0°C	5g	近日発売
156-03372				25g	近日発売
159-03301	1-Octyl-4-methylpyridinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 79.0mPa·s 導電率(20°C) : 0.11S/m 凝固点 : 15.6°C	5g	8,000
157-03302				25g	21,000
081-10141	1-Hexyl-4-methylpyridinium Hexafluorophosphate		粘度(25°C) : 673mPa·s 導電率(20°C) : 26mS/m 凝固点 : 17.6°C	5g	7,000
089-10142				25g	18,000
084-10131	1-Hexyl-4-methylpyridinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 60.2mPa·s 導電率(20°C) : 0.19S/m 凝固点 : 12.8°C	5g	8,000
082-10132				25g	21,000
New 053-09071	4-(2-Ethoxyethyl)-4-methylmorpholinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C) : 252.2mPa·s 導電率(20°C) : 64.4mS/m	5g	近日発売
051-09072				25g	近日発売

(K.K.)

NEW! 定量 NMR (qNMR) 関連商品

標準液

定量 NMR 法は、標準物質を基準として測定対象物質の純度または濃度を評価する方法です。内標準法に使用できる定量 NMR 用標準液をラインアップしました。

特 長

- 定量 NMR 法による純度保証!
- 信頼性の証である不確かさを付与!
- 精密な秤量が不要!
- 外部標準法の標準物質として使用することも可能!



コード No.	品 名	規 格	容 量	希望納入価格 (円)
New 041-33641	DSS-d ₆ 標準液 (500mg/L 重水) Ref	定量 NMR 用	1ml×5A	18,000
New 085-10161	ヘキサメチルジシラン標準液 (500mg/L メタノール-d ₄ 溶液) 危 Ref	定量 NMR 用	1ml×5A	近日発売

CIL 社 Benzoic acid in DMSO-d₆

CIL 社 (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) では、定量 NMR(qNMR)の外標準用の標準液として、安息香酸 DMSO-d₆ 溶液を販売しています。5mM と 15mM 濃度の 2 種類を用意しており、それぞれ NMR チューブに密封されています。

特 長

- NIST トレーサブル
NIST(SRM350)の安息香酸と CIL 社製高品質の DMSO-d₆ で調製。
- 調製の手間が不要
NMR チューブへ密封済みです。

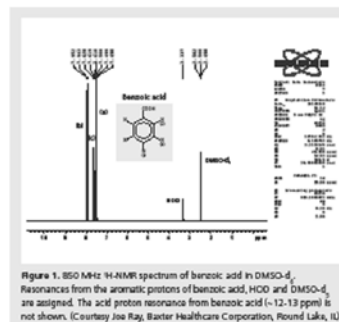


図 1. 850MHz ¹H-NMR スペクトル

コード No.	Cat No.	品 名	NMR チューブ		充填量	希望納入価格 (円)
			サイズ	型 番		
New 553-24661	DLM-9491A	5mM Benzoic acid in DMSO-d ₆ ※)	1.7mmO.D.	Bruker Part No. Z106462	50 μL	119,000
New 550-24671	DLM-9491B		3mmO.D.	Wilmad Part No.335-PP-9	160 μL	119,000
New 557-24681	DLM-9491C		危	5mmO.D.	Wilmad Part No.528-PP-8	750 μL
New 552-24631	DLM-7061A	15mM Benzoic acid in DMSO-d ₆ ※)	1.7mmO.D.	Bruker Part No. Z106462	50 μL	119,000
New 559-24641	DLM-7061B		3mmO.D.	Wilmad Part No.335-PP-9	160 μL	119,000
New 556-24651	DLM-7061C		危	5mmO.D.	Wilmad Part No.528-PP-8	750 μL

※) 安息香酸の濃度、不確かさは成績書を参照ください

(K.A.)

薄層クロマトグラフ用 TLCプレート

シリカゲル70F₂₅₄ TLCプレート-ワコー

シリカゲル70F₂₅₄TLCプレート-ワコーは、細孔径7nm (70Å) で粒子のそろった多孔質シリカゲルをガラス板上に均一に塗布してあります。緑の蛍光物質が添加されており、分離されたスポットは紫外(254nm)の照射により、緑色地に暗いスポットとして観察されます。

特長 粒子径の均一なシリカゲルを使用し、分離能が向上

シリカゲルの粒子径	5-15 μm
シリカゲルの細孔径	7nm (70Å)
シリカゲルの比表面積	450m ² /g
シリカゲルの細孔容量	0.8mL/g
シリカゲル層の厚さ	230 ~ 250 μm
支持体	ガラスプレート
蛍光指示薬	単色蛍光物質 [254nm]

実験例1) 標準試料の展開

●実験条件

【試料】

1. カフェイン
2. ナプロキセン
3. p-アセトアミドフェノール
4. p-ヒドロキシ安息香酸

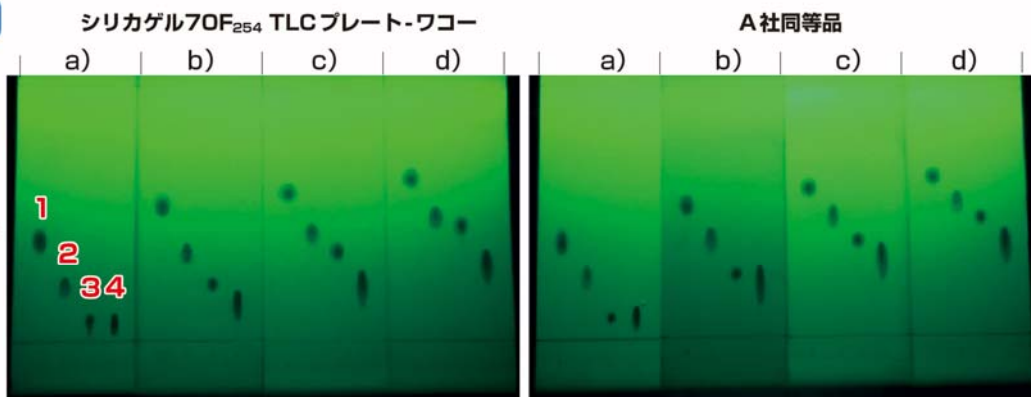
【移動相】クロロホルム:メタノール=

a) 95:5 b) 90:10

c) 85:15 d) 80:20

【検出】UV254nm

【展開距離】10cm



実験例2) 生薬標準品の展開

●実験条件*

【試料】

サイコサポニンa

【移動相】

酢酸エチル:エタノール:水=8:2:1

【呈色試薬】

4-ジメチルアミノベンズアルデヒド

試液を噴霧し、105℃で5分間加熱

【展開距離】10cm

※日本薬局方 第16局「サイコ」確認試験(2)



コード No.	品名	層厚 [mm]	容量	希望納入価格 (円)
199-17813	シリカゲル70F ₂₅₄ TLCプレート-ワコー	0.25	10枚 (5cm × 10cm)	2,900
193-17811			25枚 (20cm × 20cm)	16,800
197-17814			100枚 (5cm × 20cm)	22,500
193-17816			200枚 (5cm × 10cm)	25,500

(K.K.)

R_f…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。

特定 毒物 劇物 毒薬 劇薬 危険物 向精神薬 特定麻薬向精神薬原料

第一種 第二種 化学兵器禁止法 第一種 第二種 化学兵器禁止法 第二種 化学兵器禁止法 第二種 化学兵器禁止法 カルタヘナ法

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。

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。

ダイオキシン類…特に法的な規制はございませんが、取扱いに際し特に慎重を要するため、「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。

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。

- ・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、2015年5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。
- ・本文に記載しております試薬は試験・研究の目的にのみ使用されるもので、「医薬品」、「食品」、「家庭用品」などとして使用できません。
- ・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
- 畿沢営業所 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
 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