

ORGANIC SQUARE

49 SEPTEMBER
2014

特別講座

新規一酸化炭素等価体を用いる実用的カルボニル化反応の開発

静岡県立大学薬学部 小西 英之、眞鍋 敬 2

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3
～電子移動化学～

大阪大学大学院工学研究科 大久保 敬、川島 雄樹、福住 俊一 17

合成材料

一酸化炭素代用試薬 2,4,6-Trichlorophenyl Formate、*N*-Formylsaccharin... 5

ターボグリニャール試薬・グリニャール試薬 5

らせんポリキノキサリン系キラルホスフィン ((*P*)-(*R*)-PQXphos) 7

空気に安定な0価パラジウム触媒 Super Stable Palladium(0) 8

Hot Paper 連続する3炭素の不斉点を一挙に構築可能な合成手法 8

高純度キラル試薬 9

リチウムイオン内包フラーレン 19

次世代エネルギー研究に ペロブスカイト型太陽電池関連試薬 20

イオン液体 21

100mL 包装が充実しました 脱酸素溶媒シリーズ 22

合成関連器材

ラインアップ追加!! Presep® 中圧分取用カラム 11

修飾シリカゲル Wakogel®50 シリーズ 12

細孔径6nmの破砕状シリカゲル Wakogel®60N シリーズ 14

コアシェル型充填カラム SunShell シリーズ 15

超脱水溶媒を実験室でさらにハイグレードに 有機溶媒精製ユニット-mini 23

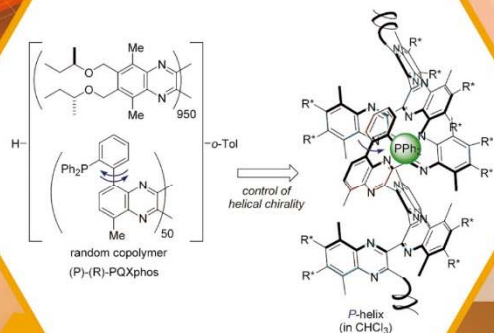
お知らせ

有機EL・太陽電池などの機能性素材

Luminescence Technology 社カタログ案内 21

らせんポリマー 7

高分子主鎖にらせんキラリティーを有する、高エナンチオ選択的かつ再利用可能なキラル配位子です。主鎖のらせんキラリティーにより、スチレンの不斉ヒドロシリル化や不斉鈴木宮浦カップリング等の不斉触媒反応において高いエナンチオ選択性を示します。溶媒の選択によりらせんキラリティーを反転させることで、エナンチオ選択性をスイッチングすることができます。



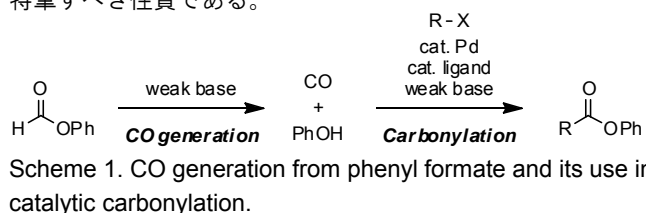
新規一酸化炭素等価体を用いる実用的カルボニル化反応の開発

静岡県立大学薬学部 小西 英之、眞鍋 敬

はじめに

一酸化炭素 (CO) を用いるカルボニル化反応は、有機合成化学における重要な一炭素増炭反応として古くから利用され、現在では工業的にも用いられるほどポピュラーな反応である。しかし、取扱困難なCOガスの安全対策に格別の注意を要するため、実験室レベルでのカルボニル化反応は行いにくいのが実情である。そこで、危険度の高いCOガスの使用を回避するため、主に小スケールでのカルボニル化反応向けに様々なCO等価体の開発研究がなされてきた。CO等価体の代表的なものとして、ギ酸、電子求引性置換基を有するアルデヒド、酸クロリド、金属カルボニル錯体などが挙げられる^{1,2)}。しかし、CO等価体からCOを生成するために強酸や強塩基、金属触媒、高温条件などの使用が必要であった。

一方、当研究室では芳香族ギ酸エステルが弱塩基の作用によりCOとフェノール類を生じ、新たなCO等価体として機能すること、そして生じたCOを用いてハロゲン化アリール等のPd触媒的カルボニル化反応が進行することをすでに見出している (Scheme 1)^{3,4,5)}。芳香族ギ酸エステルは、安価かつ安定な液体または固体の化合物であり、対応するフェノール類より1段階で容易に合成可能である。また、芳香族ギ酸エステルが第三級アミンのような弱塩基の作用という温和な条件下でCOを生成する点は、他のCO等価体には見られない特筆すべき性質である。



しかし、本反応は80°C程度の温度が必須であり、室温のような温和な条件下では目的物が低収率でしか得られないという課題を残していた。そこで、より温和な条件においてもCOを生成できるギ酸誘導体を探索したところ、ギ酸2,4,6-トリクロロフェニルおよび*N*-ホルミルサッカリンが高いCO生成能を有するCO等価体であることを見出し、これらを用いるカルボニル化反応へと応用することができた。本稿では、当研究室で新たに開発した2つのCO等価体を用いるカルボニル化反応について紹介する。

室温条件における触媒的カルボニル化反応

より温和な条件における有機合成反応の実現は、反応点以外の官能基共存性を向上させるだけでなく、安全性予測や反応熱の制御が実施上の問題となりうる大スケール合成への応用を考える上で重要である。そこで、CO等価体を用いるハロゲン化アリールの触媒的カルボニル化反応において、室温条件における反応実現のために検討を行った。

まず注目したのが、CO等価体のCO生成能である。これまで用いていたギ酸フェニルは、トリエチルアミンの存在下アセトニトリル中で室温ではほとんどCOを生成せず、定量的なCOの生成には80°Cに加熱する必要がある。ギ酸フェニルのCO生成の反応機構として、ホルミル基の水素が塩基が脱プロトン化すると同時にCOとフェノキシドが脱離するα脱離の機構が考えられた。したがって、脱離するフェノキシドの脱離能が高くなれば、COがより低温においても生成する

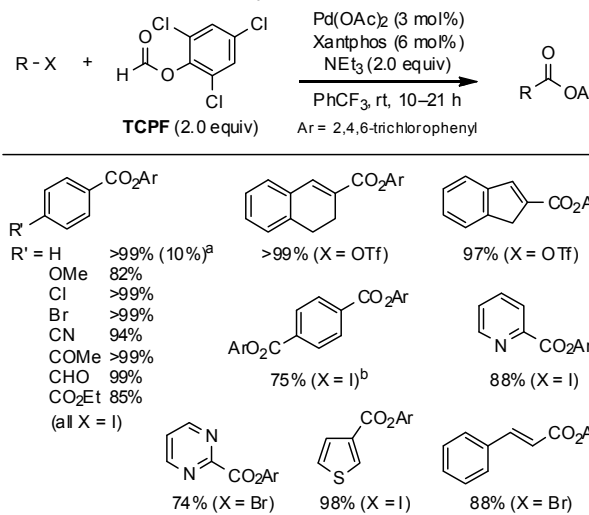
のではないかと考えた。そこで、ギ酸フェニルの芳香環のオルト位またはパラ位に電子求引性置換基を導入したギ酸エステルを合成し、それらのCO生成能について検討を行った (Table 1)。その結果、予想通り電子求引性の増大とともにCOが室温においても生成するようになった。特に、ギ酸2,4,6-トリクロロフェニル (TCPF)⁶⁾は、結晶性の高い固体で取り扱いやすい点に加え、トリエチルアミンを作用させると重クロロホルム中室温でわずか30分以内にCOと2,4,6-トリクロロフェノールへの変換がほぼ完了するという高いCO生成能を有する。後になって、TCPFは1年以上空气中に放置しても全く分解しないほど非常に高い安定性を有していることがわかり、これは高いCO生成能を考慮すると驚愕に値する。

Table 1. Generation of CO from substituted formates.

R	Conversion (%)	R	Conversion (%)
H	16	4-CF ₃	69
4-Ph	11	2,4,6-Cl ₃ (TCPF)	100 (98) ^a
4-F	11	2,6-F ₂	100 (46) ^a
4-Cl	24		^a 30 min.

TCPFをCO等価体として用い、ヨードベンゼンの触媒的カルボニル化反応を室温条件で試みたところ、目的のエステルがほぼ定量的に得られた。CO等価体としてギ酸フェニルを用いて同条件で反応を行った場合にはわずか10%しか目的物が得られなかったことから、TCPFは高い反応性を有するCO等価体として機能することを見出した。TCPFをCO等価体とする触媒的カルボニル化反応は、他のヨードアレン類やトリフラート類に対しても有効であり、幅広い基質一般性をもって対応するエステルを高収率で得ることができた (Table 2)⁷⁾。さらに、電子不足なヘテロ芳香族化合物についてはプロモアレン類も室温条件下でのカルボニル化反応が進行することがわかった。これにより、非常に温和な条件における触媒的カルボニル化反応を実現できた。

Table 2. Scope of carbonylation at room temperature.



^a HCO₂Ph was used instead of TCPF.

^b Pd(OAc)₂ (5 mol%), Xantphos (10 mol%), TCPF (3.0 equiv), and NEt₃ (3.0 equiv).

・TCPFを用いるプロモアレーンの触媒的カルボニル化反応
 一方、2-プロモナフタレンに対するカルボニル化反応は室温であまり進行しなかったが、80°Cで行ってもせいぜい40%収率程度という不思議な結果となった (Table 3)。室温における低収率はおそらくプロモアレーンのPdへの酸化的付加が遅いのが原因だと思われるが、80°Cにおける低収率については、以前にギ酸フェニルを用いて本反応が容易に進行した事実を考えると説明に苦慮するものである。80°Cにおける反応系の様子を観察すると、反応開始直後に激しい気泡の発生が確認され、しばらくすると気泡の発生が停止した。これは、TCPFのCO生成能が高すぎるため、COが非常に速やかに生成して溶液中で反応する前に気相へ逃げたためであると考えられる。そこで、TCPFの溶液を低速添加することで、溶液中でCOを生じると同時にこれを速やかに反応させる方法を試みたところ、反応温度を100°Cにした場合に本反応が効率よく進行することがわかった。単にCO等価体のCO生成能が高くて、実際のカルボニル化反応が効率よく進行するとは限らないという事実は興味深い。

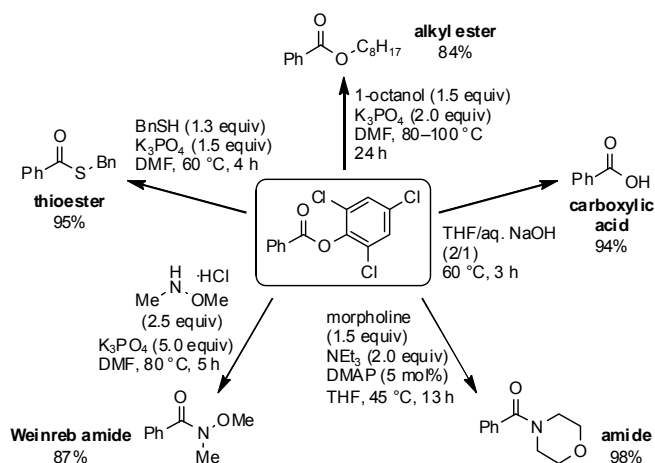
Table 3. Carbonylation of bromobenzene using TCPF.

Temp. (°C)	slow addition of TCPF	Time (h)	Yield (%)
45	—	12	25
80	—	12	45
80	○	3 ^a + 1	68
100	○	3 ^a + 1	95

^a Time for slow addition of TCPF solution.

・生成物の誘導体化

ところで、TCPFをCO等価体としてカルボニル化反応を行った場合、その生成物は電子求引性置換基を有するアリールエステルである。したがって、生成物はその高い求電子性により様々な求核剤と反応できることは容易に予測可能である。実際に種々の求核剤を作用させたところ、対応するエステルやアミド、チオエステルといったカルボン酸誘導体を高収率で得ることができた (Scheme 2)。



Scheme 2. Derivatization of trichlorophenyl ester.

・TCPFを用いるカルボニル化反応のスケールアップ

続いて、TCPFを用いるカルボニル化法のスケールアップの検討を行った。スケールアップに伴い、生成するCOの量も増大するため、反応系内の内圧が上昇しないような反応装置の使用を考慮する必要がある。検討の結果、滴下ロートを用いて塩基をゆっくり滴下することでCOの生成速度を制御し、圧力緩衝用の空の風船を装着して大気圧下で本反応を行っ

た場合、トリフラートに対するカルボニル化反応が5 gスケールにおいても円滑に進行した (Figure 1)⁸⁾。本手法は、より大スケールの反応にも適用できると考えられるため、CO等価体を用いるカルボニル化反応の実用性の向上および利用範囲の拡大を示す結果であると言える。

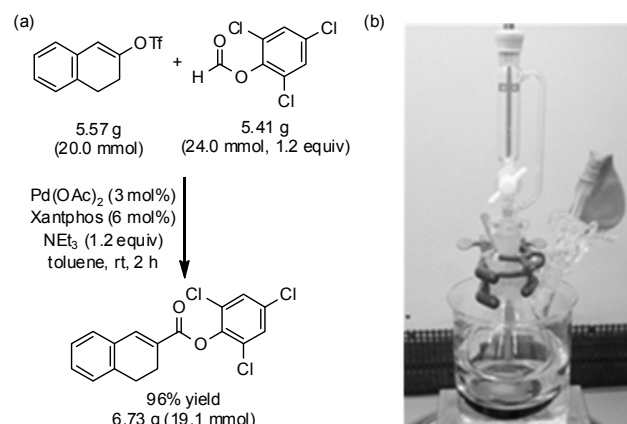


Figure 1. (a) Gram-scale carbonylation using TCPF. (b) Reaction apparatus of the carbonylation.

・N-ホルミルサッカリンを用いる還元的カルボニル化反応

ギ酸誘導体をCO等価体として用いる触媒的カルボニル化反応に関しては一定の成果を得たため、次の開発目標として、求核剤存在下におけるカルボニル化反応の開発による多様なカルボニル化合物の合成を目指すことにした。

まず求核剤としてシランを選択し、ハロゲン化アリールの還元的カルボニル化の開発に着手した。しかし、種々の反応条件やCO等価体を用いても本反応はほとんど進行せず、フェノキシド部位が取り込まれた副生成物が得られるのみであった。これは、CO等価体からCOとともに生じるフェノキシドの求核性がシランより高いことが原因であると考えられた。そこで、高いCO生成能を有しつつ、同時に生じる化学種の求核性が下がるような新たなCO等価体の探索を行った。その結果、N-ホルミルサッカリンがこれらの条件を満たすCO等価体であることを見出し、これを用いてプロモアレーンの還元的カルボニル化反応が進行することがわかった。

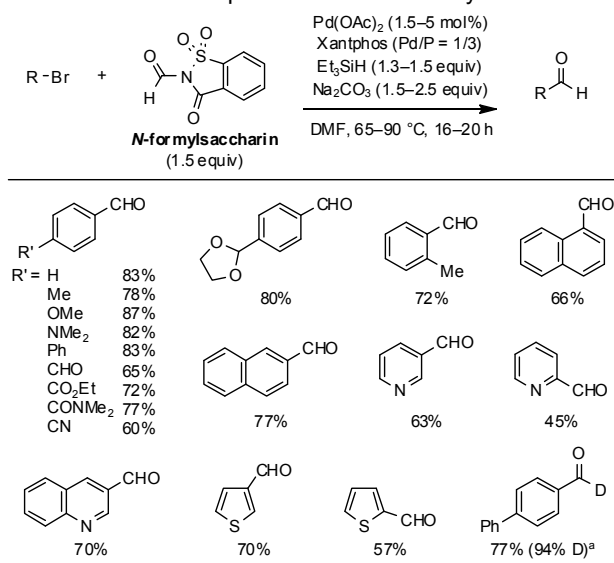
Table 4. Reductive carbonylation using *N*-formylsaccharin and triethylsilane.

CO surrogate	Yield (%)
HCO ₂ Bu	0
HCO ₂ Ph	5
TCPF	1
<i>N</i> -formylsaccharin	80

N-ホルミルサッカリンはこれまでに農業⁹⁾やホルミル化剤¹⁰⁾として用いられたことのある化合物で、人工甘味料のサッカリンから一段階で簡便に合成可能な、結晶性と安定性の高い固体である。それにもかかわらず、*N*-ホルミルサッカリンはTCPFと同程度かそれ以上の高いCO生成能を有していることがわかった。COの生成と同時に生じるサッカリンアミドの求核性は、シランのそれよりも十分低いと考えられる。種々の条件検討の結果、*N*-ホルミルサッカリンとトリエチルシランを用いる還元的カルボニル化は幅広い基質一般性をもって進行することがわかった (Table 5)¹¹⁾。電子不足なピリジン環を有する基質からも目的物が得られた。また、重

水素化ラベル化したシランを用いることにより、標識化合物の合成にも応用できることを示せた。

Table 5. Substrate scope of reductive carbonylation.



^a Et₃SD (1.3 equiv) was used instead of Et₃SiH.

・N-ホルミルサッカリンを用いるフルオロカルボニル化

求核剤存在下におけるカルボニル化反応における求核剤として、フッ化物イオンを選択し、ハロゲン化アールのフルオロカルボニル化反応の開発を行った。生成物である酸フッ化物は高い求電子性を有していることから、別の求核剤と反応させることにより様々なカルボン酸誘導体を与える重要な合成中間体として機能すると考えられる。また、フッ化物イオンはCO等価体からCOを生成するのに必要な塩基として作用できると期待した。

検討の結果、CO等価体としてN-ホルミルサッカリンを、フッ化物イオン源としてフッ化カリウムを用いる場合にプロモアレン類から酸フッ化物が得られることを見出した (Table 6)。本反応は、先に述べた還元的カルボニル化とほぼ同じ反応条件にて進行した。酸フッ化物の高い求電子性から、精製段階での加水分解が懸念されたが、シリカゲルカラムを用いて反応混合物より直接単離することができた。また、フルオロカルボニル化により合成した酸フッ化物に対し、ワンポットで種々の求核剤を作用させることにより、様々なカルボン酸誘導体が見出された (Table 7)¹²⁾。

Table 6. Fluorocarbonylation using N-formylsaccharin and KF.

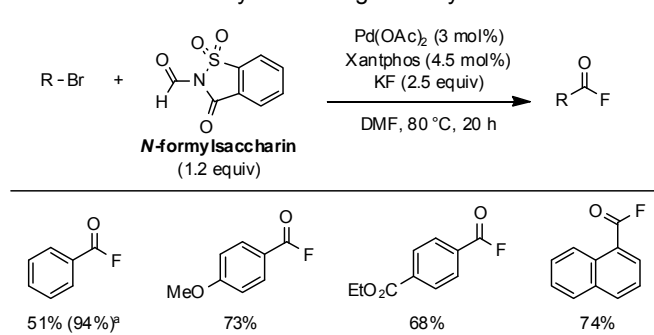
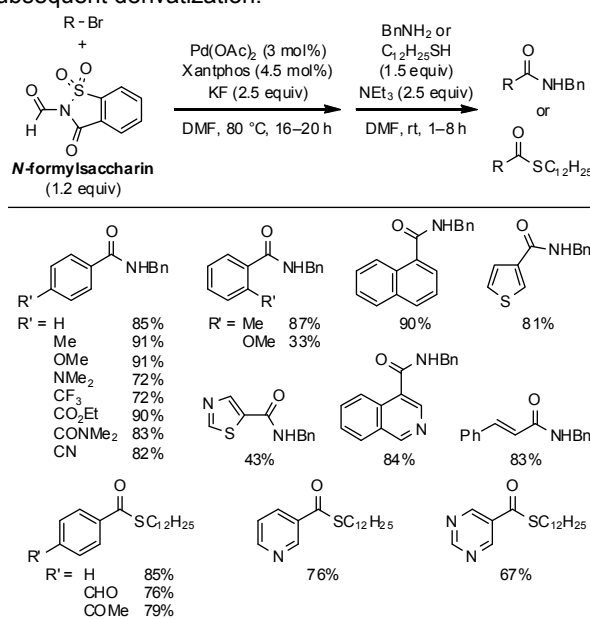


Table 7. Substrate scope of fluorocarbonylation and subsequent derivatization.



・おわりに

CO等価体としてのギ酸フェニルより出発し、より高いCO生成能を有するCO等価体の探索を行った結果、ギ酸誘導体であるTCPFとN-ホルミルサッカリンを見出した。ともに安価な化学原料より一段階で合成可能な化合物であり、また、現在市販されている。まだグラムスケール程度ではあるが大スケール合成にも適用できる可能性を示せた。これらの化合物を用いて行うカルボニル化反応は、試薬の経済性、反応プロセスの安全性や実用性、効率性などといった実際の有機合成において必要とされる要素の多くを含む手法であると言える。本稿で紹介したCO等価体や反応手法が「使える試薬」「使える反応」として産学を問わず様々な場面で応用されることを願っている。

・謝辞

本稿に記載の内容は、第一三共株式会社プロセス技術研究所 上田 剛博士との共同研究により得られたものである。

参考文献

- Morimoto, T., Kakiuchi, K.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 5580 (2004).
- Wu, L., Liu, Q., Jackstell, R., Beller, M.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53**, 6310 (2014).
- Ueda, T., Konishi, H., Manabe, K.: *Org. Lett.*, **14**, 3100 (2012).
- Ueda, T., Konishi, H., Manabe, K.: *Tetrahedron Lett.*, **53**, 5171 (2012).
- Fujihara, T., Hosoki, T., Katafuchi, Y., Iwai, T., Terao, J., Tsuji, Y.: *Chem. Commun.*, **48**, 8012 (2012).
- van Es, A., Stevens, W.: *Recl. Trav. Chim. Pay. B.*, **84**, 1247 (1965).
- Ueda, T., Konishi, H., Manabe, K.: *Org. Lett.*, **14**, 5370 (2012).
- Konishi, H., Ueda, T., Manabe, K.: *Org. Synth.*, **91**, 39 (2014).
- 千代丸功、吉永英一、伊藤秀夫: 特許出願公告, 昭48-8500 (1973).
- Cochet, T., Bellosta, V., Greiner, A., Roche, D., Cossy, J.: *Synlett*, 1920 (2011).
- Ueda, T., Konishi, H., Manabe, K.: *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 8611 (2013).
- Ueda, T., Konishi, H., Manabe, K.: *Org. Lett.*, **15**, 5370 (2013).

2,4,6-Trichlorophenyl Formate N-Formylsaccharin

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。

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	6,000
065-06352			25g	22,000

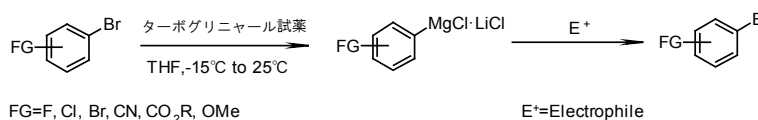
ターボグリニャール試薬・グリニャール試薬

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(%) ^[a]
1		PhCOCl		87 ^[b]
2		allylbromide		93 ^[b]
3		PhCHO		90

[a] Yield of isolated analytically pure product. [b] The Grignard reagent was transmetalated with CuCN · 2LiCl before reaction with an electrophile.

コード No.	品名	mol 濃度	規格	容量	希望納入価格 (円)
095-06431	Isopropylmagnesium Chloride - Lithium Chloride Complex, Tetrahydrofuran Solution (abt. 14%)	約 1.3mol/l (C ₃ H ₇ ClMg として)	有機合成用	100mL	15,000
097-06435				500mL	35,000
024-17531	2-Butylmagnesium Chloride - Lithium Chloride Complex, Tetrahydrofuran Solution (abt. 15%)	約 1.3mol/l (C ₄ H ₉ ClMg として)	有機合成用	100mL	15,000
026-17535				500mL	35,000

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

各種グリニャール試薬の取扱いもございます。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
New 019-25971	Allylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	50mL	照会
New 015-25973			250mL	照会
025-18301	Benzylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	50mL	6,500
021-18303			250mL	24,000
022-18311	Butylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	100mL	6,500
024-18315			500mL	16,000
021-18261	t-Butylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	100mL	7,300
023-18265			500mL	24,000

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
New 035-24211	☉ Cyclopentylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	50mL	照会
New 031-24213			250mL	照会
New 039-24091	☉ Cyclopropylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 0.5mol/l)	有機合成用	50mL	照会
New 035-24093			250mL	照会
056-08721	☉ Ethylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	100mL	7,000
058-08725			500mL	19,000
New 059-08711	☉ Ethylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	100mL	8,000
New 051-08715			500mL	28,000
096-06841	☉ Isobutenylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 0.5mol/l)	有機合成用	50mL	8,500
092-06843			250mL	28,000
095-06811	☉ Isopropylmagnesium Bromide, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	100mL	6,500
097-06815			500mL	22,000
New 130-18361	☉ Methylmagnesium Chloride, Tetrahydrofuran Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	50mL	照会
New 136-18363			250mL	照会
134-17921	☉ Methylmagnesium Iodide, Diethyl Ether Solution (abt. 1mol/l)	有機合成用	50mL	6,500
130-17923			250mL	20,000
222-01381	☉ ^{Ref} Vinylmagnesium Chloride Tetrahydrofuran Solution 【濃度：約 1.9mol/l】	-	100mL	10,500

グリニャール試薬に塩化亜鉛を添加すると効率よく反応が進行します。

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

その他グリニャール試薬調製に使用する試薬です。

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
137-06041	Magnesium, Turnings	グリニャール反応用	100g	3,400
139-06045			500g	7,100
049-31643	☉ Diethyl Ether, Super Dehydrated	有機合成用	100mL	2,300
045-31645			500mL	6,100
043-31641			9L	照会
041-31647			18L	照会
206-18531	☉ Tetrahydrofuran, Deoxidized, Stabilizer Free	有機合成用	100mL	2,600
208-18535			500mL	4,800
204-18537			18L	照会
209-18705	☉ Tetrahydrofuran, Deoxidized, with Stabilizer	有機合成用	500mL	4,900
201-17763	☉ Tetrahydrofuran, Super Dehydrated, Stabilizer Free	有機合成用	100mL	2,000
207-17765			500mL	4,200
209-17764			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	☉ Tetrahydrofuran, Super Dehydrated, with Stabilizer	有機合成用	3L	15,200
201-17903			9L	照会
203-17907			18L	照会

超脱水・脱酸素溶媒には使用期限があります。

9L・18L 容量は容器にキャニスター缶を使用しています。キャニスター缶はリンク容器です。ご使用後は当社代理店までご返却下さい。

(K.K.)

らせんポリキノキサリン系キラルホスフィン ((P)-(R)-PQXphos)

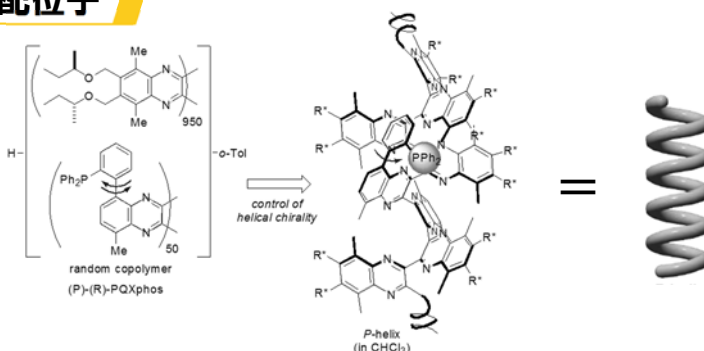
本品は、高分子主鎖にらせんキラリティーを有する、高エナンチオ選択的かつ再利用可能なキラル配位子です。主鎖のらせんキラリティーにより、スチレンの不斉ヒドロシリル化や不斉鈴木-宮浦カップリング等の不斉触媒反応において高いエナンチオ選択性を示します。溶媒の選択によりらせんキラリティーを反転させることで、エナンチオ選択性をスイッチングすることができます。

特長

- 高分子主鎖に、らせんキラリティーを有することで再利用と高エナンチオ選択性が可能
- 溶媒の選択によるらせんキラリティーのスイッチングが起こるため一つの配位子で両エナンチオマーの作り分けが可能
- スチレンの不斉ヒドロシリル化、不斉鈴木-宮浦クロスカップリング反応等が可能

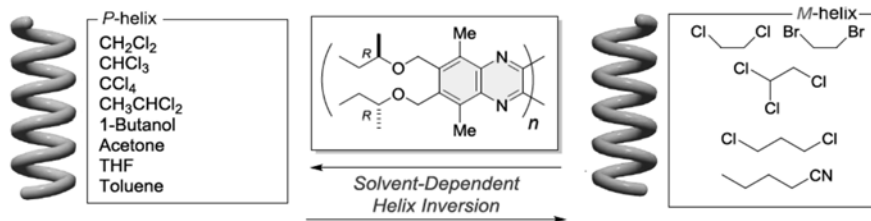
ポリキノキサリン系らせん高分子配位子

高分子主鎖のらせんキラリティーがあるため、ポリマー系の配位子でも高いキラル選択性と再利用が期待できる

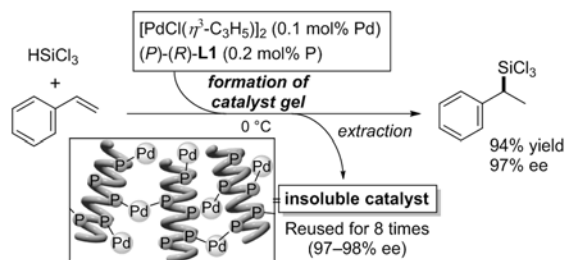


溶媒の選択によるらせんキラリティーのスイッチング

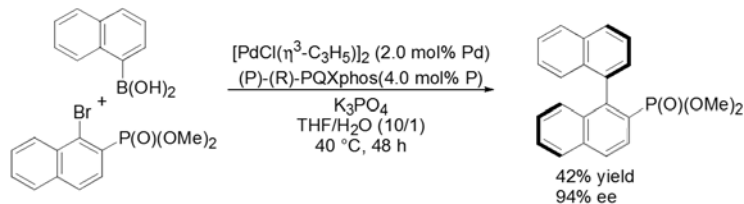
溶媒の選択によるらせんキラリティーのスイッチングが起こるため一つの配位子で両エナンチオマーの作り分けが可能



スチレンの不斉ヒドロシリル化



不斉鈴木-宮浦クロスカップリング



【参考文献】

- 1) Yamamoto, T. and Suginome, M.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 539 (2009).
- 2) Yamamoto, T., Yamada, T., Nagata, Y. and Suginome, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7899 (2010).
- 3) Yamamoto, T., Akai, Y., Nagata, Y. and Suginome, M.: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 8844 (2011).
- 4) Suginome, M., Yamamoto, T., Nagata, Y., Yamada, T. and Akai, Y.: *Pure Appl. Chem.*, **84**, 1759 (2012).
- 5) Akai, Y., Yamamoto, T., Nagata, Y., Ohmura, T. and Suginome, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11092 (2012).

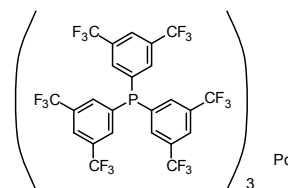
コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
161-26621	らせんポリキノキサリン系キラルホスフィン ((P)-(R)-PQXphos)	有機合成用	100mg	35,000

(T.S.)

鈴木-宮浦反応などの貴金属を用いる炭素-炭素結合形成反応は、医薬品や機能性材料の合成に欠かせない反応の一つです。特に、パラジウムを用いる反応が広く知られておりますが、触媒によっては空气中で酸化され、反応活性が下がることが問題となっています。Superstable Pd(0)は、空气中で安定な 0 価パラジウム触媒で、低触媒量で良好な反応性を示します。

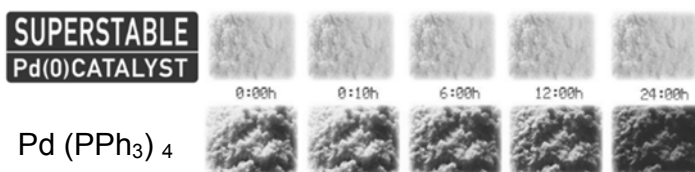
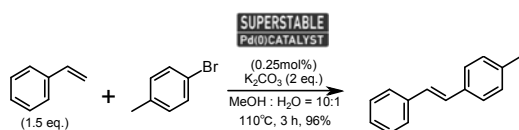
特長

- Pd(PPh₃)₄と比較して、安定な 0 価パラジウム触媒
- 低触媒量で、良好な反応性



反応例

Superstable Pd(0)と Pd(PPh₃)₄ の安定性比較



【参考文献】

1) Daliczek, Z., Soos T., Finta, Z., Timari, G. and Vlad, G. : WO2012/093271.

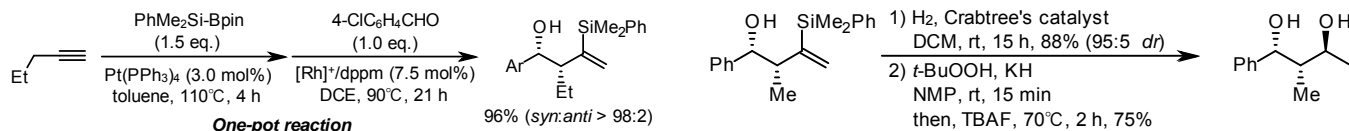
コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
New 209-19741	Tris[tris(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)phosphine]palladium(0)	有機合成用	1g	17,000
New 205-19743	【Superstable Pd(0)】		5g	67,000

『Construction of Homoallylic Alcohols from Terminal Alkynes and Aldehydes with Installation of *syn*-Stereochemistry』
 Miura, T., Nishida, Y. and Murakami, M.: *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6223 (2014).

京都大学の村上教授は、末端アルキンおよびアルデヒドから、*syn* の立体配置を有するホモアリルアルコールの合成法を報告しております。末端アルキンに対して、PhMe₂Si-Bpin を用いてシリルホウ素化反応と、Rh 触媒を用いたアルデヒドの付加反応を行うと、One-pot で *syn* の立体配置を有するホモアリルアルコールが高収率で得られます。

得られたホモアリルアルコールを、Crabtree 触媒を用いた水素化、玉尾-Fleming 酸化を行うことで、連続する 3 炭素の不斉点を一挙に構築しております。

反応例



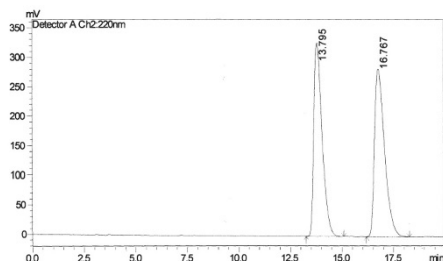
コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
New 047-33481	☐ (Dimethylphenylsilyl)boronic Acid Pinacol Ester 【PhMe ₂ Si-Bpin】	有機合成用	1g	9,000
New 043-33483			5g	28,000
034-23201	(1,5-Cyclooctadiene)(pyridine)(tricyclohexylphosphine) iridium(I) Hexafluorophosphate 【Crabtree's Catalyst】	有機合成用	100mg	11,000
030-23203			500mg	37,000

(K.O.S.)

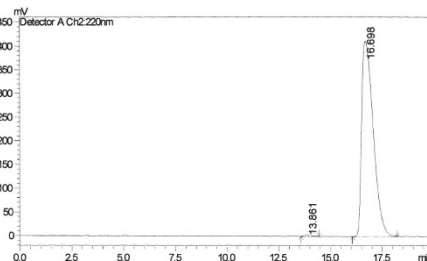
種々の合成反応に用いられる不斉合成触媒やキラル試薬の光学純度は、生成物の光学純度に大きく影響します。

ダイセルのキラル試薬は、全商品の光学純度を測定したクロマトチャートを添付しており、99%e.e.以上を保証しています。

2014年度は約400化合物を商品化・国内在庫を用意し、今後も継続して化合物の種類を増やしていく予定です。



Equol (ラセミ体)
クロマト見本



(R)-Equol
クロマト見本 >99.9%e.e.

【製品例】

CAS No.	65355-14-8	65355-00-2	65355-08-0	765278-73-7	35294-28-1
構造式					
製品コード 容量 価格	100671-001G 1g 14,600円	100672-001G 1g 14,600円	100681-001G 1g 15,100円	100682-001G 1g 15,100円	100701-001G 1g 16,200円
75640-87-8	65283-60-5	80655-81-8	75714-59-9	75714-60-2	142010-87-5
100702-001G 1g 13,700円	100711-001G 1g 13,300円	100712-001G 1g 13,300円	100731-001G 1g 15,100円	100732-001G 1g 14,700円	110062-001G 1g 13,600円
86631-56-3	37803-02-4	19634-89-0	102490-05-1	75684-93-4	223259-62-9
110091-001G 1g 16,100円	110092-001G 1g 15,700円	110101-001G 1g 17,200円	110152-001G 1g 17,200円	110151-001G 1g 22,000円	120071-001G 1g 34,400円
223259-63-0	39648-67-4	35193-64-7	76189-55-4	76189-56-5	18741-85-0
120072-001G 1g 34,300円	100241-001G 1g 11,400円	100242-001G 1g 11,300円	110231-001G 1g 12,600円	110232-001G 1g 12,800円	100751-001G 1g 15,700円
18531-95-8	94041-16-4	94041-18-6	157488-65-8	185449-80-3	135616-40-9
100752-001G 1g 14,200円	135066-001G 1g 14,200円	135067-001G 1g 14,200円	110291-001G 1g 12,100円	110292-001G 1g 12,100円	121395-025G 25g 42,000円
135616-36-3	138517-61-0	169689-05-8	138517-62-1	143668-57-9	128249-70-7
121406-025G 25g 42,000円	100785-001G 1g 15,700円	100786-001G 1g 13,800円	135084-001G 1g 21,000円	135085-001G 1g 21,000円	100801-001G 1g 21,900円
131864-67-0	118949-61-4	365215-38-9	151670-69-8	93379-48-7	93379-49-8
110361-001G 1g 21,900円	110362-001G 1g 21,900円	110811-001G 1g 22,500円	110812-001G 1g 20,200円	110405-001G 1g 11,600円	110406-001G 1g 11,500円

<p>144119-12-0</p> <p>110501-001G 1g 13,500円</p>	<p>110529-22-1</p> <p>110502-001G 1g 13,400円</p>	<p>13374-30-6</p> <p>•HCl</p> <p>110446-001G 1g 11,400円</p>	<p>13374-31-7</p> <p>•HCl</p> <p>110445-001G 1g 11,600円</p>	<p>134108-76-2</p> <p>135125-001G 1g 14,100円</p>	<p>198422-64-9</p> <p>135126-001G 1g 14,700円</p>
<p>79868-78-3</p> <p>110462-001G 1g 13,800円</p>	<p>86906-05-0</p> <p>110461-001G 1g 14,300円</p>	<p>86695-06-9</p> <p>110471-001G 1g 12,800円</p>	<p>78603-95-9</p> <p>110472-001G 1g 12,800円</p>	<p>79868-79-4</p> <p>110491-001G 1g 13,800円</p>	<p>129704-13-8</p> <p>110492-001G 1g 14,200円</p>
<p>66605-57-0</p> <p>110422-025G 25g 47,200円</p>	<p>106454-69-7</p> <p>110421-025G 25g 50,600円</p>	<p>136030-00-7</p> <p>100223-025G 25g 43,800円</p>	<p>126456-43-7</p> <p>100224-025G 25g 46,200円</p>	<p>23190-16-1</p> <p>100233-025G 25g 48,900円</p>	<p>23364-44-5</p> <p>100234-025G 25g 57,400円</p>
<p>214348-95-5</p> <p>120525-001G 1g 14,300円</p>	<p>190848-36-3</p> <p>120536-001G 1g 14,300円</p>	<p>35025-24-2</p> <p>100291-001G 1g 12,100円</p>	<p>33136-66-2</p> <p>100292-001G 1g 12,100円</p>	<p>221054-79-1</p> <p>100151-001G 1g 16,600円</p>	<p>531-95-3</p> <p>100152-001G 1g 25,000円</p>
<p>132335-44-5</p> <p>111132-001G 1g 11,200円</p>	<p>16944-60-8</p> <p>100992-001G 1g 12,100円</p>	<p>112741-49-8</p> <p>100511-001G 1g 15,100円</p>	<p>112741-50-1</p> <p>100512-001G 1g 15,100円</p>	<p>105228-46-4</p> <p>110644-001G 1g 13,100円</p>	<p>100516-54-9</p> <p>110643-001G 照会</p>
<p>92235-39-7</p> <p>135269-001G 1g 13,500円</p>	<p>95582-17-5</p> <p>135274-001G 1g 13,500円</p>	<p>66673-40-3</p> <p>110881-001G 1g 11,800円</p>	<p>17342-08-4</p> <p>110882-001G 1g 11,800円</p>	<p>128899-31-0</p> <p>135275-001G 1g 11,600円</p>	<p>51693-17-5</p> <p>135276-001G 1g 11,600円</p>
<p>143900-44-1</p> <p>110952-001G 1g 11,300円</p>	<p>88495-54-9</p> <p>110962-001G 1g 12,300円</p>	<p>104372-31-8</p> <p>110981-001G 1g 11,100円</p>	<p>104322-63-6</p> <p>110982-001G 1g 12,000円</p>	<p>108448-77-7</p> <p>110992-001G 1g 12,200円</p>	<p>94594-90-8</p> <p>110992-001G 1g 12,100円</p>
<p>114873-10-8</p> <p>100631-001G 1g 11,300円</p>	<p>114873-00-6</p> <p>100632-001G 1g 13,500円</p>	<p>55533-24-9</p> <p>100392-001G 1g 14,600円</p>	<p>68090-88-0</p> <p>110762-001G 1g 12,100円</p>	<p>57292-44-1</p> <p>110761-001G 1g 12,100円</p>	<p>18125-46-7</p> <p>110771-001G 1g 11,700円</p>
<p>140853-10-7</p> <p>111200-001G 1g 19,600円</p>	<p>140924-50-1</p> <p>111210-001G 1g 17,300円</p>	<p>522-66-7</p> <p>111280-001G 1g 12,300円</p>	<p>524-63-0</p> <p>120205-001G 1g 11,800円</p>	<p>5962-19-6</p> <p>120215-001G 1g 17,300円</p>	<p>18797-86-9</p> <p>120235-001G 1g 14,900円</p>

容量は、各製品 1g, 5g, 15g, 25g をご用意しております。(一部例外商品もあります)
各製品の容量ごとのお値段、納期はお問い合わせください。

(K.A.)

ラインアップ追加!

Presep® 中圧分取用カラム



Presep®シリーズ（中圧分取/フラッシュクロマトグラフ用）は、ポリプロピレン製のシリンジ型カラム（ルアーロックタイプ）に高品質のクロマト用担体を充てんした中圧分取用のバックドカラムで、充てん量の異なる5種類のサイズ（M/L/2L/3L/4L）を取り揃えております。



用途に応じた様々な種類の中圧分取カラムをご用意しております。



充填剤の物性

品名	形状	粒子径 (μm)	細孔径 (nm)	細孔容量 (mL/g)	比表面積 (m ² /g)	pH
Presep® (Luer Lock) Silica Gel (HC-N)	球状	35-63	3	0.6	780	6.5-7.5
Presep® (Luer Lock) Silica Gel (SP)	球状	40-64	6	0.75	475	6.5-7.5
Presep® (Luer Lock) Silica Gel	破砕状	20-40	7	0.8	450	5.5-7.5
Presep® (Luer Lock) NH ₂ (HC)	球状	36-63	4.5	1.0	900	8.5-11.5
Presep® (Luer Lock) NH ₂	破砕状	38-63	6.5	0.7	460	8.5-11.5

製品一覧

<シリカゲルカラム>

サイズ	容量(本)	Presep® (Luer Lock) Silica Gel (HC-N)		Presep® (Luer Lock) Silica Gel (SP)		Presep® (Luer Lock) Silica Gel	
		コード No.	希望納入価格(円)	コード No.	希望納入価格(円)	コード No.	希望納入価格(円)
M	20	291-34041	35,000	293-33401	29,000	292-33591	20,000
	100	297-34043	照会	299-33403	照会	298-33593	照会
L	20	295-34061	45,000	290-33411	39,000	295-33601	25,000
	100	291-34063	照会	296-33413	照会	291-33603	照会
2L	20	292-34071	60,000			New 293-35081	36,000
	100	298-34073	照会			New 299-35083	照会
3L	5	294-34031	28,000	293-33901	25,000	292-62801	22,000
	30	290-34033	照会	299-33903	照会	298-62803	照会
4L	5	299-34081	38,000				
	30	295-34083	照会				

<アミノシリカゲルカラム(NH₂)>

サイズ	容量(本)	Presep® (Luer Lock) NH ₂ (HC)		Presep® (Luer Lock) NH ₂	
		コード No.	希望納入価格(円)	コード No.	希望納入価格(円)
M	20	291-34541	48,000	297-33421	40,000
	100	297-34543	照会	293-33423	照会
L	20	295-34561	80,000	294-33431	70,000
	100	291-34563	照会	290-33433	照会
2L	20	292-34571	100,000		
	100	298-34573	照会		
3L	5	299-34581	50,000	290-33911	45,000
	30	295-34583	照会	296-33913	照会
4L	5	296-34591	75,000		
	30	292-34593	照会		

(K.TN.)

当社では、各種官能基で修飾された破砕状のシリカゲルを取り揃えております。金属スカベンジャー、化合物の分取・精製など様々な用途でご使用いただけます。

【使用溶媒】有機溶媒（水溶性・非水溶性） 【エンドキャッピング】済み 【シリカゲル粒径】40 μ m~63 μ m（参考値）

品名	用途	構造式
Wakogel® 50C1（メチル）	疎水性領域が大きい高分子生体分子の分離	
Wakogel® 50C2（エチル）	極度に非極性の化合物の抽出	
Wakogel® 50C4（ブチル）	親水性領域が大きい、または、疎水性領域が構造内に埋まっている化合物の分離	
Wakogel® 50C8（オクチル）	多様な化合物の分離。C18と比較してリテンションタイムが短い	
Wakogel® 50C18	逆相クロマトグラフィー	
Wakogel® 50CN（シアノエチル）	順相、逆相クロマトグラフィー	
Wakogel® 50 フェニル	C8と同様の保持力があるが、特に芳香族や脂肪酸を含む化合物に対して異なる選択性がある	
Wakogel® 50PSA（ジアミン）	酸、酸塩化物、無水物、アルデヒド類、イソシアン酸、クロロギ酸エステル、Pb、Ni、Cdの除去	
Wakogel® 50 トリアミン	Pb、Co、Ru、Pd、酸塩化物、イソシアン酸、求電子試薬の除去	
Wakogel® 50DEA （ジエチルアミノプロピル）	弱陰イオン交換体	
Wakogel® 50PRS （プロピルスルホン酸）	強力な陽イオン交換体、塩基性不純物の除去	
Wakogel® 50 シクロヘキシル	逆相クロマトグラフィー	
Wakogel® 50DMA （ジメチルアミノプロピル）	弱陰イオン交換体	
Wakogel® 50WCX （エチルカルボン酸）	弱陽イオン交換体。アミン類、炭酸塩の除去	
Wakogel® 50SCX （エチルベンゼンスルホン酸）	強力な陽イオン交換体。アミン類、アニリン、ホウ化水素、Ni、Agの除去	
Wakogel® 50SAX （トリメチルアミノプロピル）	強力な陰イオン交換体	

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
239-02492	Wakogel® 50C1（メチル）	試料前処理用	25g	12,000
231-02491			250g	80,000
232-02502	Wakogel® 50C2（エチル）	試料前処理用	25g	12,000
234-02501			250g	80,000
239-02512	Wakogel® 50C4（ブチル）	試料前処理用	25g	12,000
231-02511			250g	80,000
236-02522	Wakogel® 50C8（オクチル）	試料前処理用	25g	12,000
238-02521			250g	80,000
232-01561	Wakogel® 50C18	カラムクロマトグラフ用	100g	10,000
234-01565			500g	40,000
233-02532	Wakogel® 50CN（シアノエチル）	試料前処理用	25g	12,000
235-02531			250g	80,000
230-02542	Wakogel® 50 フェニル	試料前処理用	25g	12,000
232-02541			250g	80,000
235-02472	Wakogel® 50PSA（ジアミン）	試料前処理用	25g	12,000
237-02471			250g	80,000

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
237-02552	Wakogel® 50 トリアミン	試料前処理用	25g	12,000
239-02551			250g	80,000
238-02582	Wakogel® 50DEA (ジエチルアミノプロピル)	試料前処理用	25g	12,000
230-02581			250g	85,000
235-02592	Wakogel® 50PRS (プロピルスルホン酸)	試料前処理用	25g	12,000
237-02591			250g	80,000
234-02562	Wakogel® 50 シクロヘキシル	試料前処理用	25g	15,000
236-02561			100g	50,000
231-02572	Wakogel® 50DMA (ジメチルアミノプロピル)	試料前処理用	25g	15,000
233-02571			100g	50,000
238-02602	Wakogel® 50WCX (エチルカルボン酸)	試料前処理用	25g	15,000
230-02601			100g	50,000
235-02612	Wakogel® 50SCX (エチルベンゼンスルホン酸)	試料前処理用	25g	15,000
237-02611			100g	45,000
232-02622	Wakogel® 50SAX (トリメチルアミノプロピル)	試料前処理用	25g	15,000
234-02621			100g	45,000

【関連製品】

■その他の充てん剤

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
●化学結合型シリカゲル				
237-02351	Wakogel® Diol	カラムクロマトグラフ用	100g	30,000
239-02311	Wakogel® 50NH ₂	カラムクロマトグラフ用	100g	8,000
231-02315			500g	28,000
●フロリジール® (一般名: けい酸マグネシウム)				
065-05252	Florisil®, 150~250 μm (60~100 メッシュ)	カラムクロマトグラフ用	25g	2,900
069-05255			500g	12,300
062-05262	Florisil®, 75~150 μm (100~200 メッシュ)	カラムクロマトグラフ用	25g	2,900
066-05265			500g	12,300
●活性アルミナ				
010-01525	Alumina, Activated (約 45 μm)	カラムクロマトグラフ用	500g	4,000
019-08295	Alumina, Activated (約 75 μm)	カラムクロマトグラフ用	500g	4,000

■空カラム (ポリプロピレン製シリンジ型カラム) / フィルタ (フリット)

●ロック形式: シリンジタイプ

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格(円)
299-34841	Presep® Empty Column (1ml)	試料前処理用	50 本	5,000
293-34861	Presep® Empty Column (3ml)	試料前処理用	50 本	5,500
290-34871	Presep® Empty Column (6ml)	試料前処理用	50 本	6,500

●ロック形式: ルアーロックタイプ

299-34123	Presep® (Luer Lock) Empty Column Type M (25ml)	分取クロマトグラフ用	10 本	3,200
293-34121			100 本	28,000
296-34133	Presep® (Luer Lock) Empty Column Type L (70ml)	分取クロマトグラフ用	10 本	3,700
290-34131			100 本	33,000
293-34143	Presep® (Luer Lock) Empty Column Type 2L (100ml)	分取クロマトグラフ用	10 本	5,800
297-34141			100 本	57,000
297-34163	Presep® (Luer Lock) Empty Column Type 3L (200ml)	分取クロマトグラフ用	5 本	5,900
291-34161			30 本	33,000
294-34173	Presep® (Luer Lock) Empty Column Type 4L (400ml)	分取クロマトグラフ用	5 本	6,600
298-34171			30 本	38,000

●フィルタ

297-34881	Presep® Frits for Empty Column (1ml)	100 個	3,000
294-34891	Presep® Frits for Empty Column (3ml)	100 個	3,500
294-34911	Presep® Frits for Empty Column (6ml)	100 個	5,000
295-34181	Presep® Filter for Type M	10 枚	2,000
292-34191	Presep® Filter for Type L, 2L	10 枚	3,500
295-34201	Presep® Filter for Type 3L, 4L	10 枚	4,000

(K.TN.)

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

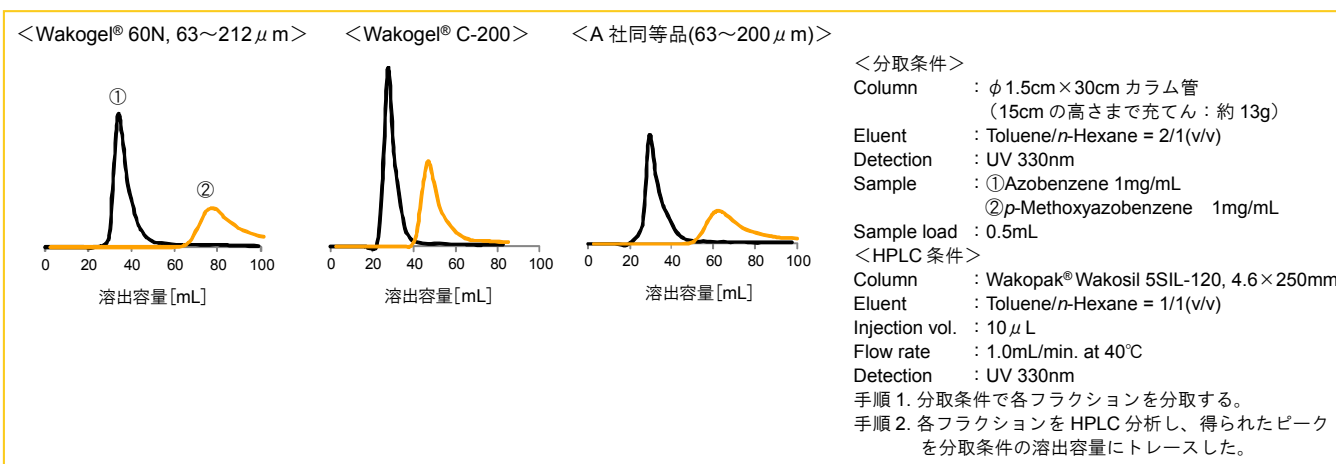
- 細孔径 6nm の破砕状シリカゲル
- 幅広い用途で使用可能（オープンカラムからフラッシュクロマトグラフィーまで）

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 ² /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 : A 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)
235-02695	Wakogel® 60N, 150~425 μm	カラムクロマトグラフ用	500g	4,800
239-02693			2kg	13,500
231-02697			10kg	52,000
239-02698			25kg	照会
238-02705	Wakogel® 60N, 63~212 μm	カラムクロマトグラフ用	500g	4,600
232-02703			2kg	13,500
234-02707			10kg	38,000
232-02708			25kg	照会
235-02715	Wakogel® 60N, 38~100 μm	カラムクロマトグラフ用	500g	4,500
239-02713			2kg	13,500
231-02717			10kg	52,000
239-02718			25kg	照会

(K.T.N.)

クロマニクテクノロジー社の HPLC 用カラムの取り扱いを開始しました。

SunShell シリーズは、コアシェル型充填カラムです。コアシェル粒子とは無孔性の核の表面に多孔質層が存在する粒子です。粒子径 $3\mu\text{m}$ のカラムと同等なカラム圧でありながら、粒子径 $2\mu\text{m}$ のカラムと同等な理論段数、高速分離が可能です。



特長

- $1.6\mu\text{m}$ のコア (核) と $0.5\mu\text{m}$ の多孔質層
- $3\mu\text{m}$ と同等なカラム圧 (Sub $2\mu\text{m}$ の 1/2 以下)
- Sub $2\mu\text{m} \cdot 2\mu\text{m}$ と同等な段数、高速分離が可能
- 高い耐酸性・耐アルカリ性 (C18 は使用 pH 範囲 pH1.5~pH10)

基本特性

品目	粒子径 (μm)	結合相	使用 pH 範囲
汎用カラム			
SunShell C18	2.6	C18 ^{a)}	1.5-10
SunShell C18-WP	2.6	C18 ^{a)}	1.5-10
SunShell RP-AQUA	2.6	C28	2-8 ^{b)}
SunShell C8	2.6	C8	1.5-9
SunShell Phenyl	2.6	Phenylhexyl	1.5-9
SunShell PFP	2.6	Pentafluorophenyl	2-8

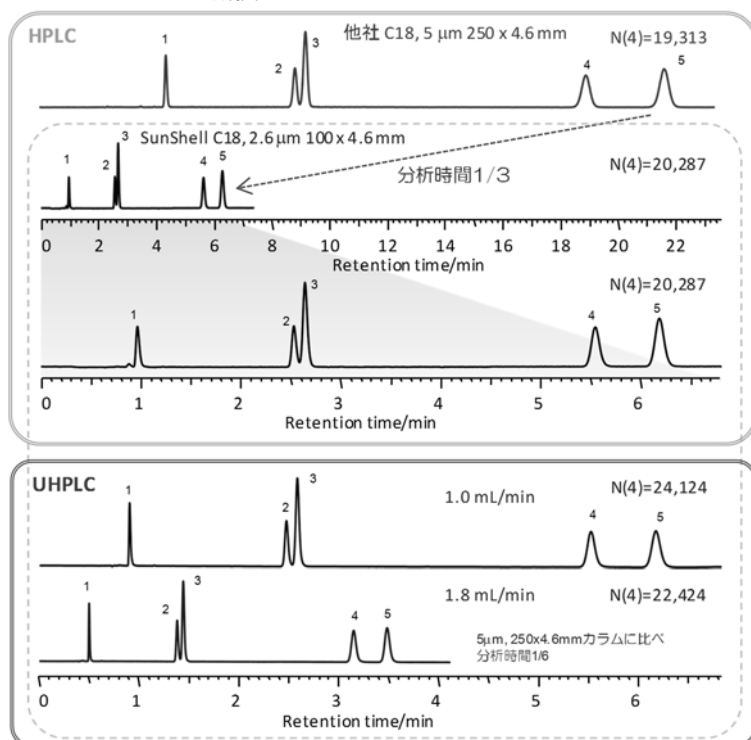
a) シリカの細孔径、比表面積、炭素含有率などが異なります。

品目	粒子径 (μm)	結合相	使用 pH 範囲
ペプチド・タンパク質分離用 C18 カラム			
SunShell HFC18-16	2.6	C18 ^{a)}	2-9
SunShell HFC18-30	2.6	C18 ^{a)}	2-9
親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) 用カラム			
SunShell HILIC-Amide	2.6	Amide	2-8
SFC 対応コアシェルカラム			
SunShell 2-EP	2.6	2-Ethylpyridine	2-7.5

b) 有機溶媒 0% の緩衝液のみの移動相を使用した場合の pH 範囲

5 μm カラムからの SunShell C18 2.6 μm カラムへの移行

イソクラティック分離例



Column :

他社 C18, $5\mu\text{m}$ 250×4.6mm
 SunShell C18, $2.6\mu\text{m}$ 100×4.6mm

Mobile phase :

$\text{CH}_3\text{CN}/20\text{mM}$ Phosphoric acid = 45/55

Flow rate : 1.0mL/min,

1.8mL/min at the lowest chromatogram

Temperature : 25°C

Pressure : 9.5MPa for 他社 C18 $5\mu\text{m}$

13.4MPa for SunShell C18 $2.6\mu\text{m}$

Detection : UV230 nm

Sample : 1=Benzydamine

2=Ketoprofen

3=Naproxen

4=Indomethacin

5=Ibuprofen

HPLC : Hitachi LaChrom ELITE

(内径 0.25mm の配管仕様)

UHPLC : Jasco X-LC

C18, $5\mu\text{m}$ 250×4.6mm カラムを用いた分析は、カラムを SunShell C18 の 100×4.6mm に交換するだけで、分析条件を変更することなく、同じ分離が達成できます。カラム長さが短くなっているため、分析時間および使用溶媒量は約 1/3 に削減できます。

また UHPLC を用いれば、SunShell カラムは HPLC で達成される分離性能 (理論段数 : N) より 2 割程度向上し、本来コアシェル構造の粒子の持つ性能が 100% 発揮されます。

内径 (mm)	長さ (mm)	希望納入 価格(円)	メーカーコード (コード No.)					
			SunShell C18	SunShell C18-WP	SunShell RP-AQUA	SunShell C8	SunShell Phenyl	SunShell PFP
1.0	50	66,000	CB6141	—	CR6141	—	—	—
	100	79,000	CB6161	—	CR6161	—	—	—
	150	84,000	CB6171	—	CR6171	—	—	—
2.1	30	65,000	CB6931	CW6931	CR6931	CC6931	CP6931	CF6931
	50	66,000	CB6941 (381-04041)	CW6941 (382-04211)	CR6941 (382-04191)	CC6941 (385-04061)	CP6941 (388-04171)	CF6941 (389-04101)
	75	71,000	CB6951	CW6951	CR6951	CC6951	CP6951	CF6951
	100	79,000	CB6961 (380-04251)	CW6961	CR6961	CC6961	CP6961	CF6961
	150	84,000	CB6971	CW6971	CR6971	CC6971	CP6971	CF6971
3.0	30	65,000	CB6331	CW6331	CR6331	CC6331	CP6331	CF6331
	50	66,000	CB6341 (389-04221)	CW6341	CR6341	CC6341	CP6341	CF6341
	75	71,000	CB6351	CW6351	CR6351	CC6351	CP6351	CF6351
	100	79,000	CB6361 (386-04231)	CW6361	CR6361	CC6361	CP6361	CF6361
	150	84,000	CB6371	CW6371	CR6371	CC6371	CP6371	CF6371
4.6	30	65,000	CB6431	CW6431	CR6431	CC6431	CP6431	CF6431
	50	66,000	CB6441	CW6441	CR6441	CC6441	CP6441	CF6441
	75	71,000	CB6451	CW6451	CR6451	CC6451	CP6451	CF6451
	100	79,000	CB6461 (384-04031)	CW6461 (385-04201)	CR6461 (385-04181)	CC6461 (388-04051)	CP6461 (381-04161)	CF6461 (386-04091)
	150	84,000	CB6471 (383-04241)	CW6471	CR6471	CC6471	CP6471	CF6471

内径 (mm)	長さ (mm)	希望納入 価格(円)	メーカーコード (コード No.)			
			SunShell HFC18-16	SunShell HFC18-30	SunShell HILIC-Amide	SunShell 2-EP
2.1	30	65,000	—	—	CH6931	CE6931
	50	66,000	CG6941 (383-04121)	C46941 (387-04021)	CH6941 (384-04151)	CE6941 (389-04081)
	75	71,000	—	—	CH6951	CE6951
	100	79,000	CG6961	C46961	CH6961	CE6961
	150	84,000	CG6971	C46971	CH6971	CE6971
3.0	30	65,000	—	—	CH6331	CE6331
	50	66,000	CG6341	C46341	CH6341	CE6341
	75	71,000	—	—	CH6351	CE6351
	100	79,000	CG6361	C46361	CH6361	CE6361
	150	84,000	CG6371	C46371	CH6371	CE6371
4.6	30	65,000	—	—	CH6431	CE6431
	50	66,000	CG6441	C46441	CH6441	CE6441
	75	71,000	—	—	CH6451	CE6451
	100	79,000	CG6461 (386-04111)	C46461 (380-04011)	CH6461 (387-04141)	CE6461 (382-04071)
	150	84,000	CG6471	C46471	CH6471	CE6471

SunShell C18 カラムのデモンストレーションを行っております。
ご希望の方は、当社、もしくは当社販売代理店へお問い合わせ下さい。

※各品目の詳細資料につきましては、クロマニクテクノロジーズ社ホームページ (<http://www.chromanik.co.jp/index.html>) をご参照下さい。

(K.TN.)

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 3～電子移動化学～

大阪大学大学院工学研究科 大久保 敬・川島 雄樹・福住 俊一

はじめに

1985年にフラーレンが発見され、1990年にアーク放電による大量合成法が見いだされて以来、爆発的に研究が広がった。 C_{60} が市販された当初は、グラム当たり10万円以上もすることから「金よりも高い」と言われ、長い間実験室レベルの研究にとどまっていた。2000年には燃焼法によるトン単位の工業レベル合成法が開発され、価格もそれまでの1/100程度になり、産業界も含め、様々な分野での適用が始まっている。しかし、研究者にとって化合物が一番うま味がでるのは、「金よりも高い」時であり、この時期に、物性の調査、及び、応用研究へ向けた物質の使い方の最適化が行われる。産業界におけるうま味が出る時期は、この最適化が終わった後であることが多く、研究者がうま味を感じる時期とは大きく異なる。

リチウムイオン内包フラーレン ($\text{Li}^+@C_{60}$) は、2010年にイデアスター社によって大量合成法が開発され¹⁾、その後イデア・インターナショナル社が製造技術を確認、販売を開始した。現在 和光純薬工業による拡販が行われているが、価格はまだ「金よりも高い」。本稿でも記述するが、 $\text{Li}^+@C_{60}$ は、物性や新しい機能など少しずつ報告され、これから応用研究が加速度的に進展するであろう期待の化合物である。すなわち、我々科学者にとっては、研究のチャンスを逃してはならないまさに旬な化合物である。 $\text{Li}^+@C_{60}$ の興味深い点は、金属イオンを内包したフラーレンであることである。現在、金属を内包しているフラーレンは数種類が国内外の試薬メーカーより市販されているが、金属イオンを内包したフラーレンは、 $\text{Li}^+@C_{60}$ が唯一のものである。市販化以来、化合物の珍しさ、あるいは、その物性の特異性が我々化学者を魅了し続けており、フラーレン化学の可能性を押し広げている。

リチウムイオン内包フラーレンとの出会い

筆者らは、 $\text{Li}^+@C_{60}$ と出会う前は、光合成における長寿命光電荷分離を人工光合成系で行うために、電子ドナー・アクセプター光電荷分離系の構築の研究を行ってきた。このような光電荷分離系の研究は、1980年代から盛んに行われてきた。これまでに電子移動特性の優れたフラーレンと吸光特性に優れているポルフィリン類を組み合わせたドナー・アクセプター連結分子、あるいは超分子系の電荷分離状態の評価・長寿命化について数多くの報告がある。²⁻⁵⁾しかし、その多くは電荷分離状態から C_{60} の三重項励起状態へすみやかに逆電子移動してしまう問題があった。そこで電荷分離状態のエネルギーを安定化させるために、 C_{60} より電子受容性に優れた電子受容体が必要であった。そのような時に、リチウムイオンがフラーレン核の中に内包された $\text{Li}^+@C_{60}$ が単離され、 C_{60} より電子受容性が極めて優れているという報告がされ、¹⁾それが数10ミリグラム単位で購入できるという情報が入った。この $\text{Li}^+@C_{60}$ を C_{60} の代わりに電子受容体として使用することで、電荷分離状態が安定化されるに違いないと確信した。そこで我々は即座に $\text{Li}^+@C_{60}$ を購入し、光物理化学特性などから研究を開始した。

リチウムイオン内包フラーレンの光励起状態の物性と電子受容性の評価

フラーレン殻にリチウムイオンが内包されている、リチウムイオン内包フラーレン($\text{Li}^+@C_{60}$)は、フラーレン殻が中性で

あるため、その吸収スペクトルなどの分光特性は C_{60} と非常に酷似している。それだけではなく、発光(蛍光・リン光)や励起状態の寿命などの光物性についても表1に示すようにほとんど違いが観測されない。⁶⁾しかし、電子受容性には大きな影響を及ぼす。図1には、 $\text{Li}^+@C_{60}$ と C_{60} のサイクリックボルタノメトリーを示すが、 C_{60} に比べ $\text{Li}^+@C_{60}$ では、一電子還元電位が0.57 V正側にシフトしている。^{6,7)}これは、内包されているリチウムイオンによって、 $\text{Li}^+@C_{60}$ のフラーレン殻が極端な電子不足となることによって、優れた電子受容性を示したと考えられる。

表1 $\text{Li}^+@C_{60}$ と C_{60} の物理化学的性質

	C_{60}	$\text{Li}^+@C_{60}$
蛍光極大	683 nm	678 nm
リン光極大	788 nm	809 nm
一重項励起エネルギー	1.99 eV	1.94 eV
三重項励起エネルギー	1.57 eV	1.53 eV
一重項寿命	2.4 ns	1.1 ns
三重項寿命	48 μ s	49 μ s
一電子還元電位(vs SCE)	-0.43 V	+0.14 V

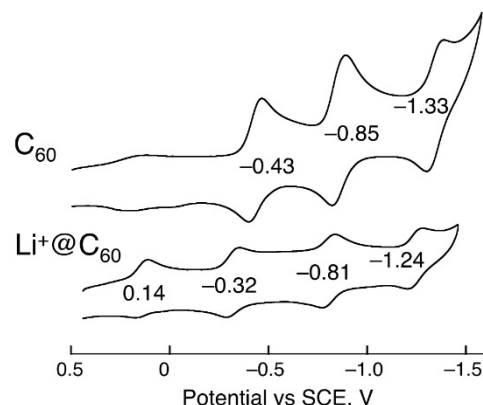


図1 C_{60} と $\text{Li}^+@C_{60}$ のサイクリックボルタノグラムと還元電位(ベンゾニトリル中、室温)

そこで、 $\text{Li}^+@C_{60}$ の電子受容性が C_{60} に対し、どの程度優れているかを評価するために、1,4-ジメトキシベンゼン(DMB)を電子供与体として、フラーレンとの間の光電子移動反応の反応性を調べた。レーザーフラッシュ時間分解過渡分光法を用いて、DMBから三重項励起状態の $\text{Li}^+@C_{60}$ への光電子移動反応速度定数を決定した。この値と、 C_{60} /DMBの系で得られた値と比較をすると、 $\text{Li}^+@C_{60}$ /DMBの方が390倍も電子移動速度定数が大きいことが分かった。これが、 C_{60} の電子受容性に比べ $\text{Li}^+@C_{60}$ の方が著しく優れていることが分かった瞬間である。⁸⁾

超分子電荷分離系

C_{60} よりも優れた電子受容性を示す $\text{Li}^+@C_{60}$ は、光合成反応中心モデルである、電子ドナー・アクセプター超分子系(D-A)へ適用することができる。その最初の例として、 $\text{Li}^+@C_{60}$ とテトラフェニルポルフィリンテトラスルホン酸(MTPPS⁴⁻; M=Zn, H₂)を用いると、極性溶媒中で強い超分子結合が可能となる(図2)。⁹⁾その会合定数は、ZnTPPS⁴⁻と $\text{Li}^+@C_{60}$ の場合で極性ベンゾニトリル中において $1.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ と大きい値

を示す。これは、正電荷を帯びた $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と負電荷の ZnTPPS^{4-} の間で、静電相互作用のために強い結合となったと考えられる。⁹⁾ 実際には、テトラフェニルポルフィリン(H_2TPP)などの中性のポルフィリンと C_{60} は極性溶媒中では全く超分子形成を示さない。次に、超分子 $\text{H}_2\text{TPPS}^{4-}/\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 錯体を含む溶液に520nmのレーザー光を照射すると、効率よく光電子移動反応が進行し、電荷分離状態が生成した。その電荷分離寿命は、310 μs に達し、非共有結合のポルフィリンモノマー/フラネン超分子系では最も長い長寿命の電荷分離状態を得ることができた(図2)。⁹⁾

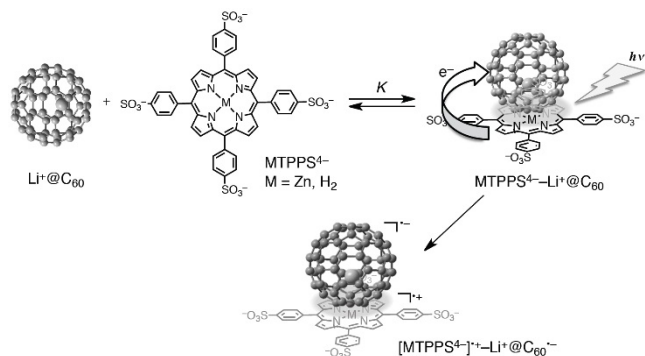


図2 リチウムイオン内包フラネンとテトラフェニルポルフィリンテトラスルホン酸塩 (MTPPS^{4-} ; $\text{M} = \text{Zn}, \text{H}_2$) の超分子錯体の光電荷分離

また、スルホン酸基を有するアニオン性亜鉛ポルフィリンの代わりに、カルボキシレート基を有するアニオン性亜鉛クロリン錯体を用いて、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と超分子形成を行うと、吸収スペクトル変化の挙動から、 π - π 相互作用は弱く、カルボキシレート基による静電相互作用で超分子形成が起こっていることが分かった(図3a)。¹⁰⁾ 超分子形成は TPPS^{4-} の場合に比べて弱くなるが、光電子移動は非常に効率よく起こり、0.62の量子収率で電荷分離寿命は170マイクロ秒となり、クロリンを使用した場合も長寿命電荷分離状態を示した(図3a)。¹⁰⁾

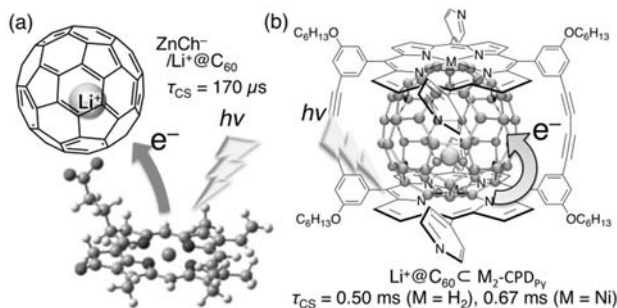


図3 リチウムイオン内包フラネンと(a) 亜鉛クロリンの超分子錯体と(b)環状ポルフィリンダイマーの光電荷分離と電荷分離寿命

一方、環状ポルフィリンダイマー(図3b)を用いると、ポルフィリンは中性なので、 TPPS^{4-} やクロリン誘導体の場合とは異なり静電相互作用はほとんど無く、二箇所の π - π 相互作用によって、さらに強い超分子結合が起こる。実際に、ベンズニトリル中で $2.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ と大きな会合定数を示す。この場合も、ポルフィリンを光励起すると、ポルフィリンからフラネンへの光電子移動が効率よく電子移動反応が進行し、その電荷分離状態の寿命は660マイクロ秒とさらに長いものが得られる。¹¹⁾

・ $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を用いた超分子光電変換系の構築

長寿命電荷分離状態を示す $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と ZnTPPS^{4-} の超分子錯体を使用した、色素増感型太陽電池を作製し、その光電変換特性について検討した。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と ZnTPPS^{4-} の超分子のナノクラスターを調整し、酸化スズ透明電極上に電気泳動法によって集積させた電極を作用極、対極に白金電極を用いた湿式二極系を作製し、光電変換実験を行った(図4)。¹²⁾

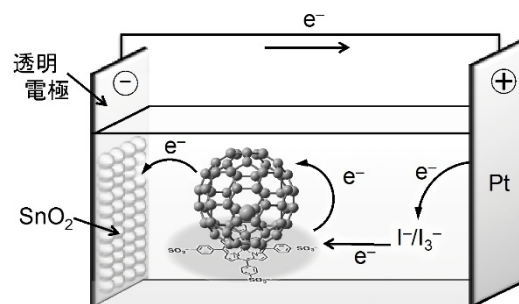


図4 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ と ZnTPPS^{4-} の超分子錯体を用いた色素増感型太陽電池

IPCE値(光電流の外部量子収率)の波長依存性は、ポルフィリンの吸収スペクトルとほぼ一致しており、超分子クラスターの吸収極大である450 nm で最も高い77%のIPCE値が観測された。また疑似太陽光を使用したエネルギー変換効率は2.1%であった。この値は C_{60} と亜鉛ポルフィリン(ZnTPP)を用いた同様の光電変換系の報告値である0.03%に比べると約70倍も優れており、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の有用性が示された。¹²⁾

・おわりに

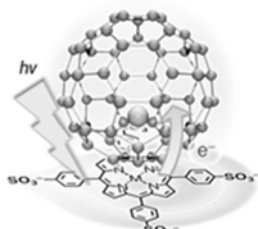
本章では $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ の優れた電子移動還元特性を利用した最近の研究成果を紹介した。アニオン性電子ドナーを用いた $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ のドナー・アクセプター分子では、極性溶媒中で強い超分子結合を作ることができるだけでなく、非常に長い寿命を有する電荷分離状態が得られた。この長寿命電荷分離によって、優れた光電変換特性を示すことを見いだした。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を用いた機能性化学が今後益々発展することを期待する。

参考文献

- 1) 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).
- 2) Fukuzumi, S., Ohkubo, K.: *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1455 (2014)
- 3) Fukuzumi, S., Ohkubo, K.: *Org. Biomol. Chem.*, **12**, in press (2014). DOI: 10.1039/C4OB00843J.
- 4) Fukuzumi, S., Ohkubo, K.: *Chem. Sci.*, **4**, 561 (2013)
- 5) Fukuzumi, S., Ohkubo, K.: *J. Mater. Chem.*, **12**, 4575 (2012)
- 6) Kawashima, Y., Ohkubo, K., Fukuzumi, S.: *J. Phys. Chem. A*, **117**, 6737 (2013).
- 7) Fukuzumi, S., Ohkubo, K., Kawashima, Y., Kim, D. S., Park, J. S., Jana, A., Lynch, V., Kim, D., Sessler, J. L.: *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 15938 (2011).
- 8) Kawashima, Y., Ohkubo, K., Fukuzumi, S.: *J. Phys. Chem. A*, **116**, 8942 (2012).
- 9) Ohkubo, K., Kawashima, Y., Fukuzumi, S.: *Chem. Commun.*, **48**, 4314 (2012).
- 10) Kawashima, Y., Ohkubo, K., Mase, K., Fukuzumi, S.: *J. Phys. Chem. C*, **117**, 21166 (2013).

- 11) Kamimura, T., Ohkubo, K., Kawashima, Y., Nobukuni, H., Naruta, Y., Tani, F., Fukuzumi, S.: *Chem. Sci.*, **4**, 1451 (2013).
- 12) Ohkubo, K., Kawashima, Y., Sakai, H., Hasobe, T., Fukuzumi, S.: *Chem. Commun.*, **49**, 4474 (2013).

リチウムイオン内包フラーレン



リチウムイオン内包フラーレン $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ は、市販のフラーレンでは唯一正の電荷を有していることから、空のフラーレン (C_{60}) に比べて非常に優れた電子受容性を有しています。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ はアニオン性ポルフィリン類縁体などと非常に強い超分子錯体を形成します。また、この超分子に光照射を行うことで効率よく電子移動反応が起こり、光電荷分離状態を与え、その寿命は非常に長くなることが分かっています。この長寿命電荷分離のエネルギーを用いたデバイスは優れた光電変換特性を示し、太陽電池や光センサーなど幅広い応用が考えられています。最近では、 PF_6 塩に比べ、溶解度が格段に高い NTf_2 塩も提供され、益々使いやすくなっています。

コード No.	メーカーコード	品名	容量	希望納入価格 (円)
New -	001E01	$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ NTf ₂ ⁻ Salt, powder	照会	照会
New -	001F01	$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ PF ₆ ⁻ Salt, single crystals	10mg	350,000
386-02651	001D04	$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ (PF ₆) ⁻ Salt, powder	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	$\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{C}_{60}$ (Cluster), powder	500mg	250,000
385-02643			1000mg	500,000
383-02661	TS001	$\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{C}_{60}/\text{Li}$ (Cluster), powder	500mg	200,000
389-02663			1000mg	400,000

お求めになりやすい価格の小包装キャンペーン実施中。詳細は弊社 HP 参照願います。

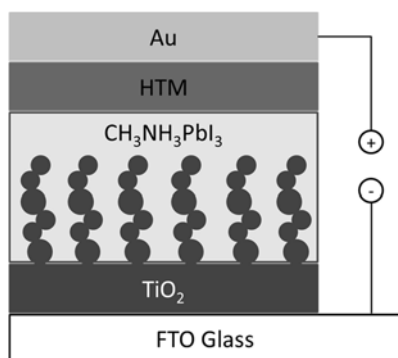
(M. M.)

概要

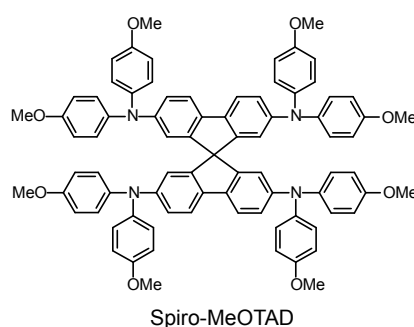
原子力発電に対する不安や自然エネルギー発電に関する買い取り制度の提案等により、新たな再生可能エネルギーの開発に注目が集まっています。太陽光発電はクリーンで再生可能なエネルギー源ですが、シリコンを基盤とした現在の太陽電池は、製造工程で高温条件や真空条件が必要となるなど、煩雑な作業が多く課題が残されています。近年、次世代の太陽電池として、ペロブスカイト型太陽電池が注目されています。ペロブスカイト型太陽電池は、2009年に桐蔭横浜大学の宮坂教授の報告があり¹⁾、現在では15%を超えるエネルギー変換効率も報告されています。

今回、ペロブスカイト型太陽電池研究などに使用される、ハロゲン化メチルアンモニウムを紹介します。

● ペロブスカイト型太陽電池の構造図



● HTM：正孔輸送材料



【参考文献】

1) Kojima, A., Teshima, K., Shirai, Y. and Miyasaka, T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 6050 (2009).

【ハロゲン化メチルアンモニウム】

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
New 134-18261	Methylammonium Iodide 【CH ₃ NH ₃ I】	電池研究用	1g	6,000
New 130-18263			5g	15,000
New 132-18262			25g	45,000
New 132-18321	Methylammonium Bromide 【CH ₃ NH ₃ Br】	電池研究用	1g	近日発売
New 138-18323			5g	近日発売
New 130-18322			25g	近日発売
New 139-18331	Methylammonium Chloride 【CH ₃ NH ₃ Cl】 <small>Ref</small>	電池研究用	1g	近日発売
New 135-18333			5g	近日発売
New 137-18332			25g	近日発売

【関連製品】

コード No.	品名	規格	容量	希望納入価格 (円)
537-77951	劇-Ⅲ Lead(II) Iodide 99.999%	Strem Chemicals, Inc	10g	8,400
82-0750			50g	33,000
589-65181	劇-Ⅲ Lead(II) bromide, Puratronic®, 99.999% (metals basis)	Alfa Aesar	5g	11,200
010720			25g	38,300
010722	劇-Ⅲ Lead(II) chloride, Puratronic®, 99.999% (metals basis)	Alfa Aesar	25g	24,400
010722			100g	70,500
206-19751	2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di-p-methoxyphenylamino]-9,9'-spirobifluorene 【Spiro-MeOTAD】	機能性有機材料用	250mg	25,000
202-19753			1g	83,000
555-17933			5g	244,000
559-17931			10g	389,100

(K.O.S.)

お知らせ

有機 EL・太陽電池などの機能性素材

Luminescence Technology 社カタログ案内



Luminescence Technology 社は台湾所在のメーカーで、有機 EL や太陽電池などの研究に用いられる機能性材料です。最新カタログを配布しております。ご請求ください。

【掲載品目】

- OLED 材料
- OPV 材料
- OTFT 材料
- ITO コートガラス等

[カタログ請求先]
 オーガニックスクエア係
 E-mail: org@wako-chem.co.jp



(U.TN.)

イオン液体
















イオン液体のラインナ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)	規格	容量	希望納入価格(円)
New 084-10131	1-Hexyl-4-methylpyridinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C): 60.2mPa·s 電導率(20°C): 0.19S/m 凝固点: 12.8°C	有機 合成用	5g	照会
New 082-10132	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide				25g	照会
New 136-17481	Methyltrioctylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C): 444mPa·s 電導率(20°C): 6.0mS/m 凝固点: -2.0°C		5g	照会
New 134-17482	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide				25g	照会
New 208-19951	Tetrabutylphosphonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		融点: 84.4°C		5g	照会
New 206-19952	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide				25g	照会
New 205-19961	Tributyldodecylphosphonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C): 252mPa·s 電導率(20°C): 15mS/m 凝固点: 16.5°C		5g	照会
New 203-19962	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide				25g	照会
New 204-19931	Trimethylhexylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C): 120.7mPa·s 電導率(20°C): 0.11S/m 凝固点: 28.6°C		5g	照会
New 202-19932	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide				25g	照会
New 201-19941	Trimethylpropylammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C): 60.7mPa·s 電導率(20°C): 0.32S/m 凝固点: 16.7°C		5g	照会
New 209-19942	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide				25g	照会
New 159-03301	1-Octyl-4-methylpyridinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide		粘度(25°C): 79.0mPa·s 電導率(20°C): 0.11S/m 凝固点: 15.6°C		5g	照会
New 157-03302	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide				25g	照会
New 081-10141	1-Hexyl-4-methylpyridinium Hexafluorophosphate		粘度(25°C): 673mPa·s 電導率(20°C): 26mS/m 凝固点: 17.6°C		5g	照会
New 089-10142	Hexafluorophosphate				25g	照会
New 133-17491	Methyltrioctylammonium Hexafluorophosphate		融点: 80.4°C		5g	照会
New 131-17492	Hexafluorophosphate				25g	照会

(K.K.)

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

規格例 (Toluene, Deoxidized)	
規格項目	規格値
Assay (cGC)	min.99.5%
Density (20°C)	0.864~0.868g/ml
Dissolved oxygen	max. 1ppm
Water	max. 0.001%

コード No.	品名	溶存酸素量	水分含量	容量	希望納入価格 (円)
047-33045	 o-ジクロロベンゼン(脱酸素)	1ppm 以下	0.001%以下	500mL	6,000
041-32345	ジクロロメタン(脱酸素)			500mL	4,400
New 042-32071	 N,N-ジメチルホルムアミド(脱酸素)			100mL	3,000
044-32075				500mL	5,100
042-32875	 ジメチルスルホキシド(脱酸素)			500mL	7,600
054-08705	 エタノール(脱酸素)			500mL	5,300
New 088-09301	 ヘキサン(脱酸素)			100mL	照 会
080-09305				500mL	4,400
135-17515	  メタノール(脱酸素)			500mL	4,150
206-18531				100mL	2,600
208-18535	 テトラヒドロフラン (脱酸素) 安定剤不含			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			500mL	4,900
New 200-18671	  トルエン(脱酸素)			100mL	3,000
202-18675				500mL	4,100
241-00895	  キシレン(脱酸素)			500mL	4,400

脱酸素溶媒には製造後 12 ヶ月の使用期限があります

18L 容量は容器にキャニスター缶を使用しています。キャニスター缶はリンク容器です。ご使用後は当社代理店までご返却下さい。

(K.K.)

合成関連器材

超脱水溶媒を実験室でさらにハイグレードに 有機溶媒精製ユニット-mini

カヤマ酸素株式会社

超脱水溶媒 / 脱酸素溶媒を、さらにハイグレードな処理を実験室で行える有機溶媒精製ユニットの mini タイプです。コンパクトなサイズなので実験室で場所をとりません。ユニット中の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。水や酸素を嫌う錯体合成を始めとする有機合成反応を行う方に最適です。

特長

- 場所をとらないコンパクトな構造
 - ◆ 小さなサイズでドラフト内にも設置できる大きさです。
 - ◆ 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。
 - ◆ 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。

- 耐溶剤性/コンタミ防止構造
 - ◆ バルブは全て溶媒へのシリコングリスの漏出が無い禁油製です。
 - ◆ 溶媒への不純金属のコンタミを抑えるため、SUSは電解研磨仕様です。
 - ◆ ガス供給配管への溶媒蒸気の逆流をブロックする逆止弁をユニットごとに設置しています。
 - ◆ 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。

- 蒸留などの加熱操作が不要
 - ◆ 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。

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

<溶媒精製の参考値>

水分、酸素濃度 : 数 ppm 程度*¹⁾



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(SUS)
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* ¹⁾ (2) 溶媒精製度 水分、酸素濃度とも数 ppm* ¹⁾ (3) 最適処理圧力 0.05MPa* ²⁾ * 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

(G.SM.)



～脱水・脱酸素の溶媒を手軽に実験室で～ 有機溶媒精製ユニット-mini

省スペース化してさらに取扱いが容易な有機溶媒精製装置です。

特長

- 安全に、使う量だけすぐにその場で
- 場所をとらないコンパクト構造
- 耐溶剤性/不純物のコンタミ防止に極限までこだわった構造

使用方法

キャニスター缶、本製品、ガスラインをSUS配管で接続
(数時間程度の作業)



その場ですぐに精製された溶媒をシリンジで直接採取できます

性能

- ◆ 脱水性能
 - ・ 水分、酸素濃度ともに数ppm程度
- ◆ 処理容量
 - ・ 100L程度
- ◆ コンタミ対策
 - ・ 溶媒への不純金属のコンタミを抑えるため、SUSは電解研磨仕様
 - ・ 溶媒へのシリコングリスの漏出がない、バルブは全て禁油製
 - ・ 高真空対応のメタルガスケットフランジを採用し外部からの極微量な気体の混入を抑制
 - ・ 溶媒蒸気の共通ガスラインへの混入を防ぐ逆流防止弁を採用
- ◆ 乾燥方法
 - ・ 3種の精製用吸着材で水分、酸素を除去
 - ① 活性アルミナ ② アルミナ銅触媒 ③ モレキュラーシーブス
 - ・ ナトリウムなどの金属蒸留と異なり安全に使用できます。



コードNo.	メーカーコード	品名	規格	容量
384-02451	KO-DHDO-05M	有機溶媒精製ユニット-mini	1式	800,000

※設置費用別

製品詳細は前ページをご覧ください

(G.SM.)

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。

特定 毒物 劇毒 劇物 毒薬 劇薬 危険物 向精神薬 特原薬...特定麻薬向精神薬原料

毒-I 毒-II 毒物 劇-I 劇-II 劇-III 劇物 毒薬 劇薬 危険物 向精神薬 特原薬...特定麻薬向精神薬原料

毒-I...化審法 第一種特定化学物質 毒-II...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

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・毒素兵器の製造、使用防止のため、「毒素等」を試験研究用に使用することを確認する証を頂戴しております。

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。

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、2014年8月時点での情報です。最新情報は Siyaku.com (http://www.siyaku.com/) をご参照下さい。
- ・ 本文に収載しております試薬は試験・研究の目的にのみ使用されるもので、「医薬品」、「食品」、「家庭用品」などとして使用できません。
- ・ 価格はすべて希望納入価格であり、消費税等が含まれておりません。

和光純薬工業株式会社

本社: 〒540-8605 大阪市中央区道修町三丁目1番2号 TEL: 06-6203-1788(学術課)
 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. ●Wako Chemicals GmbH (Europe Office)
 http://www.wakousa.com http://www.wako-chemicals.de
 Head Office (Richmond, VA) Tel: +49-2131-311-0
 Tel: +1-804-714-1920
 Los Angeles Sales Office (CA)
 Tel: +1-949-679-1700
 Boston Sales Office (MA)
 Tel: +1-617-354-6772



■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