

**ガスクロマトグラフィー用
誘導体化試薬他**



— 目 次 —

	技術資料番号	ページ
1 試薬の選択		1
2 シリル化試薬		
2-1 ジメチルシリル化		
* DMDCS	T496022	2
* 5% DMDCS(トルエン溶液)(Sylon-CT)	T496023	4
2-2 トリメチルシリル化		
* BSA	T496017	6
* BSA+TMCS(Sylon-BT)	T496018	8
* BSA+TMCS+TMSI(Sylon-BTZ)	T496019	10
* BSTFA	T496020	12
* BSTFA + TMCS(Sylon-BFT)	T496021	14
* HMDS	T496024	16
* HMDS+ TMCS(Sylon-HT)	T496025	18
* HMDS+ TMCS+ ピリジン(Sylon-HTP)	T496026	20
* TMCS	T496028	22
* TMSI	T496029	24
* TMSI+ピリジン(Sylon-TP)	T496030	26
* Rejuv 8	T496066	28
2-3 その他のシリル化		
* N-t-ブチルジメチルシリルイミダゾール(TBDMSIM)	T496065	30
3 アルキル/エステル化試薬		
3-1 カルボン酸エステル		
* 10% BCl ₃ -2-クロロエタノール	T496122	32
* 12% BCl ₃ -メタノール	T496123	34
* 10% BF ₃ -ブタノール	T496124	36
* 10% BF ₃ -メタノール	T496125	38
* メタノール性塩基	T497007	40
* メタノール硫酸	T497018	42
* メタノール塩酸	T497099	44
3-2 その他のエステル化		
* TMAH	T496180	46
3-3 アルキル化試薬		
* ペンタフルオロベンジルブロマイド&ヘキサオキサシクロオクタデカン	T497103	48
* エステレート-M	W2278A	50
4 アシル化試薬		
* ペルフルオロ酸無水物	T497104	52
* 無水酢酸	T497121	54
5 その他		
* トリフルオロ酢酸(TFA)	T496027	56
* 試薬キット (シリル化、アルキル/エステル化、アシル化試薬)	T497055	58
GC誘導体化試薬一覧		60

1. 試薬の選択

ガスクロマトグラフィー（GC）分析では試料が気化する必要がある。さらに、加熱や気化によって分解や変性を生じるものであってはならない。誘導体化とはアミノ酸、糖類、ステロイドなどの生体関連物質、農薬、医薬品など、そのままでは気化しない、または気化しにくい化合物を揮発性でしかも熱安定性のよい誘導体に変えてGC分析できるようにする。GC誘導体化試薬は、試料の官能基に対して各種の化学反応を行い、沸点や極性を下げる事でGC分析を可能にする為に用いられる。また、誘導体化を行わなくても、GC分析が可能な物質である場合でも、極性を低下させ、吸着防止やテーリング等のピーク形状改善の為に誘導体化を行う場合もある。さらにECD、FPD、MSなどの選択的検出器による、高感度微量分析のために、誘導体化することもある。

誘導体化は、反応別にみると、シリル化、アルキル/エステル化、アシル化及びその他の方法に大別される。以下に、GCで一般的に用いられる誘導体化の種類とその特徴について整理した。また、2章以下に、各試薬の詳細について記述した。

誘導体化の種類	試薬	対象官能基及び物質例	備考
シリル化	TMSI, BSTFA, BSA, TMCS, HMDS	R-OH, Ar-OH, R-COOH, R-NH ₂ , R-CONH ₂ , 糖、ステロイド、アルコール、 アミン、アミド	反応性が速い 試薬/官能基の選択性がある 水分に敏感
アルキル/エステル化	アルコール/酸 アルコール/塩基 TMAH PFBBR, 18crown6 Esterate-M	R-OH, R-COOH, アルコール、脂肪酸、 トリグリセライド、フタル酸	アルキル鎖の長さで 保持強度変化 長鎖:安定性高、反応遅い 短鎖:安定性低、反応速い エステル交換で脂質の エステル化可能
アシル化	無水酢酸 無水フルオロ酢酸	R-OH, R-NH ₂ , R-SH アルコール、アミン、フェノール	比較的強い反応 誘導体化物の保持強度大
シラン処理 (ジメチルシリル化)	DMDCS, HMDS	ガラス器具、GC担体、 不活性化処理	一般的には試料用より 表面処理用に使用

2.シリル化 試薬

DMDCS 試薬 製品仕様書

ジメチルシリル化剤 (T496022)

DMDCS (dimethyldichlorosilane, ジメチルジクロロシラン) は、ガスクロマトグラフィーのカラム、ガラス容器、ガラス器具そしてGC支持体(充填剤)の表面を不活性化する場合に特に有用である。塩基(主としてトリエチルアミン又はピリジン)存在下、基質と反応させると、DMDCSは基質の分子にジメチルシリレン基を導入する。単純なアルコール、芳香族ジヒドロキシ化合物、ジヒドラジン、ジオール、ジチオール、ヒドロキシカルボン酸、単純ケトン、1,3-ジケトン、オキシム、チオフェノール、アントラニル酸(anthranilic acid)、サリチルアニリド、o-ヒドロキシアセトフェノン並びに1-アミノ-3-イミノプロベンがこの試薬でシリル化される(参考資料を参照)。

特徴/有用性

薄い撥水性のフィルムが、ガラス、石英、シリカ、セラミックスに化学的に結合する。被覆表面は中性、疎水性、非油状で電気抵抗性を高め、溶媒の影響を受けず、また容易に加水分解されない。塗布または浸漬によって被覆することができる。

アプリケーション

クロマト管、ガラス製注入口ライナー、反応容器、試料貯蔵容器、ピペット、ビーカー、ある種のプラスチックとセラミックス製品、並びに光ファイバーをこの試薬で処理することによって、非特異的結合や試料ロスを最小化することができる。

タンパク質や微量金属を含む極性化合物のガラス表面への吸着を抑える。また微量物質が溶液へ浸出するのを減少させる。

あらゆる種類のガラス基材上にあるOH基と繊細な試料との反応を防ぐ。

完全な撥水性を提供し、表面張力を減少させる。

電流の道筋を絶ち、ガラスやセラミック表面上の漏電を最小限にする。

一般的な作業手順

1. ガラス表面を10-15秒間、この反応試薬ですすぐ。
その後、試薬は捨てる。
2. 2度トルエンで洗う。
3. ガラス表面をメタノールで3回洗う
(あるいはメタノールが中性になるまで)。
4. クリーンな窒素を用いて表面を乾燥させる
(圧縮空気配管にはオイル、錆の微粒子などが
たまりやすいので、使用する場合、注意が必要)。

反応手順

ガラス製品

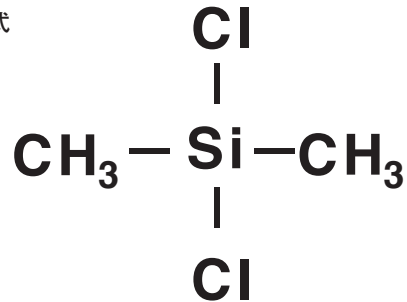
- ▼ ガラス表面を反応試薬ですすぐ(10-15秒間)
- ▼ 2度トルエンで洗う
- ▼ メタノールで3回洗う
- ▼ 窒素ガスをフラッシュして乾燥

ガラス表面がジメチルシリル化される

特性

DMDCS

構造式



CAS Number: 75-78-5

分子式: $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$

式量: 129.06

沸点bp: 70°C

引火温度: 47°F(8°C)

比重d: 1.064

屈折率 n_D : 1.4010 at 20°C

性状: 無色透明の液体、湿度の影響を受けやすい

796-0266

毒性-危険性-保存性-安定性

DMDCS混合試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気性のよい場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で保存する。使用時は、火気厳禁で、換気のよい場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。湿気は試薬の効力を減少させる。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

参考資料

- K. Blau and J. Halket Handbook of Derivatives for Chromatography (2nd ed.)
John Wiley & Sons, New York, 1993.
- D.R. Knapp Handbook of Analytical Derivatization Reactions John Wiley & Sons,
New York, 1979.
- S. Wachholz, et al., J. Chromatogr. A, 693 (1): 89-99 (1995).
- S.K. Sahoo, Bull. Chem. Soc. Japan, 64: 2484-2487 (1991).
- K. Lekova and N. Ivanova, J. Chromatogr., 552: 353-363 (1991).
- B. Boe, J. Organomet. Chem., 43: 275 (1972).
- T.H. Chan, et al., J. Chem. Soc., Chem Commun. 325 (1987).
- M.G. Voronkov and Y.P. Romadane, Khim. Geterotsikl. Soedin 879 (1966) CA 67,32755f (1967).
- J.-C. Pommier, et al., Bull. Soc. Chim. Fr. 1475 (1968).
- R.W. Kelly, Tetrahedron Lett. 967 (1969).
- R.W. Kelly, Steroids 13: 507 (1969).
- R.H. Cragg and R.D. Lane, J. Organomet. Chem. 289: 23 (1985).
- L.W. Jenneskens, et al., J. Chem. Soc. Perkin I, 2119 (1985).
- A.W. Hanson, et al., Can. J. Chem., 64: 1450 (1986).
- R.H. Cragg and R.D. Lane, J. Organomet. Chem., 270: 25 (1984).
- D. Brandes, J. Organomet. Chem., 136: 25 (1977).
- K. Barlos, et al., J. Org. Chem., 47: 1324 (1982).
- M. Wieber and M. Schmidt, Chem. Ber., 96: 1561 (1963).
- J. Lukasiak, et al., Roczn. Chem., 48: 891 (1974).
- R.M. Ismail and E. Bressler, J. Organomet. Chem., 13: 253 (1968).
- D.R. Knapp Handbook of Analytical Derivatization Reactions John Wiley & Sons,
New York, 1979.
- N.J. Carvajal and R.H. Zienius J. Chromatogr., 355 (1): 107-116 (1986).
- Y. Kita, et al., Tetrahedron Lett., 25: 1813 (1984).
- J.A. Cella and T.D. Mitchell, J. Organomet. Chem., 244: C5 (1983).
- Z.A. Fataftah, et al., Tetrahedron Lett., 27: 4067 (1986).
- G.S. Gol'din, et al., Zh. Obshch. Khim., 44: 566 (1974).
- J. Barluenga, et al., Synthesis, 489 (1987).
- D.J. Cram, et al., J. Am. Chem. Soc., 107: 2574 (1985).
- J.A. Soderquist and E.I. Miranda, Tetrahedron Lett., 27: 6305 (1986).
- R.H. Cragg and R.D. Lane, J. Organomet. Chem., 212: 301 (1981).
- P. Rupani, et al., J. Organomet. Chem., 162: 17 (1978).
- M. Bols, Tetrahedron 49: 10049 (1993).

製品情報

商品名	型番
DMDCS	
100mL	33009
Books	
<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions,</i> D.R. Knapp	23561

5%DMDCS トルエン溶液(Sylon-CT)試薬製品仕様書

ジメチルシリル化剤 (T496023)

5%DMDCS (dimethyldichlorosilane, ジメチルジクロロシラン) トルエン溶液 (Sylon-CT) は、ガスクロマトグラフィーのカラムやガラス製品の表面を不活性化する場合に特に有用である。

特徴/有用性

薄い撥水性のフィルムを、ガラス、石英、シリカ、セラミックスに化学的に結合する。被覆表面は中性、疎水性、非油状で電気抵抗性を高め、溶媒の影響を受けず、また容易に加水分解されない。塗布または浸漬によって被覆することができる。

アプリケーション

クロマト管、ガラス製注入ライン、反応容器、試料貯蔵容器、ピペット、ビーカー、ある種のプラスチックとセラミックス製品、並びに光ファイバーをこの試薬で処理することによって、非特異的結合や試料ロスを最小化することができる。

タンパク質や微量金属を含む極性化合物のガラス表面への吸着を抑える。また微量物質が溶液へ浸出するのを減少させる。

あらゆる種類のガラス基材上にあるOH基と繊細な試料との反応を防ぐ。

完全な撥水性を提供し、表面張力を減少させる。

電流の道筋を絶ち、ガラスやセラミック表面上の漏電を最小限にする。

一般的な作業手順

1. ガラス表面を10-15秒間、この反応試薬ですすぐ。その後、試薬は捨てる。
2. 2度トルエンで洗う。
3. ガラス表面をメタノールで3回洗う (あるいはメタノールが中性になるまで)。
4. クリーンな窒素を用いて表面を乾燥させる (圧縮空気配管にはオイル、錆の微粒子などがたまりやすいので使用する場合注意が必要)。

反応手順

ガラス製品

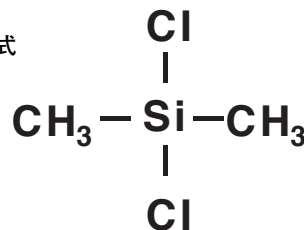
- ▼ ガラス表面を反応試薬ですすぐ (10-15秒間)
- ▼ 2度トルエンで洗う
- ▼ メタノールで3回洗う
- ▼ 窒素ガスをフラッシュして乾燥

ガラス表面がジメチルシリル化される

特性

DMDCS

構造式



CAS Number: 75-78-5

分子式: $(\text{CH}_3)_2 \text{SiCl}_2$

式量: 129.06

沸点bp: 70°C

引火温度: 47°F (8°C)

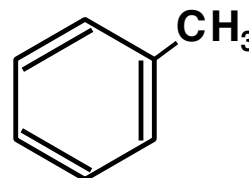
比重d: 1.064

屈折率 n_D : 1.4010 at 20°C

性状: 無色透明の液体、湿度の影響を受けやすい

Toluene

構造式



CAS Number: 108-88-3

分子式: $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CH}_3$

式量: 92

沸点bp: 111°C

引火温度t: 40°F (4°C)

比重d: 0.867

屈折率 n_D : 1.4960 at 20°C

性状: 無色透明の液体、湿度の影響を受けやすい

796-0266,0267

毒性-危険性-保存性-安定性

5%DMDCSトルエン溶液試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気性のよい場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で保存する。使用時は、火気厳禁で、換気のよい場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。湿気は試薬の効力を減少させる。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

参考資料

K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.

D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.

N.J. Carvajal and R.H. Zienius *Gas-Chromatographic Analysis of Trace Metals Isolated from Aqueous Solutions as Diethyldithiocarbamates* *J. Chromatogr.*, 355 (1): 107-116 (1986).

製品情報

商品名	型番
5% DMDCS in Toluene(Sylon CT) 400mL	33065-U

Books

Handbook of Analytical Derivatization Reactions,
D.R. Knapp

23561

BSA試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496017)

BSA(N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide)試薬は、最も一般的なシリル化試薬である。BSAの反応性はBSTFA(N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド)と類似しており、立体障害のないアルコール、アミド、アミン、アミノ酸、カルボン酸、エノールなど広範囲の官能基を容易にシリル化する。単糖類との使用には適さない。BSAの反応性は適当な極性溶媒を用いたり、触媒(例: 1-10%のTMCS)を加えることにより向上する。

特徴/有用性

BSAは穏かな条件で、多くの官能基と反応し、極めて安定な生成物になる。トリメチル誘導体化合物は、熱的に安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解を受けやすい。この誘導体化の反応速度は速く、しかも定量的に進む。BSAは立体障害のない水酸基をシリル化する。BSAとその副産物は、他の多くのシリル化試薬より揮発性が高いため、クロマトグラフィー分析において、より妨害因子となりにくい試薬である。

BSAは試薬を溶解させる良好な溶媒であり、別の溶媒を添加せずに、効率的にシリル化をすることができる(DMFはシリル化能を上げるために最もよく使用される溶媒である)。

一般的な作業手順

以下に示す反応工程は一般的なものだが、実際のアプリケーションに適用可能である。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払う事。取り扱い情報についてはそれぞれのMSDS(物質安全データシート)を参照する事。BSA試薬は湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気下で取り扱う事。

まずブランク試料(化合物、溶媒など)、次に目的成分を含む実試料に同様の操作を行う。

1. 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解する。その試料が水溶液の場合、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
2. シリル化剤を過剰(モル数で2倍以上)に加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えて使用してもよい*。殆どの場合、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1以上の過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。全ての化合物をBSA単独でシリル化できるわけではない。中程度の立体障害をもつ化合物や反応性の遅い化合物には、BSAを1~10%のTMCS触媒存在下で使用。BSAは他にTFA(トリフルオロ酢酸)、塩酸、酢酸カリウム、ピペリジン、O-メチルヒドロキシアミン塩酸塩、ピリジン等の触媒と共に使用される。
3. 誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が大きくなることをもって確認する。

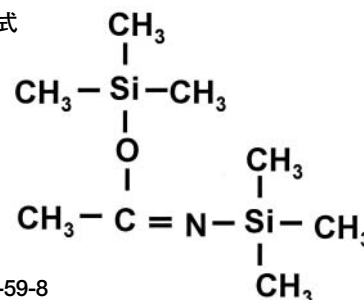
誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。70℃で20~30分の加熱が必要な化合物もある。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。アミノ酸の場合には封管した試験管またはバイアル中で反応させた方がよい。透明な溶液が得られるまで試料溶液を注意しながら混合物溶液の沸点付近まで加熱する。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

特性

BSA

構造式



CAS Number: 10416-59-8

分子式: $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NSi}(\text{CH}_3)_3)\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

式量: 203.43

沸点bp: 71-73°C / 35mmHg

引火温度: 53°F (11°C)

比重d: 0.823

屈折率 n_D : 1.4170 at 20°C

性状: 無色透明の液体、湿度の影響を受けやすい

796-0258

ステロイドの立体障害のないところに位置する水酸基の誘導体化には、試料1-10mgに200-500 μL のBSAを混合する。試料がBSAに溶解しない場合、100-200 μL のピリジンを加える。バイアルのキャップを絞め、よく攪拌する。早く溶解させるため、60°Cに加温する。シリル化しにくい化合物は、30秒間良く攪拌した後、70°Cで15分間加温する。

反応手順

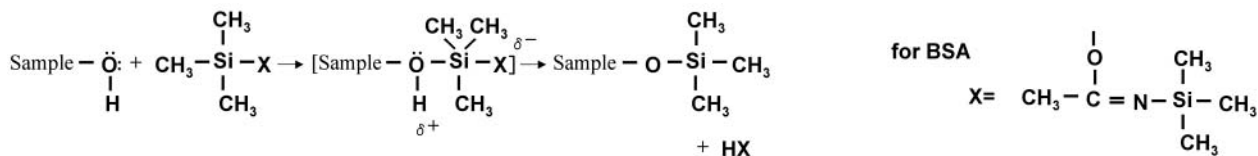
1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥及び/又は適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量(モル数で2倍以上)のシリル化剤の添加
- ▼ 必要に応じて触媒の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 必要に応じて加温

誘導体化された試料

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMS誘導体化合物やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。従って活性水素原子を有するカラム固定相(例えば、ポリエチレングリコール相)では、BSA誘導体物を分析しないこと。TMS誘導体化合物の分析に最も適するカラム固定相はシリコンである。シリコンは誘導体化合物に対して、不活性でしかも安定であるため、これらの誘導体化合物の分離に優れている。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素(飽和炭化水素)はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子を含む炭化水素の分離に適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物の分離に有用である。



Adapted from Knapp (2)

79690130,0265

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの無極性有機溶媒は、ここで使用される試薬と反応生成物の優れた溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。一方ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。アセトニトリル/BSA=3:1溶液は、アミノ糖のシリル化に有用である。

参考資料

- L.W. Woo and S.D. Lee, *Capillary Gas-Chromatographic Determination of Proteins and Biological Amino-Acids J.Chromatogr., B, Biomed. Appl.*, 665 (1), 15-25 (1995).
- C.F. Poole in *Handbook of Derivatives for Chromatography* K. Blau and G.S. King, Eds., Heyden & Son, Ltd. p 152 (1977).
- J.D. Nicholson, *Analyst*, 103: 193 (1978).
- J. Drozd, *Chemical Derivatizations in Gas Chromatography Elsevier* (1981).
- C.E. Kientz and A. Verweij, *J. Chromatogr.*, 355: 229 (1986).
- P. Englmaier, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 324: 338 (1986).
- L.A. Cole, et al., *Analyst*, 116: 1287 (1991).
- N. Hirota, et al., *J. Chromatogr.*, 425: 237 (1988).

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー (GC)分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル(TMS)に置換される。一般に、シリル化誘導体は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的に安定である。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤(シリル基供与体)のケイ素原子上における二分子求核置換反応(S_N2)である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度(電子対供与性)が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π(p-d)が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

毒性-危険性-保存性-安定性

BSA試薬は引火性で、湿気感受性の強い液体である。眼、皮膚、呼吸器系に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには開封していない製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するため弊社ではこの製品を窒素封入下で包装しています。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.

製品情報

商品名	型番
BSA	
144 ampuls x 0.1mL	33035-U
20 ampuls x 1mL	33036
25mL	33037

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> D.R. Knapp	23561
--	-------

BSA+TMCS(Sylon BT)試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496018)

BSA (N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide, N,O-ビストリメチルシリルアセトアミド) と TMCS (trimethylchlorosilane, トリメチルクロロシラン) の混合試薬は、最も一般的なシリル化試薬である。BSAの反応性はBSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド) と類似しており、容易に広範囲の官能基、例えば、立体障害のないアルコール、アミド、アミン、アミノ酸、カルボン酸、エノールなどをシリル化する。TMCSは触媒で、まれに単独でシリル化に使用されるが、多くの場合、反応性を上げるために、他のシリル化試薬と混合して使用される。例えば、アルコール、アルカロイド、アミン、生体アミン、カルボン酸、フェノール、ステロイドの誘導体化において、HMDS+TMCS+pyridine、BSTFA+TMCS、BSA+TMCSなどが利用される。

特徴/有用性

BSAは温和な条件で、多くの官能基と反応し、極めて安定な生成物を生じる。BSAは立体障害のない水酸基をシリル化する。反応は通常、速く、定量的である。TMS誘導体は、熱的に安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解を受けやすい。

BSAとその副産物は揮発性であるため、他の多くのシリル化試薬と比較して、クロマトグラフィー過程で、障害を引き起こさない試薬である。

BSAは試薬を溶解させる良好な溶媒でもあり、通常、別の添加溶媒なしで、シリル化を効果的に行うことができる (DMFは効果を上げるために最も使用される溶媒である)。

TMCSはBSAをはじめとする他のシリル化剤の反応性を高める。BSA単独では、アミド類、多くの二級アミンそして立体障害のある水酸基を完全に誘導体化できない。しかし、BSAに1~20%のTMCSを添加することによって完全に誘導体化することができる。

BSA+TMCS混合試薬は溶媒として優れた特性を有し、別途溶媒を添加することなしにそのままシリル化剤として機能することができる。また、この混合物は一般的に使用されるシリル化用溶媒に非常によく溶解する。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。BSA+TMCS混合試薬は湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。

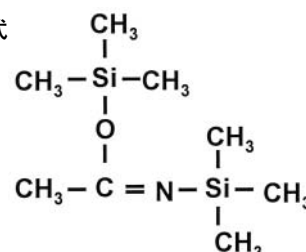
まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤 (BSA+TMCS、5:1) を過剰 (モル数で2倍以上) に加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えて使用してもよい*。ほとんどの反応では、シリル化剤/目的化合物中の活性Hのモル比を、少なくとも2:1にして過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。
- シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク (GC分析) が上昇しなくなることをもって確認する。誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の

特性

BSA

構造式



CAS Number: 10416-59-8

分子式: $\text{CH}_3\text{C} [= \text{NSi}(\text{CH}_3)_3] \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

式量: 203.43

沸点bp: 71-73°C / 35mmHg

引火温度: 53°F (11°C)

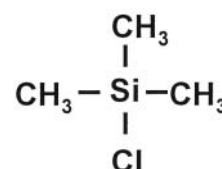
比重d: 0.823

屈折率 n_D : 1.4170 at 20°C

性状: 無色透明の液体、湿度の影響を受けやすい

TMCS

構造式



CAS Number: 75-77-4

分子式: $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$

式量: 108.66

沸点bp: 57°C

引火温度: -18°F (-27°C)

比重d: 0.856

屈折率 n_D : 1.3870 at 20°C

性状: 刺激臭のある無色透明の液体、湿度の影響を受けやすい

796-0258,0259

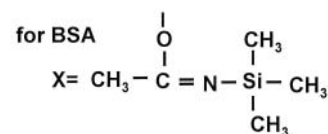
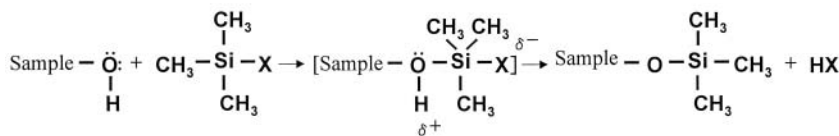
場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分の加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならぬ場合がある。アミノ酸の場合には封管した試験管またはバイアル中で反応させた方がよい。透明な溶液が得られるまで試料溶液を注意しながら混合物溶液の沸点付近まで加熱する。誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

反応手順

1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量 (モル数で2倍以上) のシリル化剤の添加
- ▼ 必要に応じて触媒の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 放置 (室温) 必要に応じて加温

誘導体化された試料



for TMCS



Adapted from Knapp (2)

796-0130,0158

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMS誘導体やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。活性水素原子を有するカラム固定相（例えば、ポリエチレングリコール相）では、反応が起こってしまうため、BSA+TMCS誘導体を分析しないこと。TMS誘導体に対して最も有用なカラム固定相はシリコンである。シリコンは不活性さと安定性を備えている上に、これらの誘導体に対して優れた分離特性を発揮する。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素（飽和炭化水素）はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子を含む又はこれらを含む原子団を含む炭化水素を分離するのに適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物を分離するのに有用である。

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は試薬と生成物の優れた溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ピリジン、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

反応機構（文献1、2）

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー（GC）分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル（TMS）に置換される。一般に、シリル化誘導体は、修飾される元の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的に安定している。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤（シリル基供与体）のケイ素原子上における二分子求核置換反応（S_N2）である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度（電子対供与性）が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π（p-d）が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

比較的弱いシリル基供与体であるTMCSをBSAに添加すると、より強力な供与体であるBSAの強度を高める。TMCSの反応副産物は

HClである。

毒性-危険性-保存性-安定性

BSA+TMCS混合試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気のよい場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気のよい場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS試薬と誘導体化合物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979

参考資料

L.W. Woo, et al., *Capillary Gas-Chromatographic Determination of Proteins and Biological Amino-Acids* J.Chromatogr., B, Biomed. Appl., 665 (1), 15-25 (1995).

製品情報

商品名	型番
BSA+TMCS, 5:1(Sylon BT)	
20 ampuls x 1mL	33018
25mL	33019-U

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i>	
D.R. Knapp	23561

BSA+TMCS+TMSI(Sylon BTZ)試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496019)

BSA (N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide, N,O-ビストリメチルシリルアセトアミド) + TMCS (trimethylchlorosilane, トリメチルクロロシラン) + TMSI (N-trimethylsilylimidazole, N-トリメチルシリルイミダゾール) は、最も強力なシリル化試薬である。BSAの反応性は、BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド) と類似しており、容易に広範囲の官能基、例えば、立体障害のないアルコール、アミド、アミン、アミノ酸、カルボン酸、エノールなどをシリル化する。TMCSは触媒で、他のシリル化試薬の反応性を向上させる。例えば、HMDS+TMCS+pyridine、BSTFA+TMCS、BSA+TMCSなどの組み合わせがある。TMCSを含むシリル化剤は、アルコール、アルカロイド、アミン、生体アミン、カルボン酸、フェノール、ステロイドの誘導体化に使用される。TMSIは、水酸基に対しては最も強いシリル化試薬である。立体障害のあるなしにかかわらず、水酸基やカルボキシ基とすばやく円滑に反応する。例えば、湿潤した糖、ステロイド中の立体障害のある水酸基、フッ素含有アシル化試薬と結合した水酸基、アミノ酸などである。TMSIは、アミンやアミドとは反応しない。

特徴/有用性

立体的な位置に関係なく、あらゆる位置の水酸基と反応する。アミンや水酸基などを含む多官能基の誘導体化に有用。TMS誘導体は熱的に安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解されやすい。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。BSA+TMCS+TMSI混合試薬は湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤 (BSA+TMCS+TMSI, 3:2:3) を過剰 (モル数で2倍以上) に加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えて使用してもよい*。ほとんどの反応では、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1にして、過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。またBSAとTMCSとTMSIの混合割合は、多くの場合、3:2:3が利用されている。
- シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク (GC分析) が上昇しなくなることをもって確認する。

誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分の加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

特性

BSA

CAS Number: 10416-59-8

分子式: $\text{CH}_3\text{C} [= \text{NSi}(\text{CH}_3)_3] \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

式量: 203.43

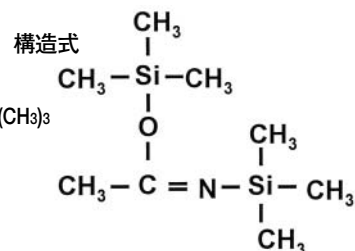
沸点bp: 71-73°/35mm

引火温度: 53°F (11°C)

比重d: 0.823

屈折率n D: 1.4170 at 20°C

性状: 無色透明の液体、湿度に影響を受けやすい



TMCS

CAS Number: 75-77-4

分子式: $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$

式量: 108.66

沸点bp: 57°C

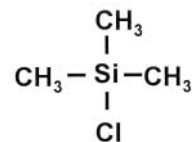
引火温度: -18°F (-27°C)

比重d: 0.856

屈折率n D: 1.3870 at 20°C

性状: 刺激臭のある無色透明の液体、湿度に影響を受けやすい

構造式



TMSI

CAS Number: 18156-74-6

分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}=\text{NCH}=\text{CH}$

式量: 140.26

沸点bp: 93-94°C/14mmHg

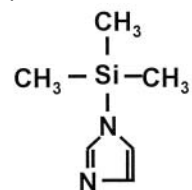
引火温度: 42°F (5°C)

比重d: 0.956

屈折率n D: 1.4750 at 20°C

性状: 無色透明の液体、湿度に影響を受けやすい

構造式



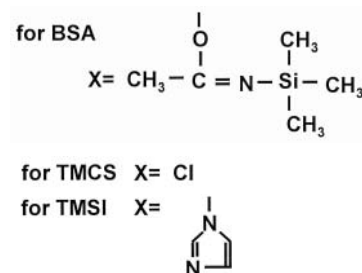
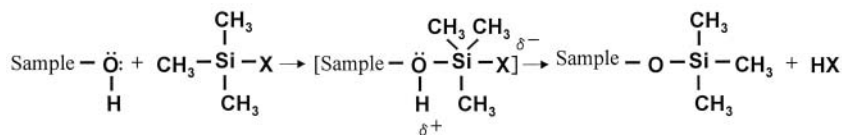
796-0258,0259

反応手順

1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量 (モル数で2倍以上) のシリル化剤の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 放置 (室温) 必要に応じて加温

誘導体化された試料



Adapted from Knapp (2).

796-0130,0265

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMS誘導体やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。活性水素原子を有するカラム固定相（例えば、ポリエチレングリコール相）では、反応が起こってしまうため、BSA+TMCS+TMSI誘導体を分析しないこと。TMS誘導体に対して最も有用なカラム固定相はシリコンである。シリコンは不活性さと安定性を備えている上に、これらの誘導体に対して優れた分離特性を発揮する。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素（飽和炭化水素）はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子を含む炭化水素を分離するのに適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物を分離するのに有用である。

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は試薬と反応生成物の優れた溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー(GC)分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル(TMS)に置換される。一般に、シリル化誘導体は、修飾される元の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的に安定している。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤(シリル基供与体)のケイ素原子上における二分子求核置換反応(S_N2)である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度(電子対供与性)が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π(p-d)が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

比較的弱いシリル基供与体であるTMCSをBSAに添加すると、より強力な供与体であるBSAの強度を高める。TMCSは、反応中間体の生成過程で、関与するものと思われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

BSA+TMCS+TMSI混合試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには開封していない製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS化試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979

参考資料

H. Gangopadhyay, et al., *Capillary Gas Chromatography for the Assessment of Cholesterol Oxides in the Heart* J. Pharm. Biomed. Anal., 9 (10-12): 1003-1008 (1991).

製品情報

商品名	型番
BSA+TMCS+TMSI, 3:2:3(Sylon BTZ)	
144 ampuls x 0.1mL	33151
20 ampuls x 1mL	33030
25mL	33031-U

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> D.R. Knapp	23561
--	-------

BSTFA試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496020)

BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド) 試薬は、アルコール、アルカロイド、アミン、生体アミン、カルボン酸、フェノール及びステロイドのトリメチルシリル化剤として好適である。

特徴/有用性

BSTFAは用途が広く、多くの極性有機化合物と反応し、活性水素原子を-Si(CH₃)₃ (トリメチルシリル、TMS) 基で置換する。TMS誘導体は熱的に安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解されやすい。

BSA(N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide) より反応性が高く、より完全に反応する。

BSTFAとその副産物(trimethylsilyltrifluoroacetamide, トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド及びtrifluoroacetamide, トリフルオロアセトアミド) は、他の多くのシリル化剤より揮発性が高いため、クロマトグラフィーの障害となる割合が少ない。

BSTFAのシリル化において生じる副産物、フッ化水素(反応メカニズム図を参照)は、検出器(FID)の汚れを減少させる。なぜなら加熱して生じるフッ化水素酸は多くの化合物(汚れ)を侵食し、結果的に検出器のセル部を洗浄する。

通常使用されるほとんどのシリル化用溶媒によく溶ける。また溶媒として優れた特性を有し、別途溶媒を添加することなしにシリル化剤として利用できる。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。BSTFA試薬は湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。この誘導体化法は炭水化物には適さない。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

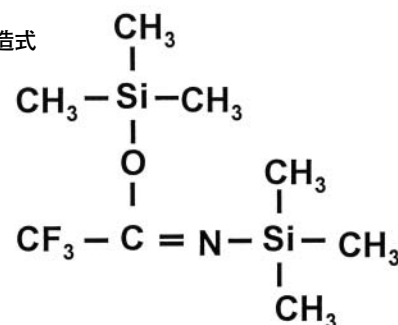
- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を測り取る。状況によっては試料を溶媒*に溶解し使用する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤を過剰(モル数で2倍以上)に加える。BSTFA試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えてもよい*。ほとんどの反応では、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1にして過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。必ずしもBSTFA単独で誘導体化するとは限らない。中程度の立体障害をもつ化合物や反応が遅い化合物の場合には1%もしくは10%のTMCS触媒と一緒にBSTFAを使用する。BSTFAはトリフルオロ酢酸、塩化水素、酢酸カリウム、ピペリジン、O-メチルヒドロキシシリアミン塩酸塩、ピリジンなど他の触媒と混合できる。
- シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が上昇しなくなることをもって確認する。

誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。アミノ酸の場合には封管した試験管またはバイアル中で反応させた方がよい。透明な溶液が得られるま

特性

BSTFA

構造式



CAS Number:25561-30-2

分子式:CF₃C[=NSi(CH₃)₃]OSi(CH₃)₃

式量: 257.40

沸点bp: 45-55°C/14mmHg

引火温度: 75°F (23°C)

比重d: 0.969

屈折率n_D: 1.384 at 20°C

性状:無色-薄黄色の透明液体、湿度の影響を受けやすい

796-0132

で試料溶液を注意しながら混合物溶液の沸点付近まで加熱する。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMS誘導体化合物やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。従って活性水素原子を有するカラム固定相(例えば、ポリエチレングリコール相)では、BSTFA誘導体物を分析しないこと。TMS誘導体化合物の分析に最も適するカラム固定相はシリコンである。シリコンは誘導体化合物に対して、不活性でしかも安定であるため、これらの誘導体化合物の分離に優れている。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素(飽和炭化水素)はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子又は、それらの原子を含む原子団を含む炭化水素の分離に適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族の分離に有用である。

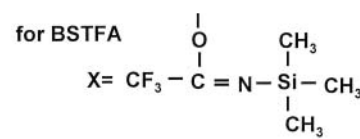
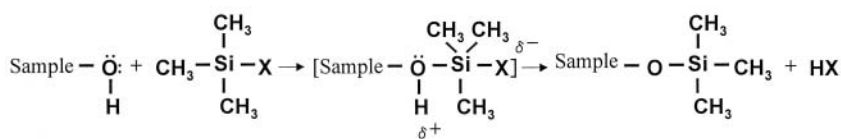
反応手順

1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量(モル数で2倍以上)のシリル化剤の添加
- ▼ 必要に応じて触媒の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 放置(室温)必要に応じて加温

誘導体化された試料

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は優れた反応溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリ



Adapted from Knapp (2)

796-0130,0131

ル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル (TMS) に置換される。一般に、シリル化誘導体は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的により安定している。シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤 (シリル基供与体) のケイ素原子上における二分子求核置換反応 (S_N2) である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度 (電子対供与性) が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π (p-d) が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基 (Y) の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

毒性-危険性-保存性-安定性

BSTFA試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶色の瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を入れておくこと。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979

参考資料

M.S.F. Ross, *J. Chromatogr.* 141: 107 (1977).

A.A.Gallo, Y. Liang, F.H. Walters *Volatile BSTFA Derivatives of Amino Acid Hydroxamates* *Anal.-Lett.*, 28 (4): 697-701 (Feb. 1995).

A. Pena and P. Sandra *Chemotaxonomic Characterization of Yeast Cells* *J. Chromatogr. Sci.*, 33 (3): 116-122. (1995)

B.W. Wenclawiak, T.E. Jenson, J.F.O. Reichert *GC-MS-FID Analysis of BSTFA Derivatized Polar Components of Diesel Particulate Matter* (NBS SRM 1650)

Extract. *Fresenius'-J. Anal. Chem.*, Jun-Jul, 346 (6-9), 808-812. 1993

K. Molever *Quantitative Determination of Sodium Lauroyl Sarcosinate By Gas Chromatography* *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70 (1): 101-103 (1993).

Y. Iijima, K. Saegusa, T. Ito, T. Anjo, Y. Matsuki, T. Nambara *Simultaneous Determination of Anabolic Compounds in Beef by Capillary GC-MS* *Hatano Res. Inst., Food and Drug Saf. Centre, Kanagawa 257*, (1992).

A.D. Fraser, W. Bryan, A. Fisher *Urinary Screening Formidazolam and its Major Metabolites with the Abbott ADx and TDx Analyzers and the EMIT d.a.u. Benzodiazepine Assay with Confirmation by GC-MS* *J. Anal. Toxicol.*, 15 (1): 8-12 (1991).

製品情報

商品名	型番
BSTFA	
144 ampuls x 0.1mL	33084
20 ampuls x 1mL	33024
25mL	33027

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i>	
D.R. Knapp	23561

BSTFA+TMCS(Sylon BFT)試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496021)

BSTFA (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド)とTMCS (trimethylchlorosilane, トリメチルクロロシラン)を組み合わせた試薬は、アルコール、アルカロイド、アミン、生体アミン、カルボン酸、フェノール及びステロイドのトリメチルシリル化剤として好適である。BSTFAは立体障害のない多くの官能基を容易にシリル化する。TMCSはシリル化反応において触媒として作用するが、まれに単独でシリル化剤として使われる。通常は、反応性を高める触媒として他のシリル化剤と併用されることが多い(例えば、BSTFA+TMCS、HMDS (1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane) +TMCS+ピリジン、BSA (N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide) +TMCS)。このBSTFA+TMCS試薬は、アヘン、PCP (pentachlorophenol) 代謝物、THC (tetrahydrocannabinols) 代謝物内に存在する立体障害を有する水酸基も誘導体化が可能である。

特徴/有用性

BSTFAは用途が広く、多くの極性有機化合物と反応し、活性水素原子を-Si(CH₃)₃ (トリメチルシリル、TMS) 基で置換する。BSAより反応性が高く、より完全に反応する。TMS誘導体は熱的に安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解しやすい。

BSTFAとその副産物 (trimethylsilyltrifluoroacetamide, トリメチルシリルトリフルオロアセトアミド及びtrifluoroacetamide, トリフルオロアセトアミド)は、他の多くのシリル化試薬より揮発性が高いため、クロマトグラフィーの障害となることが少ない。

BSTFAのシリル化において生じる副産物、フッ化水素(反応メカニズム図を参照)は、検出器(FID)の汚れを減少してくれる。なぜなら加熱して生じるフッ化水素酸は多くの化合物(汚れ)を侵食し、結果的に検出器のセル部を洗浄する。

TMCSは、BSTFAをはじめとする他のシリル化剤の反応性を高める。BSTFA単独では、アミド類、多くの二級アミンそして立体障害のある水酸基を完全に誘導体化できない。しかし、BSTFAに1~20%のTMCSを添加することによって完全に誘導体化することができる。

BSTFA+TMCS混合試薬は溶媒として優れた特性を有し、別途溶媒を添加することなしにそのままシリル化剤として機能することができる。また、この混合物は一般的に使用されるシリル化用溶媒に非常によく溶解する。

一般的な作業手順

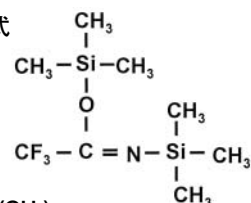
ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。BSTFA+TMCS混合試薬は湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。

- まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。
- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を測りとり。状況によっては試料を溶媒*に溶解し使用する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾燥させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
 - シリル化剤を(BSTFA+TMCS, 99:1)を過剰(モル数で2倍以上)に加える。混合試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えてもよい*。ほとんどの反応では、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1にして過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。
 - シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が上昇しなくなることをもって確認する。

誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合があ

特性 BSTFA

構造式



CAS Number: 25561-30-2

分子式: CF₃C(=NSi(CH₃)₃)OSi(CH₃)₃

式量: 257.40

沸点bp: 45-55°C/14mmHg

引火温度: 75°F (23°C)

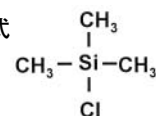
比重d: 0.969

屈折率n_D: 1.384 at 20°C

性状: 無色-薄黄色の透明液体、湿度に影響を受けやすい

TMCS

構造式



CAS Number: 75-77-4

分子式: ClSi(CH₃)₃

式量: 108.66

沸点bp: 57°C

引火温度: -18°F (-27°C)

比重d: 0.856

屈折率n_D: 1.3870 at 20°C

性状: 刺激臭のある無色透明液体、湿度に影響を受けやすい

796-0132,0259

る。アミノ酸の場合には封管した試験管またはバイアル中で反応させた方がよい。透明な溶液が得られるまで試料溶液を注意しながら混合物溶液の沸点付近まで加熱する。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

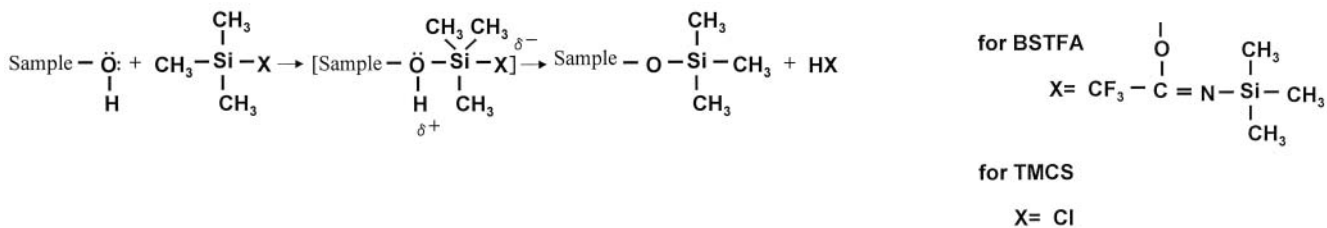
1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量(モル数で2倍以上)のシリル化剤の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 放置(室温)必要に応じて加温

誘導体化された試料

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなる。

TMS誘導体やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。活性水素原子を有するカラム固定相(例えば、ポリエチレングリコール相)では、反応が起こってしまうため、BSTFA+TMCS誘導体を分析しないこと。TMS誘導体に対して最も有用なカラム固定相はシリコンである。シリコンは不活性さと安定性を備えている上に、これらの誘導体に対して優れた分離特性を発揮する。無極性シリコン相



Adapted from Knapp (2).

796-0130,0158

にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素（飽和炭化水素）はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子を含む炭化水素を分離するのに適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、すなわちSP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物を分離するのに有用である。

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は優れた反応溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ビリジン、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、テトラヒドロフラン (THF) 及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にビリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル (TMS) に置換される。一般に、シリル化誘導体は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的に安定している。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤 (シリル基供与体) のケイ素原子上における二分子求核置換反応 (S_N2) である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度 (電子対供与性) が低く、遷移状態が負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π (p-d) が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール > フェノール > カルボン酸 > アミン > アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール > 第二級アルコール > 第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン > 第二級アミンの順で反応性が減ずる。

比較的弱いシリル基供与体であるTMCSをBSTFAに添加すると、より強力な供与体であるBSTFAの強度を高める。TMCSの反応副産物はHClである。

毒性-危険性-保存性-安定性

BSTFA+TMCS混合試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.

参考資料

- K. Grob, et al., *Recognition of Adulterated Oils by Direct Analysis of the Minor Components* *Fett-wiss.-Technol.*, 96 (8) 286-290 (1994).
- W.G. Taylor, et al., *Rapid Identification of 4-hydroxy-2-alkylquinolines Produced by Pseudomonas aeruginosa, Using Gas Chromatography* *J. Chromatogr. B, Biomed. Appl.*, 664 (2), 458-462 (1995).
- J.M. Bennett, et al., *Tiglyglycine Excreted in Urine in Disorders of Isoleucine Metabolism and the Respiratory Chain Measured by Stable Isotope Dilution* *GC-MS Clin. Chem.*, 40 (10), 1879-1883 (1994).
- C. Cocito and C. Delfino *Simultaneous Determination By GC of Free and Combined Fatty Acids and Sterols in Grape Musts and Yeasts as Silanized Compounds* *Food-Chem.*, 50 (3) 297-305 (1994).
- D.A. Black, et al., *Analysis of Urinary Benzodiazepines Using Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry* *J. Anal. Toxicol.*, 18 (4), 185-188 (1994).
- M.J. Bennett, et al., *Population Screening for Medium-Chain Acyl-CoA Dehydrogenase Deficiency: Analysis of Medium-chain Fatty Acids and Acylglycines in Blood Spots* *Ann. Clin. Biochem.*, 31 (1), 72-77 (1994).
- M.S.F. Ross *J. Chromatogr.* 141, 107 (1977).
- A.A. Gallo, et al., *Volatile BSTFA Derivatives of Amino Acid Hydroxamates* *Anal. Lett.*, 28 (4), 697-701 (1995).
- A. Pena and P. Sandra *Chemotaxonomic Characterization of Yeast Cells* *J. Chromatogr. Sci.*, 33 (3), 116-122 (1995).
- B.W. Wenclawiak, et al., *GC-MS-FID Analysis of BSTFA Derivatized Polar Components of Diesel Particulate Matter (NBS SRM 1650) Extract* *Fresenius' J. Anal. Chem.*, (6-9), 808-812 (1993).
- K. Molever *Quantitative Determination of Sodium Lauroyl Sarcosinate By Gas Chromatography* *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70 (1), 101-103 (1993).
- Y. Iijima, et al., *Simultaneous Determination of Anabolic Compounds in Beef by Capillary GC-MS* *Hatano Res. Inst., Food and Drug Saf. Centre, Kanagawa 257* (1992).
- A.D. Fraser, et al., *Urinary Screening Formidazolam and its Major Metabolites with the Abbott ADx and TDx Analyzers and the EMIT d.a.u. Benzodiazepine Assay with Confirmation by GC-MS* *J. Anal. Toxicol.*, 15 (1), 8-12 (1991).

製品情報

商品名	型番
BSTFA+TMCS, 99:1(Sylon BFT)	
144 ampuls x 0.1mL	33154-U
20 ampuls x 1mL	33148
25mL	33155-U
50mL	33149-U

Microrreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> D.R. Knapp	23561
--	-------

HMDS試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496024)

HMDS(hexamethyldisilazane)、ヘキサメチルジシラザン)は、弱いトリメチルシリル(TMS)基供与体で、TMS 化試薬で最初によく利用される。多くの場合、他のシリル化試薬と混合して使用される。HMDSは、他のシリル化試薬と比較して、幾つかのケースにおいて、望ましい選択性を持っている。酸、アルコール、アミン、フェノール類のシリル化に適している。

HMDSは単独でもシリル化剤として使用されるが、通常は速やかに反応が進むよう触媒と共に使用される。HMDSはまたクロマトグラフィーカラムのコンディショニングやガラス器具やシリカの不活性化にも使用される。

特徴/有用性

HMDS試薬は、相対的に沸点が低い。溶媒なしで使用することも可能だが、シリル化強度を上げるため種々の触媒(大抵は酸類)と共に使用する。唯一の反応副生成物であるアンモニアは、反応の終了と共に反応混合物から無くなる。TMS誘導体化物は熱的に安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解されやすい。

一般的な作業手順

以下に示す作業手順は一般的なものだが、実際のアプリケーションに適用可能です。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払う事。取り扱い情報についてはそれぞれのMSDS(物質安全データシート)を参照する事。HMDS試薬は湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気下で取り扱う事。

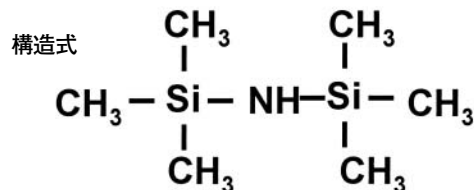
まずブランク試料(化合物、溶媒など)、次に目的成分を含む実試料に同様の操作を行う。

- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解する。その試料が水溶液の場合、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤を過剰(モル数で2倍以上)に加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えて使用してもよい*。殆どの場合、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1以上の過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。全ての化合物をHMDS単独でシリル化できるわけではない。中程度の立体障害をもつ化合物や反応性の遅い化合物には、HMDSを1%又は10%のTMCS**触媒存在下で使用する。HMDSは他にTFA(トリフルオロ酢酸)、塩化水素、硫化アンモニウム等の触媒と共に使用される。
- シリル化が完了するまで反応容器を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が大きくなることをもって確認する。誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合、加温する必要がある。70℃で20~30分の加熱が必要である化合物もある。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

特性

HMDS



CAS Number: 999-97-3

分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}(\text{CH}_3)_3$

式量: 161.40

沸点bp: 125°C

引火温度: 48°F (8°C)

比重d: 0.765

屈折率 n_D : 1.4079 at 20°C

性状: 刺激臭のある無色透明液体、湿度に影響を受けやすい

796-0268

反応手順

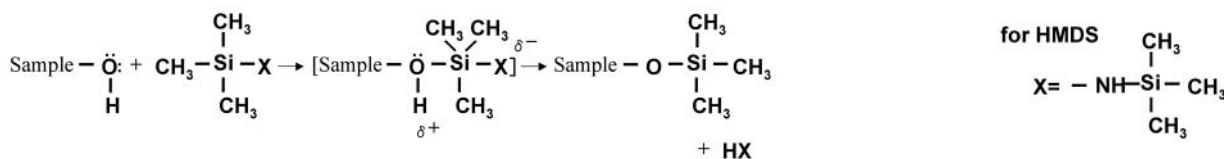
1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥及び/又は適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量(モル数で2倍以上)のシリル化剤の添加
- ▼ 必要に応じて触媒の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 必要に応じて加温

誘導体化された試料

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMS誘導体化物やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。従って活性水素原子を有するカラム固定相(例えば、ポリエチレングリコール相)では、HMDS誘導体物を分析しないこと。TMS誘導体化物の分析に最も適するカラム固定相はシリコンである。シリコンは誘導体化物に対して、不活性でしかも安定であるため、これらの誘導体化物の分離に優れている。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素(飽和炭化水素)はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子を含む炭化水素の分離に適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物の分離に有用である。



Adapted from Knapp (2).

796-0130

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの無極性有機溶媒は、ここで使用される試薬と反応生成物の優れた溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。一方ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

**HMDS+TMCS混合試薬は、塩化アンモニウム沈殿物を生成する。この塩は通常、誘導体のクロマトグラフィーに影響を与えない。しかし、Tallentら(3)は、エポキシ環含有の異常成分を生じさせる場合があることを発見した。分析物の幾つかのケースでは静置、または遠心分離して塩を除去することができる。Tallentらは、シリル化物をヘキサンに溶解し、水で洗浄した。塩化アンモニウムの形成は、トリフルオロ酢酸をHMDSの触媒として使用するか、BSAをシリル化剤として使用することによって、避けることができる。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー(GC)分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル(TMS)に置換される。一般に、シリル化誘導体化合物は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的により安定である。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤(シリル基供与体)のケイ素原子上における二分子求核置換反応(S_N2)である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度(電子対供与性)が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π(p-d)が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

毒性-危険性-保存性-安定性

HMDS試薬は引火性で、湿度に感受性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器系に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには開封していない製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS化試薬と誘導体化合物の両方を分解してしまう。湿気から保護するため弊社ではこの製品を窒素封入で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket Handbook of Derivatives for Chromatography (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp Handbook of Analytical Derivatization Reactions John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. W.H. Tallent and R. Kleiman, *J. Lipid Res.*, 9: 146 (1968).

参考資料

L.W. Woo and S.D. Lee Capillary Gas Chromatographic Determination of Proteins and Biological Amino Acids *J. Chromatogr., Biomed. Appl.*, 665 (1): 15-25 (1995).

製品情報

商品名	型番
HMDS	
30mL	33350-U
100mL	33011
Microrreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299
Books	
<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i>	
D.R. Knapp	23561

HMDS+TMCS(Sylon HT)試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496025)

HMDS (hexamethyldisilazane)、ヘキサメチルジシラザン)は、弱いトリメチルシリル (TMS) 基供与体で、TMS 化試薬で最もよく利用される。多くの場合、他のシリル化試薬と混合して使用される。HMDSは、他のシリル化試薬と比較して、幾つかのケースにおいて、望ましい選択性を持っている。酸、アルコール、アミン、フェノール類に適している。

TMCS (trimethylchlorosilane, トリメチルクロロシラン) と組み合わせると、速やかに反応が進行する。この混合試薬は、アミノ酸、ampicillin、糖質類のシリル化によく利用される。

特徴/有用性

HMDS+TMCS混合試薬はHMDS単独より強力なシリル化剤である。アミド類、多くの2級アミンや立体障害のある水酸基を誘導体化する。これらはHMDS単独では、完全に反応は進行しない。

TMS誘導体は熱的に安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解されやすい。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。HMDS+TMCS混合試薬は湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤 (HMDS+TMCS, 3:1) を過剰 (モル数で2倍以上) に加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えて使用してもよい*。ほとんどの反応では、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1にして、過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。

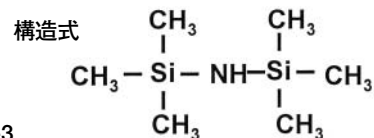
- シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク (GC分析) が上昇しなくなることをもって確認する。

誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分の加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

特性

HMDS



CAS Number:999-97-3

分子式:(CH₃)₃ SiNHSi(CH₃)₃

式量: 161.40

沸点bp: 125°C

引火温度: 48°F (8°C)

比重d: 0.765

屈折率n_D: 1.4079 at 20°C

性状:刺激臭のある無色透明液体、湿度に影響を受けやすい

TMCS

CAS Number:75-77-4

分子式:ClSi(CH₃)₃

式量: 108.66

沸点bp: 57°C

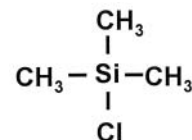
引火温度: -18°F (-27°C)

比重d: 0.856

屈折率n_D: 1.3870 at 20°C

性状:刺激臭のある無色透明液体、湿度に影響を受けやすい

構造式



796-0268,0259

反応手順

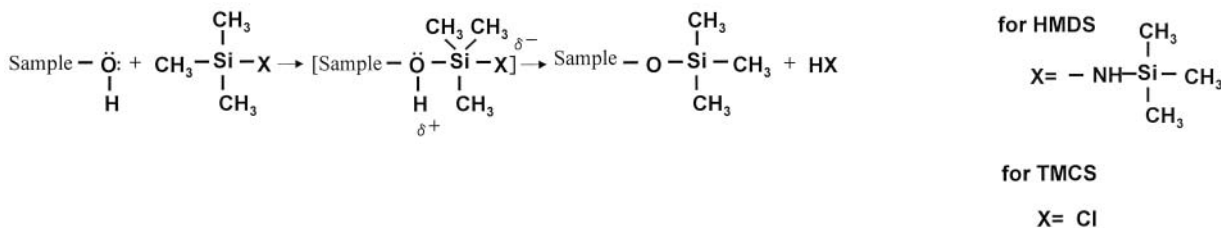
1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥及び又は適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量 (モル数で2倍以上) のシリル化剤の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 放置 (室温) 必要に応じて加温

誘導体化された試料

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMS誘導体やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。活性水素原子を有するカラム固定相 (例えば、ポリエチレングリコール相) では、反応が起こってしまうため、HMDS+TMCS誘導体を分析しないこと。TMS誘導体の分離に最も有用なカラム固定相はシリコンである。シリコンは不活性さと安定性を備えている上に、これらの誘導体に対して優れた分離特性を発揮する。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素(飽和炭化水素)はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子を含む炭化



Adapted from Knapp (2).

796-0130

水素を分離するのに適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物を分離するのに有用である。

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は試薬と反応生成物の優れた溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ピリジン、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、テトラヒドロフラン (THF) 及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

**HMDS+TMCS混合試薬は、沈殿やアンモニウムクロライドを生じさせる。この塩は通常、誘導体のクロマトグラフィーに影響を与えない。しかし、Tallentら (3) は、エポキシ環含有の異常成分を生じさせる場合があることを発見した。分析物の幾つかのケースでは静置して、または遠心して塩を除去することができる。Tallentらは、シリル化合物をヘキサンに溶解し、水で洗浄した。アンモニウムクロライドの生成は、トリフルオロ酢酸をHMDSあるいはBSAの触媒として使用することによって、避けることができる。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル (TMS) に置換される。一般に、シリル化誘導体は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的に安定している。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤 (シリル基供与体) のケイ素原子上における二分子求核置換反応 (S_N2) である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度 (電子対供与性) が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π (p-d) が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

毒性-危険性-保存性-安定性

HMDS+TMCS混合試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS化試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, fifth edition, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995).

参考資料

L.W. Woo and S.D. Lee *Capillary Gas Chromatographic Determination of Proteins and Biological Amino Acids* J. Chromatogr., Biomed. Appl., 665 (1): 15-25 (1995).

A.E. Pierce *Silylation of Organic Compounds* Pierce Chemical Co., Rockford, IL.

製品情報

商品名	型番
HMDS+TMCS, 3:1(Sylon HT)	
20 ampuls x 1mL	33046
Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299
Books	
<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i>	
D.R. Knapp	23561

HMDS+TMCS+Pyridine(Sylon HTP)試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496026)

HMDS(hexamethyldisilazane)、ヘキサメチルジシラザン)は、弱いトリメチルシリル(TMS)基供与体で、TMS化試薬として、まず第一に利用される試薬の一つである。通常、他のシリル化試薬と混合して使用される。HMDSは、ある場合において、より高い選択性を有しており、酸、アルコール、アミン、フェノール類のシリル化によく利用される。

TMCS(trimethylchlorosilane、トリメチルクロロシラン)またはTMCSとピリジン混合物と組み合わせると、速やかに反応が進行する。

特徴/有用性

HMDS+TMCS+pyridine混合試薬はHMDS単独より強力なシリル化剤である。HMDS単独では、完全な誘導体化が困難なアルコール類、胆汁酸、フェノール類、ステロイド類(3-ketosteroids類は除く)、ステロール類、糖類を誘導体化する。この試薬は多目的に使用ができ、反応が速く、取り扱いが容易である。また反応溶媒は必要とせず、そのまま使用できる。

TMS誘導体化物は熱的には安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解を受けやすい。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。HMDS+TMCS+pyridine混合試薬は湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤(HMDS+TMCS+pyridine, 3:1:9)を過剰(モル数で2倍以上)に加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えて使用してもよい*。ほとんどの反応において、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1にして、過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。
- シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が上昇しなくなることをもって確認する。

誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。通常化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分の加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

反応手順

1~10mgの試料(5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量(モル数で2倍以上)のシリル化剤の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 放置(室温) 必要に応じて加温(通常は室温、数分で反応完了)

誘導体化された試料

特性

HMDS

CAS Number: 999-97-3

分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}(\text{CH}_3)_3\text{O}$

式量: 161.40

沸点bp: 125°C

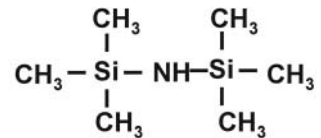
引火温度: 48°F (8°C)

比重d: 0.765

屈折率 n_D : 1.4079 at 20°C

性状: 特有な臭気を持つ無色透明液体、湿度に影響を受けやすい

構造式



TMCS

CAS Number: 75-77-4

分子式: $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$

式量: 108.66

沸点bp: 57°C

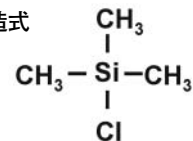
引火温度: -18°F (-27°C)

比重d: 0.856

屈折率 n_D : 1.3870 at 20°C

性状: 刺激臭のある無色透明液体、湿度に影響を受けやすい

構造式



Pyridine

CAS Number: 110-86-1

分子式: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

式量: 79.10

沸点bp: 115-117°C

引火温度: 68°F (20°C)

比重d: 0.978

屈折率 n_D : 1.5100 at 20°C

性状: 独特な臭気のある無色透明液体

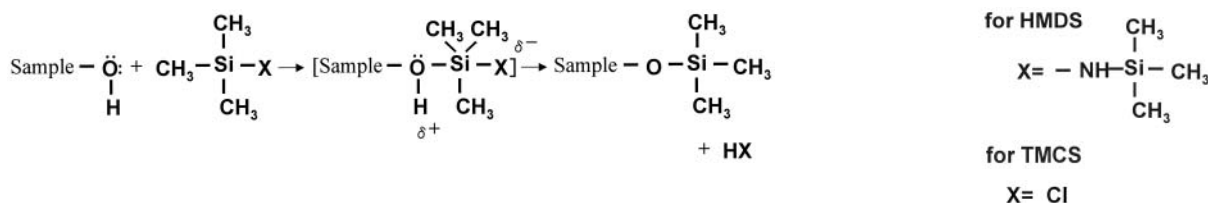
構造式



796-0268,0259,0269

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMS誘導体やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。活性水素原子を有するカラム固定相(例えば、ポリエチレングリコール相)では、反応が起こってしまうため、HMDS+TMCS+pyridine誘導体を分析しないこと。TMS誘導体の分離に最も有用なカラム固定相はシリコン(無極性カラム)である。シリコンは不活性さと安定性を備えている上に、これらの誘導体に対して優れた分離特性を発揮する。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素(飽和炭化水素)はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、



Adapted from Knapp (2)

796-0130

Sなどの原子を含む炭素水素を分離するのに適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物を分離するのに有用である。

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は試薬と反応生成物の優れた溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

**HMDS+TMCSの組合せは、沈殿物、アンモニウムクロライドを生じさせる。この塩は通常、誘導体化物のクロマトグラフィーに影響を与えない。しかし、Tallentら(3)は、エポキシ環含有の異常成分を生じさせる場合があることを発見した。その場合、静置、または遠心して塩を除去することもできる。Tallentらは、シリル化合物をヘキサンに溶解し、水で洗浄し塩を除去した。アンモニウムクロライドの生成は、トリフルオロ酢酸をHMDS(あるいはBSAを使用した場合)の触媒として使用することによって、避けることができる。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー(GC)分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル(TMS)に置換される。一般に、シリル化誘導体化物は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的により安定している。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤(シリル基供与体)のケイ素原子上における二分子求核置換反応(S_N2)である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度(電子対供与性)が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π(p-d)結合が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

毒性-危険性-保存性-安定性

HMDS+TMCS+pyridine混合試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンブレに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには開封していない製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS化試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスペルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び

保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket Handbook of Derivatives for Chromatography (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp Handbook of Analytical Derivatization Reactions John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. W.H. Tallent and R. Kleiman, J. Lipid Res., 9: 146 (1968).

参考資料

- E.B. Cahoon and D.V. Lynch Analysis of Glucocerebroside of Rye Dept. Agronomy, Cornell Univ., Ithaca, N.Y. 14853.
P. Englmaier Identification and Quantitative Estimation of Plant Cyclitols and Polyols by Gas Chromatography Fresenius' Z. Anal. Chem., 324 (3-4): 338-339 (1986).
F. Saura-Calixto, J. Canellas, A. Garcia-Raso Gas Chromatographic Analysis of Sugars and Sugar Alcohols in the Mesocarp, Endocarp and Kernel of Almond Fruit J. Agric. Food Chem., 32 (5): 1018-1020 (1984).
S. Tisza, P. Sass, I. Molnar-Peri Optimization of the Simultaneous Determination of Acids and Sugars as their Trimethylsilyl(oxime) Derivatives by Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Determination of the Composition of Six Apple Varieties J.Chromatogr. A, 676 (2): 461-468 (1994).
A.E. Pierce Silylation of Organic Compounds Pierce Chemical Co., Rockford, IL.

製品情報

商品名	型番
HMDS+TMCS+pyridine, 3:1:9(Sylon HTP)	
20 ampuls x 1mL	33038
25mL	33039
Microrreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

- Handbook of Analytical Derivatization Reactions
D.R. Knapp 23561

TMCS試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496028)

TMCS (trimethylchlorosilane, トリメチルクロロシラン) 試薬は、通常シリル化反応の触媒として使用され、単独で使用されることはあまりない。アルコール、アルカロイド、アミン、生体アミン、カルボン酸、フェノール及びステロイドの誘導体化における反応性を高めるため、他のシリル化試薬と混合される (例えば、HMDS/TMCS、BSTFA/TMCS、BSA/TMCS)。アヘン剤、PPC(PCP, pentachlorophenol代謝物)、THC(tetrahydrocannabinols) 代謝物のシリル化にはBSTFA/TMCSの混合試薬が好適である。

特徴/有用性

TMCSは、他のシリル化試薬の反応性を高める。BSTFA単独では完全に誘導体化できないアミドや第二級アミン、立体障害のある水酸基もBSTFAに1~20%のTMCSを添加することによって誘導体化することができる。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実試料に容易に応用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。TMCS試薬は湿気に対して極めてに敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を測り取る。状況によっては試料を溶媒*に溶解し使用する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤+TMCS (例えば、BSTFA/TMCS, 99:1) を加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒*を加えて使用してもよい。ほとんどの反応では、シリル化剤 (BSTFA/TMCS, 99:1) /目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1にして過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。大抵の場合、シリル化を達成するには1%のTMCS量 (99% BSTFA) で十分である。この混合物を厳しい条件下で使用しても誘導体化が完全に進行しない場合には、最終濃度が30%程度になるまで、TMCSを追加する。
- シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク (GC分析) が上昇しなくなることをもって確認する。誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

反応手順

1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量 (モル数で2倍以上) の反応試薬の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 放置 (室温) 必要に応じて加温

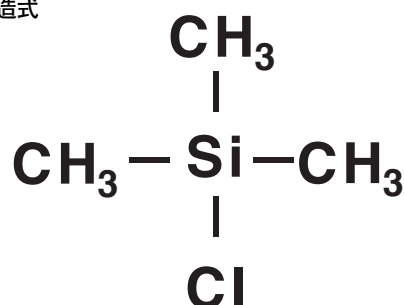
誘導体化された試料

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラ

特性

BSA

構造式



CAS Number:75-77-4

分子式:CISi(CH₃)₃

式量: 108.66

沸点bp: 57°C

引火温度: -18°F (-27°C)

比重d: 0.856

屈折率n_D: 1.3870 at 20°C

性状:刺激臭のある無色透明液体、湿度に影響されやすい

796-0259

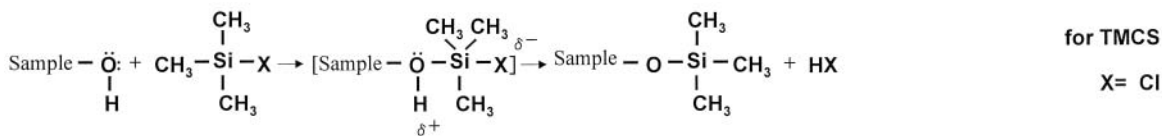
ス製にするか、または、直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなる。

TMS誘導体やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。活性水素原子を有するカラム固定相 (例えば、ポリエチレングリコール相) では、反応が起こってしまうため、TMS誘導体を分析しないこと。TMS誘導体に対して最も有用なカラム固定相はシリコンである。シリコンは不活性さと安定性を備えている上に、これらの誘導体に対して優れた分離特性を発揮する。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素(飽和炭化水素)はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子を含む炭化水素を分離するのに適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、すなわちSP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物を分離するのに有用である。

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は優れた反応溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ピリジン、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、テトラヒドロフラン (THF) 及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物



Adapted from Knapp (2)

796-0130

の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル (TMS) に置換される。一般に、シリル化誘導体は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的により安定している。シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤（シリル基供与体）のケイ素原子上における二分子求核置換反応 (S_N2) である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度（電子対供与性）が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π (p-d) が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基 (Y) の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

比較的弱いシリル基供与体であるTMCSをBSTFA等に添加すると、より強力な供与体であるBSTFA等の強度を高める。TMCSの反応副産物はHClである。

毒性-危険性-保存性-安定性

TMCS試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気のよい場所で、遮光性の茶色の瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気のよい場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスペルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を入れておくこと。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.

参考資料

K. Grob, et al., Recognition of *Adulterated Oils by Direct Analysis of the Minor Components* *Fett-wiss.-Technol.*, 96 (8), 286-290 (1994).
W.G. Taylor, et al., *Rapid Identification of 4-hydroxy-2-alkylquino-*

lines Produced by Pseudomonas aeruginosa, Using Gas Chromatography *J. Chromatogr. B, Biomed. Appl.*, 664 (2), 458-462 (1995).

J. M. Bennett, et al., *Tiglylglycine Excreted in Urine in Disorders of Isoleucine Metabolism and the Respiratory Chain Measured by Stable Isotope Dilution GC-MS* *Clin. Chem.*, 40 (10), 1879-1883 (1994).

C. Cocito and C. Delfino *Simultaneous Determination By GC of Free and Combined Fatty Acids and Sterols in Grape Musts and Yeasts as Silanized Compounds* *Food-Chem.*, 50 (3), 297-305 (1994).

D.A. Black, et al., *Analysis of Urinary Benzodiazepines, Using Solid-Phase Extraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry J.* *Anal. Toxicol.*, 18 (4), 185-188 (1994).

M.J. Bennett, et al., *Population Screening for Medium-chain Acyl-CoA Dehydrogenase Deficiency: Analysis of Medium-chain Fatty Acids and Acylglycines in Blood Spots* *Ann. Clin. Biochem.*, 31 (1), 72-77 (1994).

製品情報

商品名	型番
TMCS, 100mL	33014
BSTFA+TMCS, 99:1(Sylon BFT)	
144 ampuls x 0.1mL	33154-U
20 ampuls x 1mL	33148
25mL	33155-U
50mL	33149-U
BSA+TMCS, 5:1(Sylon BT)	
20 ampuls x 1mL	33018
25mL	33019-U
BSA+TMCS+TMSI, 3:2:3(Sylon BTZ)	
144 ampuls x 0.1mL	33151
20 ampuls x 1mL	33030
25mL	33031-U
HMDS+TMCS, 3:1(Sylon HT)	
20 ampuls x 1mL	33046
HMDS+TMCS+Pyridine, 3:1:9(Sylon HTP)	
20 ampuls x 1mL	33038
25mL	33039
Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299
Books	
<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> D.R. Knapp	23561

TMSI試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (496029)

TMSI(N-trimethylsilylimidazole、N-トリメチルシリルイミダゾール、略号として、TMSIMも使用される)は、水酸基に対して最も強力なシリル化試薬である。TMSIは、立体障害のあるなしにかかわらず、水酸基、カルボキシル基とすばやく反応する。湿潤した糖、ステロイド中の立体障害のある水酸基、フッ素含有アシル化試薬と結合した水酸基、アミノ酸との反応に有用である。TMSIは、通常触媒なしで使用される。しかし、ある場合においては、触媒の添加により反応速度を上昇させることができる。例えば、TMCSはステロイド類、pyridine塩酸塩はフェノール類、o-methylhydroxylamine塩酸塩は立体障害のある水酸基、ピペラジンはメチルエステル化されたプロシタグランディンE、酢酸カリウムはecdysteroneに対してシリル化反応速度を上昇させる。

特徴/有用性

アルコール、ホルモン類、脂肪酸、有機酸、フェノール類、プロスタグランディン類、ステロイド類、スルホン酸、チオール類の誘導体化に有用である。水酸基とアミンの両方を含む化合物の誘導体化に有用である。なぜなら脂肪族アミン、塩基性アミンやアミドとTMSIは反応しない。微量の水分存在下で糖のシリル化が可能である。TMSI誘導体は熱的に安定であるが、誘導体化前の物質より加水分解されやすい。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。TMSI試薬は湿気に対して極めてに敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

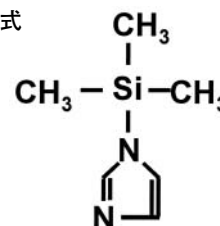
- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤(TMSI)を過剰(モル数で2倍以上)に加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えて使用してもよい*。ほとんどの反応では、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1以上の、過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。TMSI単独では、すべて試料を誘導体化することはできない。ある程度の立体障害があったり、反応速度が遅い化合物に対しては、ピリジンが有効な溶媒である。
- シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が上昇しなくなることをもって確認する。

誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。多くの化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分の加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。

特性

TMSI

構造式



CAS Number: 18156-74-6

分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}=\text{NCH}=\text{CH}$

式量: 140.26

沸点bp: 93-94°C/14mmHg

引火温度: 42°F (5°C)

比重d: 0.956

屈折率 n_D : 1.4750 at 20°C

性状: 無色-淡黄色の透明液体、湿度に影響を受けやすい

796-0260

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

反応手順

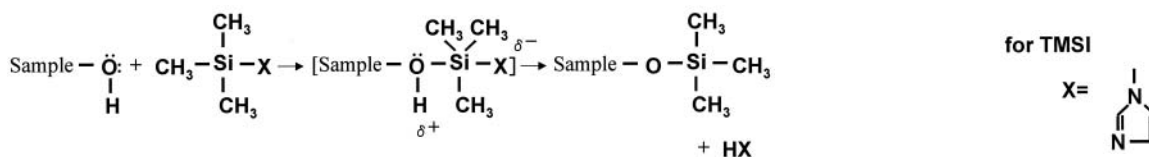
1~10mgの試料 (5mLの反応容器)

- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量(モル数で2倍以上)のシリル化剤の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 放置(室温)必要に応じて加温

誘導体化された試料

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMSI誘導体やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。活性水素原子を有するカラム固定相(例えば、ポリエチレングリコール相)では、反応が起こってしまうため、TMSI誘導体を分析しないこと。TMSI誘導体に対して最も有用なカラム固定相はシリコンである。シリコンは不活性さと安定性を備えている上に、これらの誘導体に対して優れた分離特性を発揮する。無極性シリコン相にはEquity-1, Equity-5, SPB-1, SPB-5などがある。直鎖炭化水素(飽和炭化水素)はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701, SPB-1701やSP-2250などは、Br, Cl, F, N, O, P, Sなどの原子を含む炭化水素を分離するのに適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン



Adapted from Knapp (2).

796-0130

相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物を分離するのに有用である。

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は試薬と反応生成物の優れた溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー(GC)分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル(TMS)に置換される。一般に、シリル化誘導体は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的により安定している。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤(シリル基供与体)のケイ素原子上における二分子求核置換反応(S_N2)である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度(電子対供与性)が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π(p-d)が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール>フェノール>カルボン酸>アミン>アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール>第二級アルコール>第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン>第二級アミンの順で反応性が減ずる。

毒性-危険性-保存性-安定性

TMSI試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには開封していない製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS化試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket Handbook of Derivatives for Chromatography (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp Handbook of Analytical Derivatization Reactions John Wiley & Sons, New York, 1979.

参考資料

- A.E. Pierce Silylation of Organic Compounds Pierce Chemical Co. (1979).
 J. Drozd Chemical Derivatization in Gas Chromatography Elsevier (1981).
 R. Piekos, et. al., J. Chromatogr. 116: 315 (1976).
 Y. Maruyama and A.E. Takemori, Biochem. Pharmacol. 20: 1833 (1971).
 O.A. Mamer and B.F. Gibbs, Clin. Chem. 19: 1006 (1973).
 T. Aoyama and T. Yashiro, J. Chromatogr. 265: 57 (1983).
 K.E. Rasmussen, J. Chromatogr., 120: 491 (1976).
 M. Osman, J. Chromatogr., 186: 273 (1979).
 E.M. Chambaz and E.C. Horning, Anal. Biochem., 30: 7 (1969).
 T.V. Pokushalova, et al., Zh. Anal. Khim., 41: 721 (1986).
 C.E. Kientz and A. Verweij, J. Chromatogr., 355: 229 (1986).
 A.F. Rizzo, et al., J. Chromatogr., 368: 381 (1986).
 J.P. Thenot and E.C. Horning, Anal. Lett., 5: 21 (1972).
 A.B. Benkő and V. Mann, Anal. Lett., 13: 735 (1980).
 K. Uobe, J. Chromatogr., 214: 177 (1981).
 N. Sakauchi and E.C. Horning, Anal. Lett., 4: 41 (1971).
 M. Donike, Chromatographia, 9: 440 (1976).
 E. Martinez and E. Gelpi, J. Chromatogr., 167: 77 (1978).
 R.S. Glass, J. Organomet. Chem., 61: 83 (1973).
 K.R. Williams and R.A. Anderson, Anal. Chim. Acta, 275: 163 (1993).

製品情報

商品名	型番
TMSI	
25mL	33068-U
Microrreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299
Books	
Handbook of Analytical Derivatization Reactions	
D.R. Knapp	23561

TMSI試薬+Pyridine(Sylon TP) 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (496030)

TMSI(N-trimethylsilylimidazole、N-トリメチルシリリイミダゾール)は、水酸基に対しては最も強いシリル化試薬である。立体障害のあるなしにかかわらず、水酸基やカルボキシル基とすばやく円滑に反応する。例えば、湿潤した糖、立体障害のあるステロイド中の水酸基、フッ素含有アシル化試薬が連結された水酸基、アミノ酸などである。中程度の立体障害を持つ化合物や反応速度の遅い化合物に対して、ピリジンは有機クロロシランの反応生成物である塩酸の受容体として働き、TMSIの好適な溶媒である。

特徴/有用性

TMSIは、アルコール、ホルモン、脂肪酸、有機酸、フェノール類、プロスタグランジン、ステロイド、スルホン酸、チオール類に有効なシリル化剤である。少量の水を含有する糖を誘導体化することができる。また水酸基、アミンが共存する水酸基の誘導体化に有用である。なぜなら、TMSIは、アミンやアミドと反応しない。

TMS誘導体化物は熱的には安定であるが、誘導体化前の化合物より加水分解を受けやすい

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。TMSI+pyridine混合試薬は湿気に対して極めてに敏感であるため、乾燥雰囲気で行う必要がある。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、1~10mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒を添加する。
- シリル化剤(TMSI+pyridine, 1:4)を過剰(モル数で2倍以上)に加える。この試薬はそのまま使用してもよいし、溶媒を加えて使用してもよい*。ほとんどの反応において、シリル化剤/目的化合物中の活性水素のモル比を、少なくとも2:1にして、過剰量のシリル化剤を使用することが望ましい。
- シリル化が完了するまでこの混合物を静置する。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が上昇しなくなることをもって確認する。

誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。通常化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合には加温する必要がある。例えば、ある化合物の場合には70°Cで20~30分の加熱が必要である。極端なケースでは、16時間も加熱しなければならない場合がある。

誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

反応手順

1~10mgの試料(5mLの反応容器)

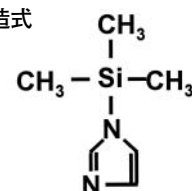
- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
- ▼ 過剰量(モル数で2倍以上)のシリル化剤の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 静置(室温)必要に応じて加温(通常は室温、数分で反応完了)

誘導体化された試料

特性

TMSI

構造式



CAS Number: 18156-74-6

分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}=\text{NCH}=\text{CH}$

式量: 140.26

沸点bp: 93-94°C/14mmHg

引火温度: 42°F (5°C)

比重d: 0.956

屈折率 n_D : 1.4750 at 20°C

性状: 無色-淡黄色の透明液体、湿度に影響を受けやすい

Pyridine

構造式



CAS Number: 110-86-1

分子式: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

式量: 79.10

沸点bp: 115-117°C

引火温度: 68°F (20°C)

比重d: 0.978

屈折率 n_D : 1.5100 at 20°C

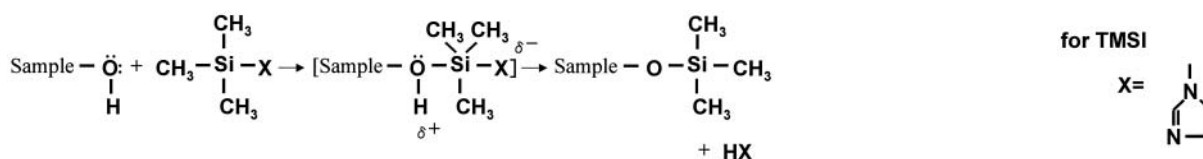
性状: 独特な臭気のある無色透明液体

796-0260,0269

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TMS誘導体やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。活性水素原子を有するカラム固定相(例えば、ポリエチレングリコール相)では、反応が起こってしまうため、TMSI+pyridine誘導体を分析しないこと。TMS誘導体に対して最も有用なカラム固定相はシリコンである。シリコンは不活性さと安定性を備えている上に、これらの誘導体に対して優れた分離特性を発揮する。無極性シリコン相にはEquity-1, Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖飽和炭化水素はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子を含む炭化水素を分離するのに適している。さらに極性の高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物を分離するのに有用である。

*ヘキサン、エーテル、ベンゼン、トルエンなどの非極性有機溶媒は試薬と反応生成物の優れた溶媒である。なぜなら、これらの溶媒は反応に関与しない。また一方ピリジン、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、テトラヒドロフラン(THF)及びアセトニトリルなどの極性溶媒も多用される。理由は、反応を促進するからである。特にピリジンは、有機クロロシランを含むシリル化反応においてHCl受容体として作用することができるので有用な溶媒である。



Adapted from Knapp (2)

796-0130

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル (TMS) に置換される。一般に、シリル化誘導体は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的により安定している。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する -OH、-COOH、=NH、-NH₂ 及び -SH 基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤 (シリル基供与体) のケイ素原子上における二分子求核置換反応 (S_N2) である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度 (電子対供与性) が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位 π (p-d) が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール > フェノール > カルボン酸 > アミン > アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール > 第二級アルコール > 第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン > 第二級アミンの順で反応性が減ずる。

毒性-危険性-保存性-安定性

TMSI+pyridine混合試薬は引火性と感湿性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気のよい場所で、遮光性の茶褐色瓶又は琥珀色のアンプルに入れ室温で、保存する。使用時は、火気厳禁で、換気のよい場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには開封していない製品の推奨保存条件が表示してある。湿気はTMS化試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket Handbook of Derivatives for Chromatography (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp Handbook of Analytical Derivatization Reactions John Wiley & Sons, New York, 1979.

製品情報

商品名	型番
TMSI+Pyridine, 1:4(Sylon TP)	
20 ampuls x 1mL	33159-U
25mL	33156-U
Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299
Books	
Handbook of Analytical Derivatization Reactions D.R. Knapp	23561

Rejuv-8™ 試薬 製品仕様書

トリメチルシリル化剤 (T496066)

Rejuv-8は、HMDS(hexamethyldisilazane)、BSA(N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide)、及びTMSI(trimethylsilylimidazole)の混合物で、バックドGCカラム(分離効率や選択性を改善)の吸着サイトのブロッキング剤として、または古いカラムの再コンディショニング用として、特に有効な、高反応性トリメチルシリル化剤である。

特徴/有用性

クロロシラン系シリル化剤は含まれていない。ピークテーリングや試料ロスに影響する活性サイトを最少にする。

一般的な作業手順

1. バックドGCカラムを検出器から外す。
2. 推奨されたカラムコンディショニング条件にしたがって、注入口温度、オープン温度、キャリアガスの流量を設定する。
3. 25uL のRejuv-8試薬を約30分間隔で連続4回注入する。最終注入後、注入液を流出させるため、3時間以上フローさせたままにする。
4. キャリアガスをカラムに通した状態のまま、注入口とオープンを冷却する(温度設定を解除)。
5. 室温に下がった後、キャリアガスの流れを止めカラム圧を下げる。
6. 新しいセプタムを取り付け、カラムと検出器との接続を元通りに戻す。

反応手順

バックドGCカラム

- ▼ (検出器から外す)
- ▼ 注入口温度、オープン温度、キャリアガスの流量を設定
- ▼ 25uL のRejuv-8試薬を約30分間隔で連続4回注入
- ▼ 注入口とオープンを冷却
- ▼ 室温に下がった後、キャリアガスの流れを止める
- ▼ 新しいセプタムを取り付け、カラムを検出器と接続する

処理済バックドGCカラム

毒性-危険性-保存性-安定性

Rejuv-8は、引火性があり湿気に敏感な液体で、眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。この試薬を取り扱う場合には保護眼鏡と手袋を着用すること。火気から離し、乾燥した、通気性のよい場所に室温で保存する。使用時は、火気厳禁で、換気のよい場所で作業する。詳細についてはMSDSを参照。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封された試薬を再使用する前、変性しているか否かを確認すること。

特性

HMDS

CAS Number: 999-97-3

分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}(\text{CH}_3)_3$

式量: 161.40

沸点bp: 125°C

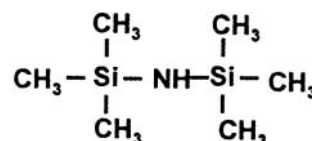
引火温度: 48°F (8°C)

比重d: 0.765

屈折率 n_D : 1.4079 at 20°C

性状: 特有な臭気を持つ無色透明液体、湿度に影響を受けやすい

構造式



BSA

CAS Number: 10416-59-8

分子式: $\text{CH}_3\text{C} [= \text{NSi}(\text{CH}_3)_3] \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$

式量: 203.43

沸点bp: 71-73°C/35mmHg

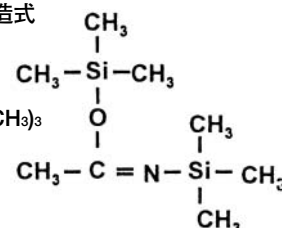
引火温度: 53°F (11°C)

比重d: 0.823

屈折率 n_D : 1.4170 at 20°C

性状: 無色透明液体、湿度の影響を受けやすい

構造式



TMSI

CAS Number: 18156-74-6

分子式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCH}=\text{NCH}=\text{CH}$

式量: 140.26

沸点bp: 93-94°C/14mmHg

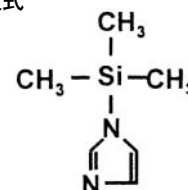
引火温度: 42°F (5°C)

比重d: 0.956

屈折率 n_D : 1.4750 at 20°C

性状: 無色-淡黄色の透明液体、湿度に影響を受けやすい

構造式



796-0258,0259

製品情報

商品名

型番

Rejuv-8

25mL

33059-U

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL:03-5796-7350 FAX:03-5796-7355

N-t-ブチルジメチルシリルイミダゾール(TBDMSIM)試薬 製品仕様書

t-ブチルジメチルシリル化剤 (T496065)

N-t-ブチルジメチルシリルイミダゾール (TBDMSIM) は、ブチルジメチルクロロシラン (TBDMCS) とイミダゾール (1:2) との反応で形成される。TBDMSIMは広く一般に使用されているものではないが、形成されるt-ブチルジメチルシリル (TBDMS) 誘導体は、熱的安定性が高く、不活性を向上させる。弱いシリル化試薬である TBDMSIMは、ヒドロキシル基と反応するが、チオール、第一級アミン、第二級アミン、わずかでも立体障害のあるヒドロキシル基のシリル化には効果的ではない。TBDMSIMは、アルコールを TBDMS エーテルに変換する点では、ブチルジメチルクロロシランよりも効果的である。TBDMSIMは、ピリジンまたはジメチルホルムアミドを溶媒として使用するのが一般的である。イミダゾールを酸のスカベンジャーとして使用すると、カルボン酸の定量的シリル化が妨げられることがある。またジメチルホルムアミドを溶媒として用いると、ある種の誘導体 (例えば、ステロイド系化合物) の溶解度が低いことによって、さらに問題が発生する。形成される析出物は誘導体化後に別な溶媒 (例えば、ジクロロメタン) を添加することにより再溶解することができる。また、ジメチルホルムアミドの代わりにピリジンを利用する方法もある。TBDMSIMにTBDMCSを加えるとその反応性が著しく高まる。

特徴/有用性

t-ブチルジメチルシリル (TBDMS) 誘導体は、加水分解に対する安定性がトリメチルシリル (TMS) 誘導体よりも高い (t-ブチルジメチルシリル基はTMS基よりもかさ高い)。TBDMS化エノール型が安定なため、TBDMS化ケトン型を、水溶液から単離する場合に都合がよい。

塩酸を生じない。

質量分析法に有利である (高質量イオンを出す傾向)。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

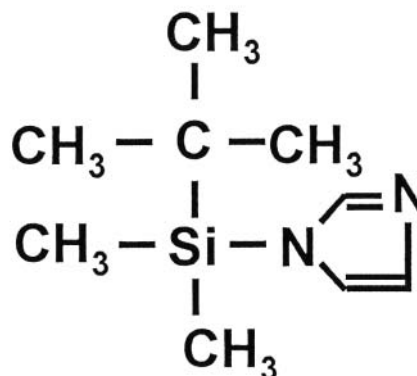
1. サンプルを1~10mg秤量し、1mL入りの反応容器に入れる。シリル化試薬を過剰に加える。
2. この混合物をシリル化が完了するまで静置する。極端なケースでは化合物を加熱する必要性が生じることもある。

誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク (GC分析) が上昇しなくなることをもって確認する。

誘導体化に要する時間は化合物によって異なる。通常の化合物は試薬溶媒に溶解するや否や完全に反応する。溶解度の低い化合物の場合、また、反応を促進するために加温する必要がある。(例えば50-70°Cで5~30分)

特性

構造式



CAS Number:54925-64-3

分子式:C(CH₃)₃-Si(CH₃)₂-NCH=NCH=CH

式量: 182.34

沸点bp: 53°C/0.2mmHg

引火温度: 211°F (99°C)

比重: 0.939

屈折率_D: 1.480 at 20°C

性状: 淡黄色透明液体。湿度に影響されやすい

796-0341

反応手順

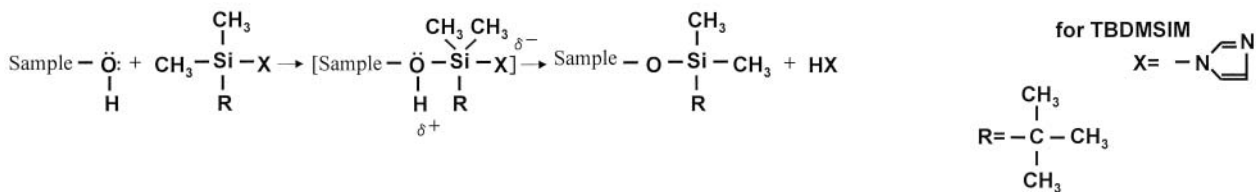
1~10mgの試料 (1mLの反応容器)

- ▼ 過剰量 (モル数で2倍以上) のシリル化剤(TBDMSIM)の添加
- ▼ ボルテックスミキサーにより混合
- ▼ 静置 (室温、数分間) 必要に応じて加温 (例えば50-70°Cで5~30分)

誘導体化された試料

シリル化試薬を用いた場合には、GCの注入口のライナーをガラス製にするか、または直接カラム注入を行うこと。ステンレス製の注入口を用いた場合、再現性が低くなり、良好な結果が得られない。

TBDMS誘導体化物やシリル化剤は、活性水素原子に対して感受性が高く、この水素原子と反応する。従って活性水素原子を有するカラム固定相 (例えば、ポリエチレングリコール相) では、TBDMS誘導体物を分析しないこと。TBDMS誘導体化物の分析に最も適するカラム固定相はシリコンである。シリコンは誘導体化物に対して、不活性でしかも安定であるため、これらの誘導体化物の分離に優れている。無極性シリコン相にはEquity-1、Equity-5、SPB-1、SPB-5などがある。直鎖炭化水素(飽和炭化水素)はこれらのカラム固定相によって分離される。より極性の高いEquity-1701、SPB-1701やSP-2250などは、Br、Cl、F、N、O、P、Sなどの原子又は、それらの原子を含む原子団を含む炭化水素の分離に適している。さらに極性の



Adapted from Knapp(2).

796-0130,0131

高いシアノプロピルフェニルシロキサン相、SP-2330は、脂肪酸メチルエステルや芳香族化合物の分離に有用である。

触媒

1%TBDMCSの存在はTBDMSIMの反応性を著しく高める。

TBDMSIMによりヒドロキシステロイドをシリル化する場合、臭化水素酸ピリジニウム (pyridinium hydrobromide) またはO-メチルヒドロキシラミン塩酸塩 (O-methylhydroxylamine hydrochloride) を使用する。

トルエン中の酢酸カリウムは、TBDMS化誘導体を定量的に生成させる。一方、100℃におけるヘキサン中のギ酸ナトリウムは、酢酸カリウム/トルエンの場合より、副生成物の形成は少ない。

ジヒドロキシエイコサテトラエノイック酸 (dihydroxyeicosate-traenoic acid)をシリル化するには、TBDMSIM+MTBSTFA (N-t-ブチルジメチルシリル-N-メチルトリフルオロアセトアミド) + TBDMCS (触媒量) + アセトニトリル) 5 : 50 : 0.5 : 100) が使用される。

反応機構 (文献1, 2)

シリル化法は、ガスクロマトグラフィー (GC) 分析において最も広く利用されている誘導体化法である。シリル化は、標的化合物の活性水素がアルキルシリル基に、多くの場合トリメチルシリル (TMS)に置換される。一般に、シリル化誘導体は、誘導体化前の化合物よりも揮発性が高く、極性が低く、熱的に安定している。

シリル化誘導体は、標的化合物が有する-OH、-COOH、=NH、-NH₂及び-SH基中の活性水素の置換によって形成される。トリアルキルシリル誘導体生成の一般的反応スキームを図に示す。

この反応は、シリル化剤 (シリル基供与体) のケイ素原子上における二分子求核置換反応 (S_N2) である。X基を脱離させるシリル化剤は、塩基度 (電子対供与性) が低く、遷移状態で負電荷を安定させる能力を有し、X基とケイ素原子との間に逆配位π (p-d)が全くあるいは殆どないものでなくてはならない。

理想的なシリル化剤は、反応中、遷移状態から容易にX基が失われるが、その一方でアルキルシリル基と組み合わせることによって、十分な化学的安定性が得られ、長期保存できるものでなくてはならない。遷移状態の形成は可逆的であるので、X基の塩基度が置換される基の塩基度より大きい場合、誘導体化反応は進行する。シリル化剤と種々の官能基との反応性は以下のように順位づけられる。

アルコール > フェノール > カルボン酸 > アミン > アミド

また立体障害の影響を受けるため、例えばアルコールでは、第一級アルコール > 第二級アルコール > 第三級アルコールの順で、またアミンの場合は第一級アミン > 第二級アミンの順で反応性が減ずる。

毒性-危険性-保存性-安定性

TBDMSIM試薬は引火性で腐食性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場

所で、室温保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979

参考資料

- K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.
E.J. Corey and T.A. Vendateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.*, 94: 6190 (1972).
C. Norsten-Hoog and T. Cronholm, *Anal. Biochem.*, 189: 131-137 (1990).
K. Satouchi and K. Saito, *Bio Med.-Mass Spectrom.*, 6: 396-402 (1979).

製品情報

商品名	型番
N-t-Butyldimethylsilylimidazole 10 x 1mL	33092-U
Micoreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

- Handbook of Analytical Derivatization Reactions*
D.R. Knapp 23561

3.アルキル エステル化 試薬

10 % (w/w) BCl₃-2-クロロエタノール試薬 製品仕様書

エステル化剤 (T496122)

ジアゾメタン (diazomethane) と他のジアゾアルカン類 (diazoalkanes) は、エステル化剤として人気が高かったが、爆発性と発ガン性を有するため、使用機会が減じた。現在はエステル化剤として三塩化ホウ素 (boron trichloride) と三フッ化ホウ素 (boron trifluoride) の使用が一般的である。極めて温和な条件下で、2-クロロエタノール (2-chloroethanol)、メタノール、またはブタノール中の三ハロゲン化ホウ素 (boron trihalide) を含む試薬は、立体障害があっても、また構造的に不安定な要因があっても変化させずに、脂肪族または芳香族カルボン酸と容易にエステルを形成する。多くの場合、反応は殆ど瞬間的に進行し、またそうでない場合も、数分間の還流で反応は達成する*。

10% (w/w) BCl₃-2-クロロエタノール (2-クロロエタノール中に10%の三塩化ホウ素) は、特にフェノキシ型の酸 (例えば、酸性除草剤) のエステル化、またECD (electron capture detection、電子捕獲検出) 用の分析対象物のエステル化に有用である。試薬と試料を封管した容器に入れ、短時間加熱すると、分析対象物は触媒存在下 (ルイス酸、BCl₃) で無水アルコール (2-クロロエタノール) と結合する。この反応は分析対象物とアルコール分子が結合し、水が脱離する。これらの誘導体化物はすばやく且つ容易にエステル化反応混合物から定量的に回収され、GCによって分析される。

2-クロロエタノールでのエステル化はECD検出を容易にする。なぜならECDはハロゲン原子を非常に高感度に検出する。また程度は落ちるがニトロ基やカルボニル基にも応答する。分子内において、これらの官能基の数が増えると、ECDの検出感度は向上するが、分析対象物の保持時間も長くなる。

アプリケーション/有用性

ECD検出器用に化合物をエステル化/ハロゲン化するために使用される。フェノキシ酸 (酸性除草剤) の調製 (エステル化) に使用される。サンプルの揮発性を抑えるのに使用される。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。エステル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、1~5mgの試料 (酸) を測りとる。状況に応じて試料を非極性有機溶媒 (例えば、ヘキサン、エーテル、トルエン) に溶解させる。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾燥させて、そのまま使用するか、または適切な有機溶媒を添加する。
- 本エステル化剤を1mLを添加する。この時、水のスカベンジャー (例えば、2,2-dimethoxypropane) を添加してもよい (水は反応を妨害し、収量を低下させる)。
- 5~10分間90°Cで加熱する。冷却後、1mLの水、次に1mLのヘキサンを加える。ヘキサンの代わりに他の非極性溶媒の使用も可能である。
- 反応混合物の入っている容器をボルテックスミキサー等で攪拌する。この作業はエステル化合物を非極性溶媒側に抽出するために重要である。
- 有機層 (上層) を注意深く取り出し、その有機溶媒中に無水硫酸ナトリウムを加え、乾燥させる。GC-ECD分析用に適当な濃度 (量)、すなわちハロゲン化有機化合物の場合には0.05~1pg、

特性

Boron Trichloride

CAS Number: 10294-34-5

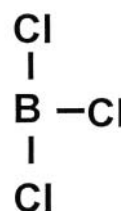
分子式: BCl₃

式量: 117.19

沸点bp: 12.5°C

性状: 無色な気体

構造式



2-Chloroethanol

CAS Number: 107-07-3

分子式: ClCH₂CH₂OH

式量: 80.51

沸点bp: 129°C

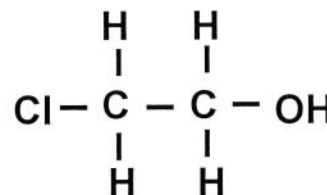
引火温度: 140°F (60°C)

比重d: 1.201

屈折率n_D: 1.4410 at 20°C

性状: 無色透明な液体

構造式



296-0600,0601

塩素化溶媒や農薬の場合には、50ppt~1ppmに、希釈することが必要になる場合がある。

- 誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク (GC分析) が上昇しなくなることをもって確認する。誘導体化に要する時間は、誘導体化対象化合物によって大きく異なる。誘導体化反応が完全でない場合には、試薬を追加するか (酸又はエステルに対して過剰な2-クロロエタノールが必要になる) 又は反応温度/時間を見直す。

反応手順

1~5mgの試料 (5mLの反応容器使用)

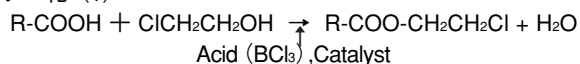
- ▼ (乾燥)
- ▼ 必要に応じて溶媒の添加 (例えば、ヘキサン、エーテル、トルエン)
- ▼ エステル化剤 1mL (10%(w/w)BCl₃-2-クロロエタノール) を添加
- ▼ (2,2-dimethoxypropane (水スカベンジャー) を添加してもよい)
- ▼ 5~10分間90°Cで加熱
- ▼ 冷却後、1mLの水、次に1mLのヘキサンを添加
- ▼ 攪拌
- ▼ 有機層を抽出し、無水硫酸ナトリウムを添加し乾燥。

誘導体化された試料

*エステル化は揮発性触媒存在下で実施するのが一番良い。なぜなら触媒を、過剰に使用したアルコール分と一緒に除去することができる。代表的触媒としては、三塩化ホウ素と三フッ化ホウ素の他に、塩化水素（酸強度が強いことと、反応終了時に除去しやすいので重宝される）、硫酸（反応終了後、除去が容易ではなく、脱水反応、炭化効果及び酸化的副反応がある）、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、ベンゼン及びp-トルエンсульホン酸、塩化スルフルル、塩化チオニル、三塩化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸などがある。触媒は異性化や人工産物（不飽和酸またはシクロプロパン置換酸）の生成を避けるため入念に選択しなくてはならない。フッ素含有触媒に対してBCl₃の利点の1つは、酸無水物のアシル化においてフルオロ無水物を生成しないこと、またフェノールやフェノールのアルキルエーテルを、酸でアシル化する時に、HFを生成しないことである。触媒を用いない場合は、より反応性の強い酸無水物または塩化物によりエステル化反応が可能となる。

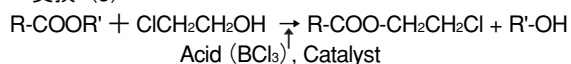
反応機構 (文献1,2,3)

エステル化 (1)



エステル化は、酸性触媒存在下、アルコール溶液中において、カルボン酸を加熱することによって行われる。触媒はCOOH基のカルボニル酸素原子上にプロトンを付加し、求核剤に対する反応性をより大きくする。求核剤であるアルコール分子 (ClCH₂CH₂OH) はプロトン化された酸と結合する。そして、水を脱離して、エステル化合物 (R-COO-CH₂CH₂Cl) を生成する。エステル化反応は可逆反応である。右へ反応を進めるには、また高い収量を得るには、水を除去しなくてはならない。この目的のために、生成した水を吸収除去する化学試薬を使用したり、また、反応を100℃以上で行うことが可能ならば、生成した水を留出除去することができる。2、2-ジメトキシプロパンは、水と反応させるために加えられる。反応後、アセトンとなる。他の水のスカベンジャーには無水硫酸やグラファイト・ビスルフェート (graphite bisulfate) がある。

エステル交換 (3)



エステル交換反応では、別のアルコール（ここでは2-クロロエタノール）によって、加水分解と類似したプロセスによりエステル交換が起こり、別のエステル体を形成する。

また、この反応は平衡反応であり、過剰のアルコール(ここでは2-クロロエタノール)を加えるか、反応生成物混合系から生成物の一部を除去することにより反応系が右に進行し、結果として収率を上げることができる。過剰のアルコールを添加したときエステル交換反応の収率は最大となる。エステル交換反応速度は反応温度にも影響を受ける。通常、この反応はアルコールの沸点付近で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

BCl₃-2-クロロエタノールは、眼、皮膚及び呼吸器官に対し刺激性がある。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後の試薬は密封した瓶又はアンブルに入れて保存する。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に変性しているか否かを確認すること。

通気性のよい場所で使用し、また発火源から離すこと。湿気があると反応が妨げられることがあるので、必要に応じて反応前に溶媒を乾燥させる。

この試薬の貯蔵期間は冷蔵した場合でも長期間は困難である。古かったり、または濃度が高すぎる溶液（アルコール分が蒸発したため）を使用すると、しばしば目的外の化合物を生成し、反応収率を大きく低下させる。

製品情報

商品名	型番
BCl ₃ -2-Chloroethanol, 10% w/w	
10 x 1mL	33056-U

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL (12個入)	33293
3mL (12個入)	33297
5mL (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> D.R. Knapp	23561
--	-------

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, fifth edition, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995).
4. K.J. Hyver *High Resolution Gas Chromatography* Hewlett Packard, 1989. References not available from Supelco.

参考資料

- N.P. Hill, A.E. McIntyre, R. Perry, J.N. Lester *Development of a Method for the Analysis of Chlorophenoxy-Herbicides in Waste Waters and Waste Water Sludges* Int. J. Environ. Anal. Chem., **15**: 107-130 (1983).
- I.O.O. Korhonen *Gas-Liquid Chromatographic Analyses. XLVI. Separation of C3 to C5 Branched-Chain, C3 to C6 Unsaturated and Ethyl and omega-Chloroethyl Esters of Benzoic, 4-Nitrobenzoic and 3,5 Dinitrobenzoic Acids on SE 30 and OV 351 Capillary Columns with Temperature-Programming* J. Chromatogr., **357**: 107-118 (1986).
- A. Horna, K. Komarek, J. Churacek, O. Dufka *Glass-Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry of Mixtures of Isomeric Halogenated Esters of Carboxylic Acids* J. Chromatogr., **290**: 45-55 (1984).
- D. L. Heikes and K.R. Griffitt *Mass-Spectrometric Identification and Gas-Liquid Chromatographic Determination of 2-Chloroethyl Esters of Fatty Acids in Spices and Foods* JAOAC, **62**: 768-791 (1979).

12% (w/w) BCl₃-メタノール試薬 製品仕様書

エステル化剤 (T496123)

ジアゾメタン (diazomethane) と他のジアゾアルカン類 (diazoalkanes) は、エステル化剤として人気が高かったが、爆発性と発ガン性を有するため、使用機会が減じた。現在はエステル化剤として三塩化ホウ素 (boron trichloride) と三フッ化ホウ素 (boron trifluoride) の使用が一般的である。極めて温和な条件下で、2-クロロエタノール (2-chloroethanol)、メタノール、またはブタノール中の三ハロゲン化ホウ素 (boron trihalide) を含む試薬は、立体障害があっても、また構造的に不安定な要因があっても変化させずに、脂肪族または芳香族カルボン酸と容易にエステルを形成する。多くの場合、反応は殆ど瞬間的に進行し、またそうでない場合も、数分間の還流で反応は達成する*。

12% (w/w) BCl₃-メタノール (メタノール中に12%の三塩化ホウ素) は、カルボン酸のメチルエステル化に有用である。試薬と試料を封管した容器に入れ、短時間加熱すると、分析対象物は触媒存在下 (ルイス酸、BCl₃) で無水アルコール (メタノール) と結合する。この反応は分析対象物とアルコール分子が結合し、水が脱離する。これらの誘導体はすばやく且つ容易に定量的にエステル化反応混合物から回収され、GCによって分析される。

アプリケーション/有用性

カルボン酸のエステル化とエステル交換反応に利用する。特にバクテリア脂質とシード油中のカルボン酸の誘導体化に有用である。簡便且つ高速で、定量的なエステル化/エステル交換反応を提供する。

副反応の少ないクリーンな反応で、副生成物は揮発性である。室温でBF₃-メタノールより安定性が高い (BCl₃はBF₃ほどの揮発性がない)。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に応用できる。エステル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

1. 5mLの反応容器に、1~25mgの試料 (酸) を測りとる。状況に応じて試料を非極性有機溶媒 (例えば、ヘキサン、エーテル、トルエン) に溶解する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な有機溶媒を添加する。
2. 本エステル化剤を2mLを添加する。この時、水のスカベンジャー (例えば、2,2-dimethoxypropane) を添加してもよい (水は反応を妨害し、収量を低下させる)。
3. 5~10分間60°Cで加熱する。冷却後、1mLの水、次に1mLのヘキサンを加える。
4. 反応混合物の入っている容器をボルテックスミキサー等で攪拌する。この作業はエステル化合物を非極性溶媒側に抽出するために重要である。
5. 有機層 (上層) を注意深く取り出し、その有機溶媒中に無水硫

特性

Boron Trichloride

CAS Number: 10294-34-5

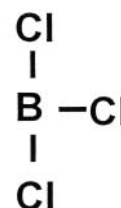
分子式: BCl₃

式量: 117.19

沸点bp: 12.5°C

性状: 無色の気体

構造式



Methanol

CAS Number: 67-56-1

分子式: CH₃ OH

式量: 32.04

沸点bp: 64.7°C

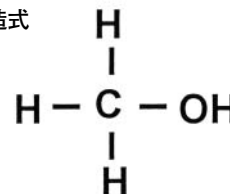
引火温度: 52°F (11°C)

比重d: 0.791

屈折率n_D: 1.3290 at 20°C

性状: 無色透明な液体

構造式



796-0600,0598

酸ナトリウム加え、乾燥させる。

6. 誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク (GC分析) が上昇しなくなることをもって確認する。誘導体化に要する時間は、誘導体化対象化合物によって大きく異なる。誘導体化反応が完全でない場合には、試薬を追加するか (酸又はエステルに対して過剰なメタノールが必要になる) 又は反応温度/時間を見直す。

反応手順

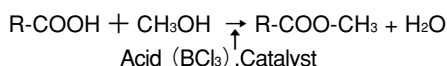
1~25mgの試料 (5mLの反応容器使用)

- ▼ (乾燥)
- ▼ 必要に応じて溶媒の添加 (例えば、ヘキサン、エーテル、トルエン)
- ▼ エステル化剤 2 mL (12% (w/w) BCl₃-メタノール) を添加
- ▼ (2,2-dimethoxypropane (水スカベンジャー) を添加してもよい)
- ▼ 5~10分間60°Cで加熱
- ▼ 冷却後、1 mLの水、次に1 mLのヘキサンを添加
- ▼ 攪拌
- ▼ 有機層を抽出し、無水硫酸ナトリウムを添加し乾燥。
誘導体化された試料

*エステル化は揮発性触媒存在下で実施するのが一番良い。なぜなら触媒を、過剰に使用したアルコール分と一緒に除去することができる。代表的触媒としては、三塩化ホウ素と三フッ化ホウ素の他に、塩化水素（酸強度が強いこと、反応終了時に除去しやすいので重宝される）、硫酸（反応終了後、除去が容易ではなく、脱水反応、炭化効果及び酸化的副反応がある）、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、ベンゼン及びp-トルエンスルホン酸、塩化スルフルル、塩化チオニル、三塩化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸などがある。触媒は異性化や人工産物（不飽和酸またはシクロプロパン置換酸）の生成を避けるため入念に選択しなくてはならない。フッ素含有触媒に対してBCl₃の利点の1つは、酸無水物のアシル化においてフルオロ無水物を生成しないこと、またフェノールやフェノールのアルキルエーテルを、酸でアシル化する時に、HFを生成しないことである。触媒を用いない場合は、より反応性の強い酸無水物または塩化物によりエステル化反応が可能となる。

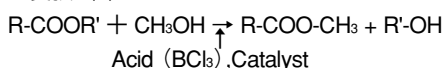
反応機構 (文献1,2,3)

エステル化 (1)



エステル化は、酸性触媒存在下、アルコール溶媒中において、カルボン酸を加熱することによって行われる。触媒はCOOH基のカルボニル酸素原子上にプロトンを付加し、求核剤に対する反応性をより大きくする。求核剤であるアルコール分子(CH₃OH)はプロトン化された酸と結合する。そして、水を脱離して、エステル化合物(R-COO-CH₃)を生成する。エステル化反応は可逆反応である。右へ反応を進めるには、また高い収量を得るには、水を除去しなくてはならない。この目的のために、生成した水を吸収除去する化学試薬を使用したり、また、反応を100℃以上で行うことが可能ならば、生成した水を留出除去することができる。2、2-ジメトキシプロパンは、水と反応させるために加えられる。反応後、アセトンとなる。他の水のスカベンジャーには無水硫酸やグラファイト・ビスルフェート(graphite bisulfate)がある。

エステル交換 (3)



エステル交換反応では、別のアルコール（ここではメタノール）によって、加水分解と類似したプロセスによりエステル交換が起こり、別のエステル体を形成する。

また、この反応は平衡反応であり、過剰の別のアルコール(ここではメタノール)を加えるか、反応生成物混合系から生成物の一部を除去することにより反応系が右に進行し、結果として収率を上げることができる。過剰のアルコールを添加したときエステル交換反応の収率は最大となる。エステル交換反応速度は反応温度にも影響を受ける。通常、この反応はアルコールの沸点付近で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

BCl₃-メタノールは、引火性で毒性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後の試薬は密封した瓶又はアンプルに入れて保存する。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に変性しているか否かを確認すること。

通気性のよい場所で使用し、また発火源から離すこと。湿気があると反応が妨げられることがあるので、必要に応じて、反応前に溶媒を乾燥させる。

この試薬の貯蔵期間は冷蔵した場合でも長期間は困難である。古かったり、または濃度が高すぎる溶液（アルコール分が蒸発したため）を使用すると、しばしば目的外の化合物を生成し、反応収率を大きく低下させる。

製品情報

商品名	型番
BCl ₃ -Methanol, 12% w/w	
20 x 1mL	33353
20 x 2mL	33089-U
400mL	33033

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL (12個入)	33293
3mL (12個入)	33297
5mL (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> D.R. Knapp	23561
--	-------

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, fifth edition*, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995). References not available from Supelco.

参考資料

H.E. Nordby and G. Yelenosky *Analysis of Triacylglycerols in Leaves of Citrus by HPLC* JAOCS, **61**: 1028-1031 (1984).
J. Herranen, A. Huhtikangas, H. Tirronen, T. Halonen, M. Huuskonen, K. Reinidainen, P. Riekkinen *Quantification of a Number of Biogenic Amines and Their Metabolites in Brain Homogenates by Gas Chromatography - Mass Spectrometry* J. Chromatogr., Biomed. Appl, **32 (2)** (J. Chromatogr., 307), 241-249 (1984).

10%(w/w) BF₃-ブタノール試薬 製品仕様書

エステル化剤 (T496124)

ジアゾメタン(diazomethane)と他のジアゾアルカン類(diazoalkanes)は、エステル化剤として人気が高かったが、爆発性と発ガン性を有するため、使用機会が減じた。現在はエステル化剤として三塩化ホウ素(boron trichloride)と三フッ化ホウ素(boron trifluoride)の使用が一般的である。極めて温和な条件下で、2-クロロエタノール(2-chloroethanol)、メタノール、またはブタノール中の三ハロゲン化ホウ素(boron trihalide)を含む試薬は、立体障害があっても、また構造的に不安定な要因があっても変化させずに、脂肪族または芳香族カルボン酸と容易にエステルを形成する。多くの場合、反応は殆ど瞬間的に進行し、またそうでない場合も、数分間の還流で反応は達成する*。

10%(w/w)BF₃-ブタノール(ブタノール中に10%の三フッ化ホウ素)は、モノカルボン酸とジカルボン酸(飽和直鎖や短い分岐鎖)脂肪酸(C1~C10)、2-ヒドロキシと2-ケト脂肪酸、さらに単純な芳香族酸のn-ブチルエステル化に有用である。モノカルボン酸の多くはGC分析に十分な揮発性を備えているが、誘導体化するとピーク形状がよくなり、吸着損失が少なくなる。ジカルボン酸並びに多数の官能基を有するカルボン酸に対しては、誘導体化はGC分析を成功させるために必要不可欠である。

試薬と試料を封管した容器に入れ、短時間加熱すると、分析対象物は触媒存在下(ルイス酸、BF₃)で無水アルコール(ブタノール)と結合する。この反応は分析対象物とアルコール分子が結合し、水が脱離する。これらの誘導体はすばやく且つ容易に定量的にエステル化反応混合物から回収され、GCによって分析される。

アプリケーション/有用性

GC分析用に短鎖(C1~C10)のモノカルボン酸及びジカルボン酸のエステル化に利用される。簡便且つ高速で、脂肪酸の定量的エステル化またはエステル交換反応を達成する。副反応の少ないクリーンな反応で、副生成物は揮発性である。得られるn-ブチルエステルは安定で、揮発性で、水溶性である。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に応用できる。エステル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、25-100mgの試料(酸)を測り取る。状況に応じて試料を非極性有機溶媒(例えば、ヘキサン、エーテル、トルエン)に溶解する。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾燥させて、そのまま使用するか、または適切な有機溶媒を添加する。
- 本エステル化剤を2mLを添加する。この時、水のスカベンジャー(例えば、2,2-dimethoxypropane)を添加してもよい(水は反応を妨害し、収量を低下させる)。
- 5~10分間60°Cで加熱する。冷却後、1mLの水、次に1mLのヘキサンを加える。
- 中和した後、飽和食塩水を添加し、過剰のブチルアルコールを有機層に分配させる。
- 反応混合物の入っている容器をボルテックスミキサー等で攪拌する。この作業はエステル化合物を非極性溶媒側に抽出するために重要である。
- 有機層(上層)を注意深く取り出し、その有機溶媒中に無水硫酸ナトリウムを加え、乾燥させる。

特性

構造式

$$\begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{B} - \text{F} \\ | \\ \text{F} \end{array}$$

Boron Trifluoride

CAS Number: 7637-07-2

分子式: BF₃

式量: 67.82

沸点bp: -100.4°C

性状: 刺激臭のある無色の気体

n-Butanol

構造式

$$\begin{array}{ccccccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & & \\ & | & & | & & | & & | & & & \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{OH} \\ & | & & | & & | & & | & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & & \end{array}$$

CAS Number: 71-36-3

分子式: CH₃(CH₂)₃OH

式量: 74.12

沸点bp: 117.7°C

引火温度: 95°F (35°C)

比重d: 0.810

屈折率n_D: 1.3990 at 20°C

性状: 無色透明な液体

796-0597,0599

- 誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が上昇しなくなることをもって確認する。誘導体化に要する反応時間は、対象化合物によって広範囲に変動する。誘導体化反応が完全でない場合には、試薬を追加するか(酸又はエステルに対して過剰なブタノールが必要になる)又は反応温度/時間を見直す。

反応手順

25~100 mgの試料(5 mLの反応容器)

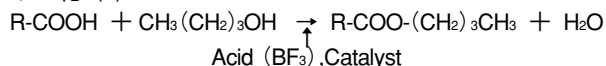
- ▼ (乾燥)
- ▼ 溶媒の添加(例えば、ヘキサン、エーテル、トルエン)
- ▼ エステル化剤 2 mL (10%(w/w) BF₃-ブタノール)を添加
- ▼ (2,2-dimethoxypropane(水スカベンジャー)を添加してもよい)
- ▼ 5~10分間60°Cで加熱
- ▼ 冷却後、1 mLの水、次に1 mLのヘキサンを添加
- ▼ 水酸化ナトリウムで中和後、飽和食塩水を添加
- ▼ 攪拌
- ▼ 有機層を抽出し、無水硫酸ナトリウムを添加し乾燥。

誘導体化された試料

*エステル化は揮発性触媒の存在下で実施するのが一番良い。なぜなら触媒を過剰に使用したアルコールと一緒に除去することができる。代表的触媒としては、三塩化ホウ素と三フッ化ホウ素の他に、塩化水素（酸強度と反応終了時に除去しやすいので重宝される）、硫酸（反応終了後、除去が容易ではなく、脱水反応、炭化効果及び/又は酸化的副反応がある）、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、ベンゼン及びp-トルエンсульホン酸、塩化スルフルル、塩化チオニル、三塩化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸などがある。触媒は異性化や人工産物（不飽和酸またはシクロプロパン置換酸）の生成を避けるため念入りに選択しなくてはならない。他のフッ素含有触媒に対してBF₃の利点の1つは、酸無水物のアシル化においてフルオロ無水物を生成しないこと、またフェノールやフェノールのアルキルエーテルを、酸でアシル化する時に、HFを生成しないことである。触媒を用いない場合は、より反応性の強い酸無水物または塩化物によりエステル化反応が可能となる。

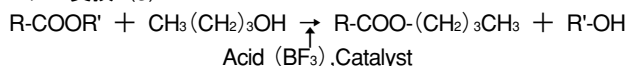
反応機構 (文献1,2,3)

エステル化 (1)



エステル化は、酸性触媒存在下、アルコール溶液中において、カルボン酸を加熱することによって行われる。触媒はCOOH基のカルボニル酸素原子上にプロトンを付加し、求核剤に対する反応性をより大きくする。求核剤であるアルコール分子 (CH₃(CH₂)₃OH) はプロトン化された酸と結合する。そして、水を脱離して、エステル化合物 (R-COO-(CH₂)₃CH₃) を生成する。エステル化反応は可逆反応である。右へ反応を進めるには、また高い収量を得るには、水を除去しなくてはならない。この目的のために、生成した水を吸収除去する化学試薬を使用したり、また、反応を100℃以上で行うことが可能ならば、生成した水を留出除去することができる。2、2-ジメトキシプロパンは、水と反応させるために加えられる。反応後、アセトンとなる。他の水のスカベンジャーには無水硫酸やグラファイト・ビスルフェート (graphite bisulfate) がある。

エステル交換 (3)



エステル交換反応では、別のアルコール（ここではブタノール）によって、加水分解と類似したプロセスによりエステル交換が起こり、別のエステル体を形成する。

また、この反応は平衡反応であり、過剰のアルコール(ここではブタノール)を加えるか、反応生成物混合系から生成物の一部を除去することにより反応系が右に進行し、結果として収率を上げることができる。過剰のアルコールを添加したときエステル交換反応の収率は最大となる。エステル交換反応速度は反応温度にも影響を受ける。通常、この反応はアルコールの沸点付近で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

BF₃-ブタノールは、引火性で毒性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後の試薬は密封した瓶又はアンプルに入れて保存する。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に変性しているか、否かを確認すること。

通気性のよい場所で使用し、また発火源から離すこと。湿気があると反応が妨げられることがあるので、必要に応じて、反応前に溶媒を乾燥させる。

この試薬の貯蔵期間は冷蔵した場合でも長期間は困難である。古かったり、または濃度が高すぎる溶液（アルコール分が蒸発したため）を使用すると、しばしば目的外の化合物を生成し、反応収率を大きく低下させる。

製品情報

商品名	型番
BF ₃ -Butanol, 10% w/w	
10 x 5mL	33126-U
100mL	33125-U

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL (12個入)	33293
3mL (12個入)	33297
5mL (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> D.R. Knapp	23561
--	-------

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, fifth edition, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995). References not available from Supelco.

参考資料

F. Sakaguchi and K. Kawamura *Identification of 4-Oxoheptanedioic Acid in the Marine Atmosphere by Capillary Gas Chromatography-Mass Spectrometry* J. Chromatogr., **687**: 315-321 (1994).

K. Kawamura *Identification of C2-C10 omega-Oxocarboxylic Acids, Pyruvic Acid and C2-C3 alpha-Dicarbonyls in Wet Precipitation and Aerosol Samples by Capillary GC and GC-MS* Anal. Chem., **65**: 3505-3511 (1993).

J.L. Iverson and A.J. Sheppard *Determination of Fatty Acids in Butter Fat, Using Temperature-Programmed Gas Chromatography of the Butyl Esters* Food Chem., **21**: 223-234 (1986).

J.K. Khandelwal, T. Kline, J.P. Green *Measurement of Imidazolylacetic Acid in Urine by Gas Chromatography-Mass Spectrometry* J. Chromatogr., Biomed. Appl., **44** (2) (J. Chromatogr., 343), 249-257 (1985).

10 % (w/w) BF₃-メタノール試薬 製品仕様書

エステル化剤 (T496125)

ジアゾメタン (diazomethane) と他のジアゾアルカン類 (diazoalkanes) は、エステル化剤として人気が高かったが、爆発性と発ガン性を有するため、使用機会が減じた。現在はエステル化剤として三塩化ホウ素 (boron trichloride) と三フッ化ホウ素 (boron trifluoride) の使用が一般的である。極めて温和な条件下で、2-クロロエタノール (2-chloroethanol)、メタノール、またはブタノール中の三八口ゲン化ホウ素 (boron trihalide) を含む試薬は、立体障害があっても、また構造的に不安定な要因があっても変化させずに、脂肪族または芳香族カルボン酸と容易にエステルを形成する。多くの場合、反応は殆ど瞬間的に進行し、またそうでない場合も、数分間の還流で反応は達成する*。

10%(w/w)BF₃-メタノール(メタノール中に10%の三フッ化ホウ素)は、鎖長C8-C24のカルボン酸のメチルエステル化及びエステル交換反応に有用である。試薬と試料を封管した容器に入れ、短時間加熱すると、分析対象物は触媒存在下(ルイス酸、BF₃)で無水アルコール(メタノール)と結合する。この反応は分析対象物とアルコール分子が結合し、水が脱離する。これらの誘導体はすばやく且つ容易に定量的にエステル化反応混合物から回収され、GCによって分析される。

アプリケーション/有用性

鎖長C8~C24のカルボン酸のエステル化及びエステル交換反応に利用される。簡便、高速、定量的なエステル化またはエステル交換反応が行える。副反応の少ないクリーンな反応で、副生成物は揮発性である。得られるエステル化合物は容易に、定量的に単離できる。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に応用できる。エステル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの反応容器に、1-25 mgの試料(酸)を測り取る。状況に応じて試料を非極性有機溶媒(例えば、ヘキサン、エーテル、トルエン)に溶解させる。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な有機溶媒を添加する。
- 本エステル化剤(10%(w/w)BF₃-メタノール)を2mLを添加する。この時、水のスカベンジャー(例えば、2,2-dimethoxypropane)を添加してもよい(水は反応を妨害し、収量を低下させる)。
- 5~10分間60°Cで加熱する。冷却後、1mLの水、次に1mLのヘキサンを加える。
- 反応混合物の入っている容器をボルテックスミキサー等で攪拌する。この作業はエステル化合物を非極性溶媒側に抽出するために重要である。
- 有機層(上層)を注意深く取り出し、その有機溶媒中に無水硫酸ナトリウムを加え、乾燥させる。
- 誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク(GC分析)が上昇しなくなることをもって確認する。誘導体化に要する反応時間は、対象化合物によって大きく変わる。誘導体化反応が完全でない場合には、試薬を追加するか(酸又はエステルに対して過剰なメタノールが必要)又は反応温度/時間を見直す。

特性

Boron Trifluoride

CAS Number: 7637-07-2

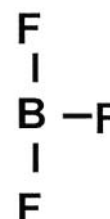
分子式: BF₃

分子量: 67.82

沸点bp: -100.4°C

性状: 刺激臭のある無色の気体

構造式



Methanol

CAS Number: 67-56-1

分子式: CH₃ OH

分子量: 32.04

沸点bp: 64.7°C

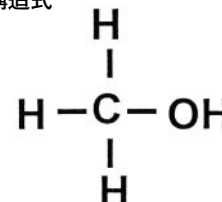
引火温度: 52°F (11°C)

比重d: 0.791

屈折率n_D: 1.3290 at 20°C

性状: 無色透明な液体

構造式



769-0597,0598

反応手順

1~25 mgの試料 (5 mLの反応容器)

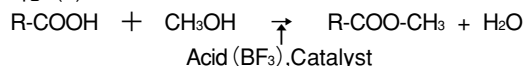
- ▼ (乾燥)
- ▼ 溶媒の添加 (例えば、ヘキサン、エーテル、トルエン)
- ▼ エステル化剤 2 mL (10 % (w/w) BF₃-メタノール) を添加 (2,2-dimethoxypropane (水スカベンジャー) を添加してもよい)
- ▼ 5~10分間60°Cで加熱
- ▼ 冷却後、1 mLの水、次に1 mLのヘキサンを添加
- ▼ 攪拌
- ▼ 有機層を抽出し、無水硫酸ナトリウムを添加し乾燥

誘導体化された試料

*エステル化は揮発性触媒の存在下で実施するのが一番良い。なぜなら触媒は過剰に使用したアルコールと一緒に除去することができる。代表的触媒としては、三塩化ホウ素と三フッ化ホウ素の他に、塩化水素(酸強度と反応終了時に除去しやすいので重宝される)、硫酸(反応終了後、除去が容易ではなく、脱水反応、炭化効果及び/又は酸化的副反応がある)、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、ベンゼン及びp-トルエンスルホン酸、塩化スルフリル、塩化チオニル、三塩化リン、オキシ塩化リン、ポリリン酸などがある。触媒は異性化や人工産物(不飽和酸またはシクロプロパン置換酸)の生成を避けるため入念に選択しなくてはならない。他のフッ素含有触媒に対してBF₃の利点の1つは、酸無水物のアシル化においてフルオロ無水物を生成しないこと、またフェノールやフェノールのアルキルエーテルを、酸でアシル化する時に、HFを生成しないことである。触媒を用いない場合は、より反応性の強い酸無水物または塩化物によりエステル化反応が可能となる。

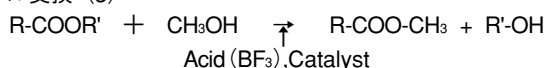
反応機構 (文献1,2,3)

エステル化 (1)



エステル化は、酸性触媒存在下、アルコール溶媒中において、カルボン酸を加熱することによって行われる。触媒はCOOH基のカルボニル酸素原子上にプロトンが付加し、酸を求核剤に対する反応性をより大きくする。求核剤であるアルコール分子(CH₃OH)はプロトン化された酸と結合する。そして、水を脱離して、エステル化合物(R-COO-CH₃)を生成する。エステル化反応は可逆反応である。右へ反応を進めるには、また高い収量を得るには、水を除去しなくてはならない。この目的のために、生成した水を吸収除去する化学試薬を使用したり、また、反応を100℃以上で行うことが可能ならば、生成した水を留出除去することができる。2、2-ジメトキシプロパンは、水と反応させるために加えられる。反応後、アセトンとなる。他の水のスカベンジャーには無水硫酸やグラファイト・ビスルフェート(graphite bisulfate)がある。

エステル交換 (3)



エステル交換反応では、別のアルコール(ここではメタノール)によって、加水分解と類似したプロセスによりエステル交換が起こり、別のエステル体を形成する。

また、この反応は平衡反応であり、過剰の別のアルコール(ここではメタノール)を加えるか、反応生成物混合系から生成物の一部を除去することにより反応系が右に進行し、結果として収率を上げることができる。過剰のアルコールを添加したときエステル交換反応の収率は最大となる。エステル交換反応速度は反応温度にも影響を受ける。通常、この反応はアルコールの沸点付近で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

BF₃-メタノールは、引火性で毒性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後の試薬は密封した瓶またはアンプルに入れて保存する。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に変性しているか否かを確認すること。

通気性のよい場所で使用し、また発火源から離すこと。湿気があると反応が妨げられることがあるので、反応前に溶媒を乾燥させる必要がある場合がある。

この試薬の貯蔵期間は冷蔵した場合でも長期間の保存は困難である。古かったり、または濃度が高すぎる溶液(アルコール分が蒸発したため)を使用すると、しばしば目的外の化合物を生成し、反応収率を大きく低下させる。

製品情報

商品名	型番
BF ₃ -Methanol, 10% w/w	
20 x 1mL	33356
19 x 2mL	33020-U
10 x 5mL	33040-U
400mL	33021

Micro Reaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL (12個入)	33293
3mL (12個入)	33297
5mL (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> , D.R Knapp	23561
---	-------

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, fifth edition, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995). References not available from Supelco.

参考資料

- R. Kleiman, G.F. Spencer, F.R. Earle *Boron Trifluoride as Catalyst to Prepare Methyl Esters From Oils Containing Unusual Acyl Groups* *Lipids*, **4** (2): 118-122 (1968).
- E.S. Woodbury, P.R. Evershed, J.B. Rossell, R.E. Griffith, P. Farnell *Detection of Vegetable Oil Adulteration Using Gas Chromatography Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry* *Anal. Chem.*, **67**: 2685-2690 (1995).
- R.M. Le-Lacheur, L.B. Sonnenberg, P.C. Singer, R.F. Christman, M.J. Charles *Identification of Carbonyl Compounds in Environmental Samples* *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 2745-2753 (1993).
- X. Yan, P.J. Barlow, C. Craven *Discrimination in Recovery During Capillary GLC Analysis of Fish Oil: The Use of a Recovery Correction Factor* *Food Chem.*, **40** (1): 93-99 (1991).

メタノール性塩基(0.5N 金属ナトリウム-メタノール)試薬 製品仕様書

エステル化剤 (T497007)

0.5N メタノール性塩基(メタノール中のメタノール性金属ナトリウム)は、トリグリセリド、コレステロールのエステル体やリン脂質のエステル交換反応に特に有用である。この試薬は遊離脂肪酸をナトリウム塩に変える。

アプリケーション/有用性

トリグリセリド、コレステロールのエステル体やリン脂質のエステル交換反応に使用される。エステル交換のしやすさは、トリグリセリド → ジグリセリド → モノグリセリド → メチルエステルの順である。この誘導体化反応は、簡便且つ高速で、定量的な反応である。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に応用できる。エステル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

1. 1mLの有機溶媒の入った容器に、10-30mgの試料を秤量する*。
2. 0.5N メタノール性塩基 2.0mLを添加して混合する。
3. 15-20分間70-80°Cで加熱する。反応混合物を室温になるまで静置して冷却する。次に水を1mL加える。さらに1mLのヘキサンまたはヘプタンを加える。
4. 液層が分離した後、有機(上)層を注意深く、ピペットで抽出し、この有機溶媒に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥する。
5. 乾燥した有機層1μLを分析する(GC/ECD分析用には濃度調整のため希釈が必要になる場合がある。)

誘導体化に要する反応時間は、対象化合物によって大きく変わる。誘導体化反応が完全でない場合には、試薬を追加するか又は反応温度と時間を見直す**。

反応手順

10-30mgの試料(1mLの有機溶媒の入った反応容器使用)

- ▼ エステル化剤 2mL (0.5N メタノール性塩基)を添加
- ▼ 15-20分間70-80°Cで加熱
- ▼ 室温になるまで、放冷。
- ▼ 水1mLを加える
- ▼ ヘキサン(又はヘプタン)1mLを加える
- ▼ 有機層(上層)を抽出
- ▼ 有機層に無水硫酸ナトリウムを添加

誘導体化された試料(有機層部分)

*非極性脂質であるコレステロールのエステル体やトリアシルグリセロールは、メタノールを主成分とする溶液には不溶である。当社では別の溶媒、例えばトルエンやテトラヒドロフランを推奨している。これらの溶媒中では適切な反応時間で誘導体化が行える。クロロホルムは通常安定剤としてメタノールを含有しているので使用すべきでない。ナトリウムメトキシド(NaOMe)の存在下でメタノールは脂質をエチル化することができる。またはジクロロカルベン(dichlorocarbene)を生成する。これは二重結合と反応してジクロロカルベン誘導体を生成する。

コレステロールのエステル体は極めてゆっくりエステル交換反応するので、他の化合物の2倍の反応時間が必要になることがある。

**スフィンゴ脂質の場合のようなアミンと結合した脂肪酸(アミド、セラミド)は、温和なアルカリ処理に対して安定である。酸性試薬とは異なり、塩基性試薬ではプラスマローゲン(plasmalogen、エーテルリン脂質の一種)中のビニルエーテル結合より、アルデヒドを遊離させない。

特性

Sodium

CAS Number: 7440-23-5

分子式: Na

式量: 22.99

性状: 明るい銀白色、金属(空気に曝すと暗い灰色に変色)

Methanol

構造式

CAS Number: 67-56-1

分子式: CH₃OH

式量: 32.04

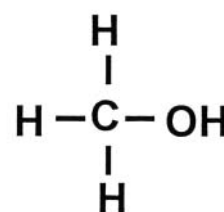
沸点bp: 64.7°C

引火温度: 52°F (11°C)

比重d: 0.791

屈折率n_D: 1.3290 at 20°C

性状: 無色透明な液体



796-0598

反応機構(文献1,2,3)

エステル交換

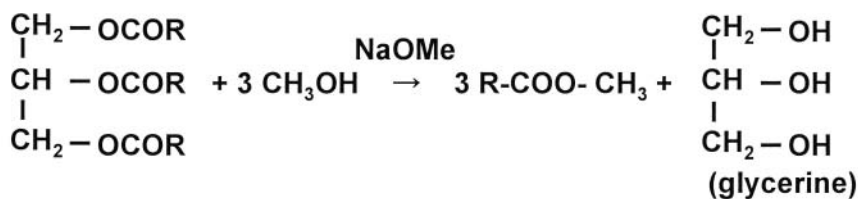
エステル交換反応では、別のアルコール(ここではメタノール)によって、加水分解と類似したプロセスによりエステル交換が起こり、別のエステル体を形成する。

また、この反応は平衡反応であり、過剰の別のアルコール(ここではメタノール)を加えるか、反応生成物混合系から生成物の一部を除去することにより反応系が右に進行し、結果として収率を上げることができる。過剰のアルコールを添加したときエステル交換反応の収率は最大となる。エステル交換反応速度は反応温度にも影響を受ける。通常、この反応はアルコールの沸点付近で行われる。油分(エステル体)中の不純物も収率に影響を与える。

毒性-危険性-保存性-安定性

メタノール性塩基は、引火性、腐食性、毒性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後の試薬は密封した瓶又はアンブルに入れて保存する。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に変性しているか否かを確認すること。

通気性のよい場所で使用し、また発火源から離すこと。湿気があ



Adapted from (3).

ると反応が妨げられることがあるので、必要に応じて、反応前に溶媒を乾燥させる。

この試薬の貯蔵期間は冷蔵した場合でも長期間は困難である。古かったり、または濃度が高すぎる溶液（アルコール分が蒸発したため）を使用すると、しばしば目的外の化合物を生成し、反応収率を大きく低下させる。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York (1993).
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York (1979).
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, fifth edition*, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995).

参考資料

- G. Marquez-Ruiz, M. Tasioula-Margari, C.M. Dobarganes *Quantitation and Distribution of Altered Fatty Acids in Frying Fats* JAOCS, **72**: 1171-1176 (1995).
- G.F. Dunlap, J.P. White, M.L. Pollak, J.T. Brumm *Fatty Acid Composition of Oil from Adapted, Elite Corn Breeding Materials* JAOCS, **72**: 981-987 (1995).
- C. Wesen, L.H. Mu, P. Sundin, P. Froyen, J. Skramstad, G. Odham *Gas-Chromatographic-Mass-Spectrometric Identification of Chlorinated Octadecanoic Acids in Eel Lipids* J. Mass Spectrom., **30**: 959-968 (1995).
- P.M. Yurawecz, A.A. Molina, M. Mossoba, Y. Ku *Estimation of Conjugated Octadecatriens in Edible Fats and Oils* JAOCS, **70**: 1093-1099 (1993).

製品情報

商品名	型番
Methanolic Base, 0.5N	
30mL	33352
100mL	33080
Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL (12個入)	33293
3mL (12個入)	33297
5mL (12個入)	33299
Books	
<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> , D.R Knapp	23561

メタノール硫酸(10% v/v)試薬 製品仕様書

エステル化剤 (T497018)

メタノール硫酸(メタノール中の硫酸)は、カルボン酸のメチルエステル化やエステル交換反応に特に有用である。密封容器内で酸性触媒(例えば硫酸)下、無水アルコール(メタノール)と短時間高温で加熱することによってエステル化またはエステル交換反応する。この反応は脂肪酸とアルコール分子が結合し、水が脱離する。[反応機構]を参照。

硫酸が他の触媒よりも優れている主な点は、酸無水物のアシル化でフルオロ無水物を生成せず、またフェノールまたはフェノールのアルキルエーテルをアシル化する際にHFを生成しないことである。一方、硫酸を不注意に扱うと脱水反応、炭化効果及び酸化的副反応が起こる。

アプリケーション/有用性

10% v/vメタノール硫酸は酸のエステル化及びエステル交換反応に有用である。副反応が少ないクリーンな反応で、生じる副生成物は揮発性である。簡便且つ高速で、定量的な反応である。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に応用できる。エステル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

- 5mLの容器に、1~25mgの試料を秤量する。必要に応じて非極性有機溶媒(例えばヘキサン、エーテル、トルエンなど)に溶かす。試料が水溶液の場合、蒸発乾固し、そのまま使用するか有機溶媒を加える。
- 10% v/vメタノール硫酸2mLを添加して混合する。この時、水のスクベンジャー(例えば2,2-dimethoxypropane)を加えてもよい(水分は反応を妨害し、収量を下げる)。
- 30分間60°Cで加熱する。反応混合物を室温になるまで静置して冷却する。次に飽和炭酸ナトリウムを1mL加え中和する。さらに1mLのヘキサンを加える。
- 反応混合物を振とうして混合する。エステル化合物を有機溶媒ヘキサン中に抽出するための重要な作業である。
- 有機(上)層を注意深く、ピペットで抽出し、この有機溶媒に無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥する。
- 乾燥した有機層1μLを分析する(GC/ECD分析用には濃度調整のため希釈が必要になる場合がある。)

誘導体化に要する反応時間は、対象化合物によって大きく変わる。誘導体化反応が完全でない場合には、試薬を追加するか又は反応温度と時間を見直す。

特性

Sulfuric Acid

CAS Number: 7664-93-9

分子式: H₂SO₄

式量: 98.08

沸点bp: ~290°C (340°CでSO₃とH₂Oに分解)

比重d: ~1.84

性状:無色無臭、油状、刺激性のある液体

Methanol

CAS Number: 67-56-1

分子式: CH₃OH

式量: 32.04

沸点bp: 64.7°C

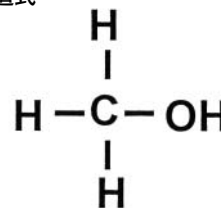
引火温度: 52°F (11°C)

比重d: 0.791

屈折率n_D: 1.3290 at 20°C

性状:無色透明な液体

構造式



797-0187

反応手順

1~25mgの試料(5mLの反応容器使用)

- ▼ (必要に応じて乾燥、有機溶媒を加える)
- ▼ エステル化剤 2mL(メタノール硫酸)を添加
- ▼ (必要に応じて水のスクベンジャーを加える)
- ▼ 30分間60°Cで加熱
- ▼ 室温になるまで、放冷。
- ▼ 飽和炭酸ナトリウム溶液1mLを加える
- ▼ ヘキサン1mLを加える
- ▼ 振とうする
- ▼ 有機層(上層)を抽出
- ▼ 無水硫酸ナトリウムを添加

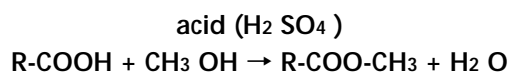
誘導体化された試料(有機層部分)

反応機構(文献1,2,3)

エステル化

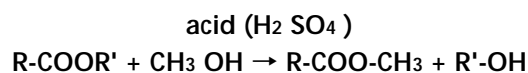
エステル化は、酸性触媒存在下、アルコール溶媒中において、カルボン酸を加熱することによって行われる。触媒はCOOH基のカルボニル酸素原子上にプロトンを付加し、酸の求核剤に対する反応性をより大きくする。求核剤であるアルコール分子(CH₃OH)はプロ

Esterification



Adapted from (1).

Transesterification



Adapted from (3).

トン化された酸と結合する。そして、水を脱離して、エステル化合物 (R-COO-CH₃) を生成する。エステル化反応は可逆反応である。右へ反応を進め、高い収量を得るには、水を除去しなくてはならない。この目的のために、生成した水を吸収除去する化学試薬を使用したり、また、反応を100℃以上で行うことが可能ならば、生成した水を留出除去することができる。2、2-ジメトキシプロパンは、水と反応させるために加えられる。反応後、アセトンとなる。他の水のスカベンジャーには無水硫酸やグラファイト・ビスルフェート (graphite bisulfate) がある。

エステル交換

エステル交換反応では、別のアルコール (ここではメタノール) によって、加水分解と類似したプロセスによりエステル交換が起こり、別のエステル体を形成する。

また、この反応は平衡反応であり、過剰のアルコール(ここではメタノール)を加えるか、反応生成物混合系から生成物の一部を除去することにより反応系が右に進行し、結果として収率を上げることができる。過剰のアルコールを添加したときエステル交換反応の収率は最大となる。エステル交換反応速度は反応温度にも影響を受ける。通常、この反応はアルコールの沸点付近で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

メタノール硫酸は、引火性で腐食性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後の試薬は密封した瓶又はアンプルに入れて保存する。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に変性しているか否かを確認すること。

通気性のよい場所で使用し、また発火源から離すこと。湿気があると反応が妨げられることがあるので、必要に応じて、反応前に溶媒を乾燥させる。

この試薬の貯蔵期間は冷蔵した場合でも長期間は困難である。古かったり、または濃度が高すぎる溶液 (アルコール分が蒸発したため) を使用すると、しばしば目的外の化合物を生成し、反応収率を大きく低下させる。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York (1993).
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York (1979).
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, fifth edition, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995).

参考資料

R. Kleiman, G.F. Spencer, F.R. Earle *Boron Trifluoride as Catalyst to Prepare Methyl Esters from Oils Containing Unusual Acyl Groups* *Lipids*, **4** (2): 118-122 (1968).
E.S. Woodbury, P.R. Evershed, J.B. Rossell, R.E. Griffith, P. Farnell *Detection of Vegetable Oil Adulteration Using Gas*

Chromatography Combustion-Isotope Ratio Mass Spectrometry Anal. Chem., **67**: 2685-2690 (1995).

R.M. Le-Lacheur, L.B. Sonnenberg, P.C. Singer, R.F. Christman, M.J. Charles, *Identification of Carbonyl Compounds in Environmental Samples* Environ. Sci. Technol., **27**: 2745-2753 (1993).

X. Yan, P.J. Barlow, C. Craven *Discrimination in Recovery During Capillary GLC Analysis of Fish Oil: The Use of a Recovery Correction Factor* Food Chem., **40**: 93-99 (1991).

製品情報

商品名	型番
Methanolic H ₂ SO ₄ , 10% v/v 6 x 5mL	506516
Micoreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL (12個入)	33293
3mL (12個入)	33297
5mL (12個入)	33299

Books

Handbook of Analytical Derivatization Reactions,
D.R Knapp 23561

メタノール塩酸(0.5N及び3N)試薬 製品仕様書

エステル化剤 (T497099)

メタノール塩酸(メタノール中の塩酸)は、揮発性(短鎖)脂肪酸のメチルエステル化に有用である。脂肪酸は、密封容器内で酸性触媒(例えば塩酸)下、無水アルコール(例えばメタノール)と長時間高温で加熱することによってエステル化される。この反応は脂肪酸とアルコール分子が結合して水が脱離する。誘導体化合物は、容易、速やか、且つ定量的に反応混合物から回収することができる。

メタノール塩酸は、広範囲の塩酸濃度で使用されている。使用に適した濃度は、酸をエステル化する時に要求される条件による。メタノール塩酸の濃度を高くすると反応時間は短縮されるが、分析の妨げとなる副産物(ポリマー又は未確認誘導体)の生成の可能性を高める。また高濃度試薬は、冷蔵保存している場合でも、急速に反応性が低下することがあるので、本来は用時調整が望ましい。メタノール塩酸は低濃度の使用が望ましいが反応時間は長くなる。誘導体化合物が良好に進行するかをチェックするには、既知の脂肪酸混合物をエステル化し、GCによってその誘導体化合物を分析する。次に対象試料のエステル化の結果と比較する。

メタノール塩酸はHPLCやTLCアプリケーション用の誘導体化合物試薬としても利用される。

アプリケーション/有用性

脂肪酸、特に揮発性(短鎖)脂肪酸の誘導体化合物に利用される。副反応が少ないクリーンな反応で、生じる副生成物は揮発性である。この誘導体化合物反応は簡便且つ高速で、定量的な反応である。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に応用できる。エステル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS(物質安全データシート)を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

1. 5mLの容器に、1~25mgの試料を秤量する。
2. メタノール塩酸3mLを添加して混合する。
3. 5~10分間50°Cで加熱する。反応混合物を室温になるまで静置して冷却する。
4. 有機(上)層部分を分析する。

誘導体化合物に要する反応時間は、対象化合物によって大きく変わる。誘導体化合物反応が完全でない場合には、試薬を追加するか又は反応温度と時間を見直す。

反応手順

- 1~25mgの試料(5mLの反応容器使用)
- ▼ エステル化剤 3mL(メタノール塩酸)を添加
 - ▼ 5~10分間50°Cで加熱
 - ▼ 室温になるまで、放冷。
 - ▼ 有機層(上層)を抽出
- 誘導体化合物された試料(有機層部分)

特性

Hydrogen Chloride (hydrochloric acid)

CAS Number: 7647-01-0

分子式: HCl

分子量: 36.46

沸点bp: -85°C

引火温度: -

比重d: -

屈折率 n_D : -

性状: 無色-薄黄色液体、発煙性・刺激臭あり

Methanol

CAS Number: 67-56-1

分子式: CH₃OH

分子量: 32.04

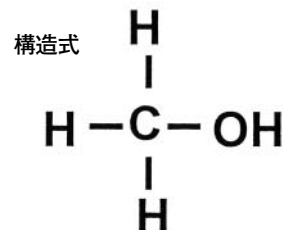
沸点bp: 64.7°C

引火温度: 52°F (11°C)

比重d: 0.791

屈折率 n_D : 1.3290 at 20°C

性状: 無色透明な液体



796-0598

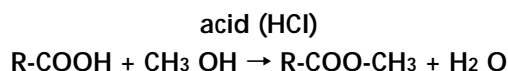
*エステル化のための代表的触媒は、塩化水素(強い酸強度があり、また反応後、除去しやすいので重宝される)、硫酸(除去があまり容易ではないが、脱水作用、酸化的副反応、炭化効果がある)、トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、塩化スルフリル(sulfuryl chloride)、塩化チオニル(thionyl chloride)、三塩化リン(phosphorus trichloride)、オキシ塩化リン(phosphorus oxychloride)、リン酸などがある。

反応機構(文献1,2,3)

エステル化

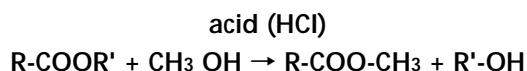
エステル化は、酸性触媒存在下、アルコール溶媒中において、カルボン酸を加熱することによって行われる。触媒はCOOH基のカルボニル酸素原子上にプロトンを付加し、酸の求核剤に対する反応性をより大きくする。求核剤であるアルコール分子(CH₃OH)はプロトン化された酸と結合する。そして、水を脱離して、エステル化合物(R-COO-CH₃)を生成する。エステル化反応は可逆反応である。右へ反応を進め、高い収量を得るには、水を除去しなくてはならない。この目的のために、生成した水を吸収除去する化学試薬を使用したり、また、反応を100°C以上で行うことが可能ならば、生成した水を留出除去することができる。2、2-ジメトキシプロパンは、水と反応させるために加えられる。反応後、アセトンとなる。他の水のスカベンジャーには無水硫酸やグラファイト・ビスルフェート(graphite bisulfate)がある。

Esterification



Adapted from (1).

Transesterification



Adapted from (3).

エステル交換

エステル交換反応では、別のアルコール（ここではメタノール）によって、加水分解と類似したプロセスによりエステル交換が起こり、別のエステル体を形成する。

また、この反応は平衡反応であり、過剰のアルコール(ここではメタノール)を加えるか、反応生成物混合系から生成物の一部を除去することにより反応系が右に進行し、結果として収率を上げることができる。過剰のアルコールを添加したときエステル交換反応の収率は最大となる。エステル交換反応速度は反応温度にも影響を受ける。通常、この反応はアルコールの沸点付近で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

メタノール塩酸は引火性で毒性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後の試薬は密封した瓶又はアンプルに入れて保存する。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York (1993).
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York (1979).
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, fifth edition, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995).

参考資料

R.N.M. Carballeira, F. Shalabi *The Rare Caribbean Sponge Leucosolenia canariensis: Phospholipid Fatty Acids and Sterols* Lipids, **30** (5): 467-470 (1995).

J. Miralles, G. Barnathan, R. Galonnier, T. Sall, A. Samb, E.M. Gaydou, J.M. Kornprobst *New Branched-Chain Fatty Acids from the Senegalese Gorgonian Leptogorgia piccola (white and yellow morphs)* Lipids, **30** (5): 459-466 (1995).

S. Joron, H. Robert *Simultaneous Determination of Antidepressant Drugs and Metabolites by HPLC. Design and Validation of a Simple and Reliable Analytical Procedure*. Biomed. Chromatogr., **8** (4): 158-164 (1994).

製品情報

商品名	型番
Methanolic HCl, 0.5N	
20 x 1mL	33354
10 x 5mL	33095
Methanolic HCl, 3N	
20 x 1mL	33355
10 x 3mL	33051
400mL	33050-U
Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL (12個入)	33293
3mL (12個入)	33297
5mL (12個入)	33299
Books	
<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> , D.R Knapp	23561

TMAH試薬 (N-メチル化) 製品仕様書

エステル化剤 (T496180)

0.2M TMAH (水酸化トリメチルアニリニウム, trimethylanilinium hydroxide) メタノール溶液は、特に窒素に交換可能なプロトンと結合した分子の誘導体 (N-メチル誘導体) を形成する場合に用いられるエステル化試薬である。特にバルビツール酸塩 (barbiturates)、鎮静剤 (sedatives)、キサンチン塩基 (xanthinebase)、フェノール性アルカロイド (phenolic alkaloids)、ジランチン (dilatant)、抗痙攣薬 (anticonvulsants)、熱的に安定な脂肪酸、生体液などのメチル化に有用である。中でも、TMAHはバルビツール酸塩の誘導体化に好適な試薬である。なぜなら、そのほとんどが窒素含有分子だからである。TMAHはフラッシュアルキル化に利用することができるが、この場合分析物はガスクロマトグラフィーの注入口で誘導体化される。その際の注入口の温度は通常200~300°Cで使用される。TMAHを用いたフラッシュメチル化は、特にフェノバルビタール (phenobarbital) の誘導体化において、バルビツール酸塩自身とそのN-メチル誘導体の分解を防ぐ。

注意: TMAHは水酸化トリメチルアニリニウムの略語であるが、水酸化テトラメチルアンモニウム (tetramethylammonium hydroxide, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$) の表記としてもTMAHを用いる。この試薬を使用する時は、必ずフルネームで確認すること。

特徴/有用性

交換可能なプロトンと結合した窒素分子に対して、簡便且つ高速で、定量的な誘導体化反応を提供する。バルビツール酸塩類 (ただし遊離塩基として存在するメプロバメート, meprobamate を除く) を誘導体化するための好適試薬である。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に応用できる。湿気があると反応が阻害されることがある。エステル化試薬を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

1. 反応容器に、1-10mgの試料を秤量する。または適当な溶媒で試料を抽出して反応容器に入れる。必要に応じて、試料を適切な溶媒で希釈する。
2. TMAHを試料と同容量加える。試料のモル数に対して1000倍のモル数までの試薬を加えることができる。
3. GC (直接注入法) によって1 μ Lを分析する。

反応手順

1-10mgの試料 (または溶媒抽出試料)

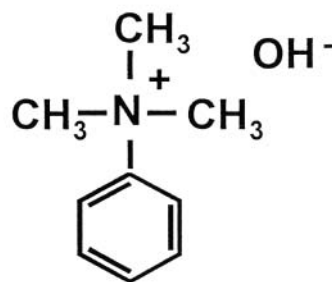
- ▼ (必要に応じて、溶媒で希釈)
- ▼ TMAH溶液を試料と同容量 (又はモル数で試料の1000倍まで過剰量) 加える

誘導体化された試料

特性

TMAH

構造式



構成成分: trimethylphenylammonium iodine, silver oxide, methanol

沸点bp: 65°C at 760mm Hg

比重d: 1.10

屈折率 n_{D20} : 0.790 at 20°C

性状:無色透明な液体

796-0717

フラッシュ・アルキル化

10 μ Lシリンジを反応槽として利用

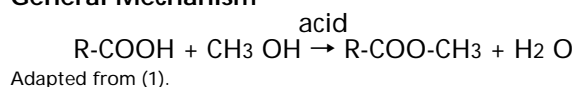
- ▼ TMAH溶液を1 μ Lシリンジに吸引する
- ▼ 試料を1 μ Lシリンジに吸引する
- ▼ TMAH溶液を1 μ Lシリンジに吸引する
- ▼ GCインジェクションポート (通常200~300°C) に注入する

誘導体化された試料のGC分析

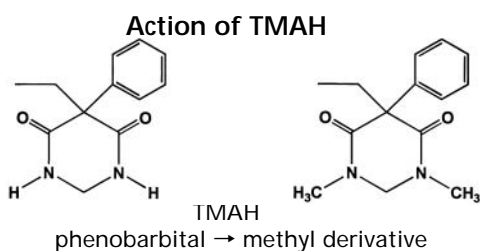
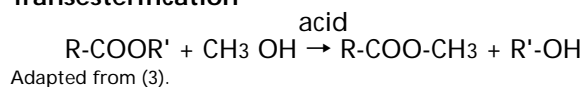
(場合によっては、最初のTMAH溶液の吸引または次のTMAHの吸引のどちらかを省略してもよい)

誘導体化の反応時間は、分析対象物によって大きく変わる。誘導体化が完全でない場合 (クロマトグラムのピーク値が予想外に低い) には、試薬を追加するか、注入口の温度を見直す。クロマトグラムに予想外のピーク値が出ている場合には、TMAHの添加量 (試薬の量が多すぎるとサンプルが分解する)、反応時間、使用した溶媒や試薬、注入口の温度を見直す。注入口温度が低すぎると、応答が悪くなったり (不完全反応)、ピークテーリングを引き起こす。注入口温度が高すぎると、被分析物が分解したり、ゴーストピークが出たり、ピーク対称性が崩れたり、ベースラインがドリフトしたり、応答が悪くなったりする。

Esterification General Mechanism



Transesterification



Adapted from (1).

796-0716

注意：TMAHを使用すると環含有医薬品化合物が開環してしまうことがある。環が開く程度は試薬の濃度と反応時間の長さに左右される。緩衝法を活用すれば、この問題を最小限に抑えられることが報告されている。参照：Skinner, et al., *Anal. Chem.*, 45, 574 (1973); Osiewicz, et al., *J. Chromatogr.*, 88, 157 (1974).

反応機構 (文献1,2,3)

エステル化は、アルコール溶媒中、酸性触媒下、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基などの官能基を持つ分子を加熱し、基質がアルコールと結合し、水を脱離する反応をいう。触媒は官能基上の酸素原子または窒素原子にプロトンを付与し、求核試薬に対する反応性を飛躍的に高める。次に、アルコール分子がプロトン化された官能基と結合してエステル体（例えば、R-COO-CH₃、R-N-CH₃）を生成して水が脱離する。エステル化は可逆反応である。右に反応を進め、高いエステル化率を得るためには水を除去しなくてはならない。水を除去するために化学試薬を用いるか、反応を100℃を超える温度で行うことができる場合には、水を留出除去することができる。2、2-ジメトキシプロパンは、水と反応させるために加えられる。反応後、アセトンとなる。他の水のスカベンジャーには無水硫酸やグラファイト・ビスルフェート (graphite bisulfate) がある。エステル交換反応では、別のアルコール（ここではメタノール）によって、加水分解と類似したプロセスによりエステル交換が起こり、別のエステル体を形成する。

また、この反応は平衡反応であり、過剰のアルコール(ここではメタノール)を加えるか、反応生成物混合系から生成物の一部を除去することにより反応系が右に進行し、結果として収率を上げることができる。過剰のアルコールを添加したときエステル交換反応の収率は最大となる。エステル交換反応速度は反応温度にも影響を受ける。通常、この反応はアルコールの沸点付近で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

TMAHは、引火性で毒性のある液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封使用後に再び保存した場合、再使用する前に変性しているか否かを確認すること。

通気性のよい場所で使用し、また発火源から離すこと。湿気があると反応が妨げられることがあるので、必要に応じて、反応前に溶媒を乾燥させる。

この試薬の貯蔵期間は冷蔵した場合でも長期間は困難である。古かったり、または濃度が高すぎる溶液（アルコール分が蒸発したため）を使用すると、しばしば目的外の化合物を生成し、特に多不飽和脂肪酸に対して、反応収率を大きく低下させる。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.
3. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, fifth edition, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York (1995).

参考資料

- P. Lillsunde, L. Michelson, T. Forsstrom, T. Korte, E. Schultz, K. Ariniemi, M. Portman, M.L. Sihvonen, T. Seppala *Comprehensive Drug Screening In Blood for Detecting Abused Drugs or Drugs Potentially Hazardous for Traffic Safety* *Forensic Sci. Int.*, **77** (3): 191-210 (1996).
- I. Brondz, I. Olsen *Intra-Injector Formation of Methyl Esters from Phenoxy Acid Pesticides* *J. Chromatogr.*, **598**: 309-312 (1992).

製品情報

商品名	型番
TMAH (0.2M in methanol)	
10 x 1mL	33358-U
10mL	33097-U

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> , D.R Knapp	23561
---	-------

ペンタフルオロベンジルブロマイド&ヘキサオキサシクロオクタデカン 製品仕様書

アルキル化剤 (T497103)

ペンタフルオロベンジルブロマイド (Pentafluorobenzyl bromide, PFBBBr) は、カルボン酸、メルカプタン、フェノールおよびスルホンアミドをハロゲン含有アルキル化誘導体に転換する。これらの誘導体は、ECDによって容易に高感度に検出される。高感度でECD検出可能となるこのアルキル化は短鎖脂肪酸のGC分析のためによく用いられる。飲料水中の微量カルボン酸、メルカプタン、フェノールの同定と検出に使用される。PFBBBrは、カウンターイオンとして、テトラブチルアンモニウム水素硫酸塩と組み合わせ、抽出アルキル化（抽出と誘導体化を同時に行う）に使用することができる。この方法はイオンペア抽出とも呼ばれ、生体試料から薬品成分の抽出／誘導体化の同時分析を可能にする。被分析物（アニオン）は第四級アンモニウムカチオンとイオン対を形成し、除去される。このアニオンは、試料固有のpHに依存し、水相から有機相に移動する。アニオンはいったん有機相に移動すると、アルキル化試薬のPFBBBrと接触して容易に誘導体化される。

1,4,7,10,13,16-ヘキサオキサシクロオクタデカン (Hexaoxacyclooctadecane, 18-クラウン-6) は、酸素原子6個を持った、18員数のクラウンエーテル環である。18-クラウン-6（他のクラウンエーテルも含めて）は、相間移動触媒であり、非極性溶媒において多種のカチオン、特にカリウムと錯体を形成する。クラウンエーテルとカリウム塩との反応において、カリウムイオンは、主に静電力によって、環の中心に引かれ、錯体を形成する。この錯体は、被分析物分子のアニオン部分の反応性を高めるため、ハロゲン化アルキルに対して強く反応するようになり、温和な条件下でアルキル化が行われる。

PFBBBrと18-クラウン-6の共用は、米国環境保護庁（EPA）メソッド604（廃水中フェノール類の分析）用として、ペンタフルオロベンジルフェノール誘導体化に使用される。

特徴／有用性

PFBBBrは、カルボン酸、メルカプタン、フェノールおよびスルホンアミド類を、ECDによって容易に検出できるハロゲン化誘導体に変換する。これらの誘導体は、ベンゼン環を持っているので、UV検出によって、HPLCやTLCにおいても分析可能である。

PFBBBrは抽出とアルキル化を同時に行うことができる。生体試料から薬品成分の抽出／誘導体化の同時分析を可能にする。

18-クラウン-6は小サイズのカチオンの分析に適している。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実試料に容易に応用できる。エステル化／アルキル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS（物質安全データシート）を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

酸試料の場合

- 0.8mgの酸と100mLのアセトンを反応容器にとる。次に250mgのPFBBBrと50mgの重炭酸カリウムを加える*。
- 3時間還流させる。
- 500mLのエチルエーテルと20mLの酢酸エチルを加える。

特性

Pentafluorobenzyl Bromide

CAS Number: 1765-40-8

分子式: $\text{CH}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$

式量: 260.09

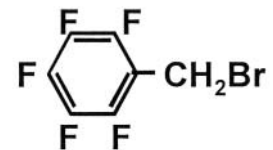
沸点bp: 174-175°C

比重d: 1.728

屈折率 n_D : 1.4720

性状: 無色透明な液体

構造式



1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane

CAS Number: 17455-13-9

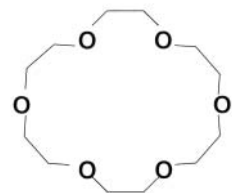
分子式: $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$

式量: 264.32

融点mp: 42-45°C

性状: 白色固体

構造式



797-0248,0249

- 有機層を簡単に水洗いした後、無水硫酸ナトリウムで乾燥させる。次にエバポレートして乾固させる。
- 残留物を1%アセトンと1%エタノールを含有するヘキサンに溶解させる。
- 有機層1μLをGCによってを分析する。

注意：有機層のエバポレートの際、低分子量の高揮発性誘導体が幾分失われる可能性がある。反応混合物中の水分により、副生成物が生成されるので注意。

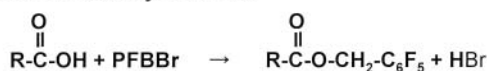
反応手順

0.8mgの酸試料

- ▼ 100mLのアセトン添加
- ▼ 250mgのPFBBBr添加
- ▼ 50mgの重炭酸カリウム添加
- ▼ 3時間還流
- ▼ 500mLのエチルエーテル添加
- ▼ 20mLの酢酸エチル添加
- ▼ 有機層水洗し、水層を除く
- ▼ 無水硫酸ナトリウムで乾燥
- ▼ エバポレートして乾固
- ▼ 残留物を1%アセトンと1%エタノールを含有するヘキサンに溶解

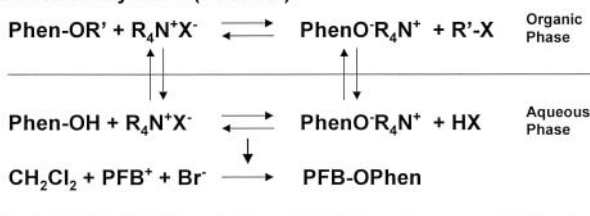
誘導体化された試料 (1μL, GC分析)

Pentafluorobenzyl Bromide



Adapted from Blau and Halket (1).

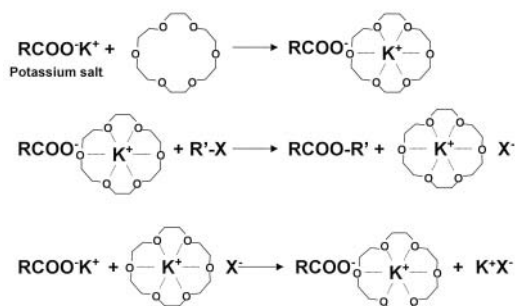
Extractive Alkylation (Phenols)



$[\text{Phen-O}][\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ (pH 8-10)

Adapted from Knapp (2).

1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane



Adapted from Knapp (2).

796-0247,0250,0251

*クラウンエーテルは、試料のアニオンに高い反応性を与え、大過剰の反応試薬使用の必要性がなく、さらにGC/ECD分析において、過剰試薬の除去の必要がない。カルボン酸とフェノールの誘導体化には強塩基（例えば、 K_2CO_3 ）を使用すること。弱塩基（例えば、 KOAc 、 KHCO_3 、 KCNO ）の使用はカルボン酸の選択的誘導体化を可能にする。

抽出アルキル化

1. 試料0.2mgと塩化メチレン1mLを反応器に入れる。
2. 0.1Mのテトラブチルアンモニウム水素硫酸塩1mL、0.2M水酸化ナトリウム1mL、PFBBr 25 μL を加え、栓をする。
3. 20–30分間、25°Cの温度で振とうする。
4. 有機層1 μL をGC/FIDによってを分析する。

GC/ECD分析の場合は、有機層を蒸発乾固させ、塩化メチレンを除去する。次に残留物を適当な溶媒、例えばヘキサンなどに溶解させる。

反応手順

0.2mgの試料

- ▼ 塩化メチレン1mL添加
- ▼ 0.1Mのテトラブチルアンモニウム水素硫酸塩1mL添加
- ▼ 0.2M水酸化ナトリウム1mL添加
- ▼ PFBBr 25 μL 添加後、反応容器の栓をする
- ▼ 20–30分間、25°Cの温度で振とうする

誘導体化された試料（有機層1 μL 、GC分析）

ペンタフルオロベンジルフェノール誘導体の調製用試薬

1mLのPFBBrと1gの18-クラウン-6を混合し、50mLの2-プロパノールで希釈する。

この試薬1mLでフェノール0.3mgまで誘導体化することができる。米国環境保護庁EPA604メソッドには、試料に試薬を添加する方法が記載されている。

誘導体化の反応時間は、化合物によって大きく変わる。誘導体化の終了の見極めは、生成物のピーク値が上昇しなくなるまで一定の時間間隔をとりGC分析で追跡する。誘導体化が完全でない場合には、触媒の追加、別な溶媒の使用、反応温度の上昇、反応時間の延長、試薬濃度を上げるなどの工夫が必要である。

毒性-危険性-保存性-安定性

ペンタフルオロベンジルプロマイドは腐食性をもった催涙物質である。ヘキサオキサシクロオクタデカンは毒性と刺激性がある。乾燥した通気性のよい場所で、瓶またはアンプルを使用して、室温で保存する。換気のよい場所で使用すること。湿気があると反応が妨

げられ、効果が減少する。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後、保存し再使用する場合は、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.

参考文献

- F.K. Kawahara, *Anal. Chem.* 40, 2073 (1968).
 O. Gyllenhaal, *et al.*, *J. Chromatogr.* 129, 295 (1976).
 H.D. Durst, *et al.*, *Anal. Chem.* 47, 1797 (1975).
 P.T.-S. Pei, *et al.*, *Lipids* 11, 814 (1976).
 B. Davis, *Anal. Chem.* 49, 832 (1977).

製品情報

商品名	型番
Pentafluorobenzyl Bromide(PFBBr)	
5g	33001
Hexaoxacyclooctadecane(18-Crown-6)	
25g	33003-U
Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

- Handbook of Analytical Derivatization Reactions*,
 D.R. Knapp 23561

Esterate-M試薬 製品仕様書

アルキル化剤 (W2278A)

Esterate-Mは、ピリジン中ジメチルホルムアミド(dimethylformamide)/ジメチルアセタール(dimethylacetal)(2meq/mL)で構成される非常に反応性の高いメチル化試薬である。脂肪酸、アルコール、アミノ酸、フェノールのメチルエステル化に使用される。ほとんどの誘導体化反応は溶解と同時に反応を達成する。ガスクロマトグラフィー分析で利用する場合、多くの化合物は注入口で反応を達成することができる(Thenot, et al., Anal. Letters, 5, 217, 1972)。冷蔵/乾燥保存すれば、試薬は1年間安定である。

特徴

立体障害のあるアルコール、アミン、カルボン酸、フェノール類などのメチルエステル化に有効である。

一般的な作業手順

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

1. 反応容器に、10~50mgの試料を秤量する。状況に応じて、試料を溶媒*に溶解させる。その試料が水溶液の場合には、蒸発乾固させて、そのまま使用するか、または適切な溶媒*を添加する。
2. 試薬を1mL加える。テフロン製ライナー付キャップでバイアルをシールドする。
3. 試料&試薬を混合し、60°Cで10分間反応させる。
(注意：この反応はドラフトなど遮蔽された場所で保護具を装着し行うこと。)
4. 室温まで放冷する。
5. 誘導体化試料をGCで分析する。

反応手順

- 10~50mgの試料 (例：5mLの反応容器)
- ▼ (乾燥または適切な反応溶媒の添加)
 - ▼ 1mLの反応試薬の添加
 - ▼ 容器をシールドする
 - ▼ ボルテックスミキサーにより混合
 - ▼ 60°C、10分間 反応
 - ▼ 放冷
- 誘導体化された試料

*試薬に溶けにくい試料は、反応試薬を添加する前に、メタノール、塩化メチレン、アセトニトリル、クロロホルム等に溶解させる。

毒性-危険性-保存性-安定性

Esterate-Mは、引火性があり湿気に敏感な液体で、眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。この試薬を取り扱う場合には保護眼鏡と手袋を着用すること。火気から離し、乾燥した、通気性のよい場所に室温で保存する。使用時は、火気厳禁で、換気のよい場所で作業する。

特性

Dimethylformamide

CAS Number: 68-12-2

分子式: HCON(CH₃)₂

分子量: 73.10

沸点bp: 153°C

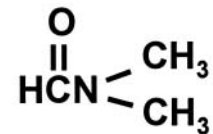
引火温度: 58°C

比重d: 0.9445

屈折率n_D: 1.42803 at 25°C

性状: 無色透明な液体

構造式



Dimethylacetal

CAS Number: 534-15-6

分子式: CH₃CH(OCH₃)₂

分子量: 90.12

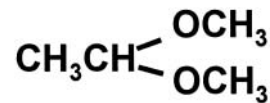
沸点bp: 64°C

比重d: 0.8501

屈折率n_D: 1.3668 at 20°C

性状: 無色透明な液体

構造式



製品情報

商品名	型番
Esterate M	
25mL	33140
Micoreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

4.アシル化 試薬

ペルフルオロ酸無水物試薬 製品仕様書

アシル化剤 (T497104)

無水トリフルオロ酢酸 (TFAA)、無水ペンタフルオロプロピオン酸物(PFPA)および無水ヘプタフルオロ酪酸 (HFBA) は、ペルフルオロアシル基を導入するアシル化試薬である。これらの試薬は、アルコール、アミンおよびフェノールを安定した揮発性の誘導体に変える。ペルフルオロ酸無水物試薬の主な用途は、GC/ECD(電子捕獲検出)分析のためのECD用ハロゲン化誘導体を調製することである。ECD検出器はハロゲン化誘導体に対して応答性が大きい。反応時間と反応温度を調整すれば、TFAA、PFPA、HFBA間の反応性は互換性を持たすことができる。酸無水物は単独で使用することもできるが、溶媒や触媒を使用すると、アシル化反応がスムーズ且つ高速に進行する。また反応性を高めるためにトリエチルアミン(TEA)やトリメチルアミン (TMA) などの塩基を添加することが多い。PFPAとHFBAは、酸スカベンジャーと一緒に用いるべきである。その理由は、反応の進行を助けることと、誘導体化反応より生じる酸性副生成物によるカラムの損傷を避けるためである。

TFAAは、これら3つの無水物の中で最も反応性が高く、また最も揮発性が高い。TFAAを使用した誘導体化反応においては酸性副生成物が形成される。アミノ酸とステロイドのアシル化に、TFAAが最も一般的に使用される。アミノ酸を誘導体化する主な目的は、揮発性の誘導体化物を得ることであり、ECDでモニタリングするためではない。

PFPAは、ECDまたはFID (炎イオン化検出) で検出できるアルコール、アミンおよびフェノールの揮発性誘導体化物を調製するために使用される。PFPAはカラムを損傷しないように酸スカベンジャーと共に使用すべきである。誘導体化物の分析温度は低い温度が要求される。

HFBAは、ECDに最も敏感な誘導体を提供する。PFPAの場合と同じく、ECDまたはFIDで検出できるアルコール、アミンおよびフェノールの揮発性誘導体化物を調製するために使用され、酸スカベンジャーと共に用いてカラムを傷めないようにしなければならない。

特徴/有用性

ECDまたはFID (炎イオン化検出) で検出可能なアルコール、アミンおよびフェノールの揮発性誘導体化物を調製するために使用される。

GC/MSによる麻薬の確認試験に用いられることが多い (TFAAはmethamphetamineの同定に、PFPAはアヘンやbenzoylecgonineの同定に、HFBAはamphetamineとphencyclidineの同定に使用される)。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実試料に容易に応用できる。アシル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート)を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

1. 試料50 μg (FIDの場合には250 μg) を0.5mLのベンゼンに溶解させる。
2. 0.05Mトリメチルアミン (酸スカベンジャー) のベンゼン溶液

特性

Trifluoroacetic Acid Anhydride

CAS Number: 407-25-0

分子式: $(\text{CF}_3 \text{CO})_2 \text{O}$

式量: 210.03

沸点bp: 39.5-40°C

比重d: 1.487

屈折率 n_D : <1.300

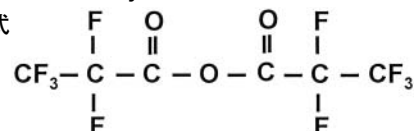
性状: 無色透明な液体

構造式



Pentafluoropropionic Acid Anhydride

構造式



CAS Number: 356-42-3

分子式: $(\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CO})_2 \text{O}$

式量: 310.05

沸点bp: 69-70°C

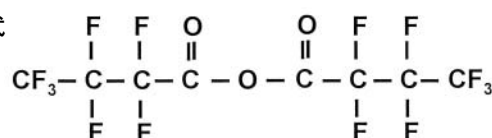
比重d: 1.571

屈折率 n_D : <1.300

性状: 無色透明な液体

Heptafluorobutyric Acid Anhydride

構造式



CAS Number: 336-59-4

分子式: $(\text{CF}_3 \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{CO})_2 \text{O}$

式量: 410.06

融点mp: -43°

比重d: 1.665

屈折率 n_D : 1.2870

性状: 無色透明な液体

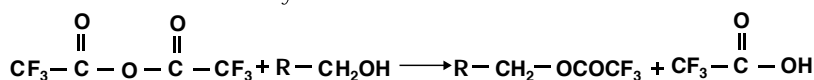
797-0244,0245,0246

を0.1mL加える。次に、10 μL のPFPA、HFBAまたはTFAAを添加する。

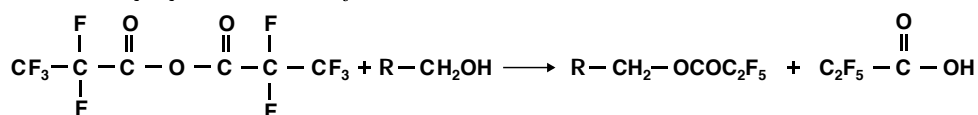
3. ビンの蓋をしてから15分間50°Cで加熱する。
4. 冷却後、5%アンモニア水を1mL加える。
5. 5分間振とうした後、層を分離させ、クロマトグラフにベンゼン (上) 層の一部を注入する。

誘導体化に要する時間は化合物によって大きく異なる。誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。

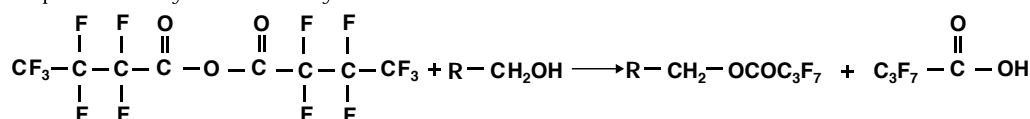
Trifluoroacetic Acid Anhydrides



Pentafluoropropionic Acid Anhydride



Heptafluorobutyric Acid Anhydride



797-0399

反応手順

50 μg (FIDの場合には250 μg) の試料

- ▼ 0.5mLのベンゼンに溶解
- ▼ 0.05Mトリメチルアミンのベンゼン溶液を0.1mL添加
- ▼ 10 μLのPFPA、HFBAまたはTFAAを添加
- ▼ 反応容器の栓をした後、15分間50°Cで加熱
- ▼ 冷却
- ▼ 5%アンモニア水を1mL添加
- ▼ 5分間振とう後、静置

誘導体化された試料 (ベンゼン (上) 層をGC分析)

反応機構 (文献1, 2)

アシル化とは置換可能な水素原子をもった官能基 (OH、NH又はSH基) にアシル基を導入することである。無水アシル化試薬は、酸性副生成物を生成する。この生成物は、分析カラムの液相に破壊の影響を与えるため、GC分析に先だって除去しなくてはならない。従って、無水試薬を使用したアシル化は、通常、酸性副生成物を受容できるピリジン、テトラヒドロフランなどの溶媒中で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

ペルフルオロアシル無水物は腐食性、引火性があり湿気に敏感である。乾燥した通気性のよい場所で、瓶またはアンプルを使用して、室温で保存する。換気のよい場所で作業し、発火源から離すこと。湿気があると反応が妨げられる。

ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後保存し、再使用する場合は、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.

参考資料

- F.F. Lawrence and J.J. Ryan, *J. Chromatogr.* 130, 97 (1977).
 D.E. Coffin, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 52, 1044 (1969).
 N.P. Sen, *J. Food Sci.* 34, 22 (1969).
 D.D. Clarke, et al., *J. Gas Chromatogr.* 5, 307 (1967).

製品情報

商品名	型番
TFAA	
10 x 1mL	33165-U
25mL	33164
PFPA	
10 x 1mL	33167
25mL	33168
HFBA	
10 x 1mL	33170-U
Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

Books

- Handbook of Analytical Derivatization Reactions*
 D.R. Knapp 23561

無水酢酸試薬 製品仕様書

アシル化剤 (T497121)

無水酢酸はアシル化試薬のひとつである。アシル化はアミノ基、ヒドロキシル基、チオール基の極性を減少させる。同時にアシル化は化合物の安定性と揮発性を高める。無水酢酸はピリジンなどの塩基性触媒と共に使用することができる。この組み合わせによって、円滑な反応が促進され、さらに溶媒能も向上する。ピリジンは、反応過程において形成される酸性の副生成物に対し受容体の役割を果たす。しかし、ピリジンは無水酢酸と反応して、N-アセチル-1,2-ジヒドロ-2-ピリジル酢酸を形成する。

特徴/有用性

アシル化は、GC/FID分析用に、アルコール、フェノールおよびアミンを、安定化および揮発化する手段で、シリル化と並ぶ方法である。アシル化化合物は対応するシリル化化合物よりも安定である

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実試料に容易に応用できる。アシル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS（物質安全データシート）を参照すること。

まずブランク試料、次に目的成分が存在する実試料に同様な作業を行う。

一般試料の場合

1. 試料5mgを5mLのクロロホルムに溶解させる。
2. 無水酢酸0.5mLと酢酸1mLを添加する。2~16時間50℃で加熱する。
3. 反応混合物をエバポレートし、余分な試薬を取り除く。
次に残留物を再度クロロホルムに溶解してGCで分析する。

反応手順

5mgの試料

- ▼ 5mLのクロロホルムに溶解させる
- ▼ 無水酢酸0.5mLと酢酸1mLを添加
- ▼ 2~16時間50℃で加熱
- ▼ 反応混合物をエバポレート
- ▼ 再度クロロホルムに溶解

誘導体化された試料（GCで分析）

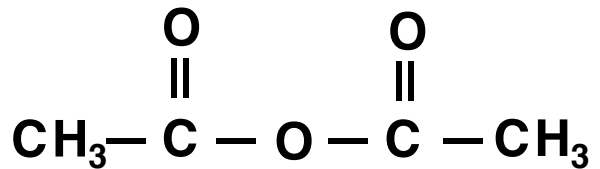
アルジトールの場合

1. 試料5mgを5mLのクロロホルムに溶解させる。
2. 無水酢酸とピリジン（1:1）の溶液1mLを添加する。20分間100℃で加熱する。
3. 反応混合物をエバポレートし、余分な試薬を取り除く。次に残留物を酢酸エチルに再溶解させてGCで分析する。

特性

Acetic Anhydride

構造式



CAS Number:108-24-7

分子式:(CH₃CO)₂O

式量: 102.09

比重d: 1.080-1.085

屈折率_D: 1.3901

性状:無色透明な液体

797-0243

反応手順

5mgの試料

- ▼ 5mLのクロロホルムに溶解
- ▼ 無水酢酸とピリジン（1:1）の溶液1mLを添加
- ▼ 20分間100℃で加熱。
- ▼ 反応混合物をエバポレート
- ▼ 酢酸エチルに溶解

誘導体化された試料（GCで分析）

誘導体化に要する時間は化合物によって大きく異なる。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物のピーク（GC分析）が上昇しなくなることをもって確認する。誘導体化が不完全な場合には、触媒の添加、適切な溶媒の再選択、より高い反応温度やより長い反応時間の設定、または高濃度の試薬の使用を考慮すべきである。



Adapted from Blau and Halket (1).

反応機構 (文献1, 2)

アシル化とは置換可能な水素原子をもった官能基 (OH, NH又はSH基) にアシル基を導入することである。無水アシル化試薬は、酸性副生成物を生成する。この生成物は、分析カラムの液相に破壊的影響を与えるため、GC分析に先だてて除去しなくてはならない。従って、無水酢酸試薬を使用したアシル化は、通常、酸性副生成物を受容できるピリジン、テトラヒドロフランなどの溶媒中で行われる。

毒性-危険性-保存性-安定性

無水酢酸は腐食性のある催涙物質である。酸化物質と強力に反応し、また水や水蒸気と接触すると激しく反応する。乾燥した通気性のよい場所で、瓶またはアンプルを使用して、室温で保存する。換気のよい場所で作業する。ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。開封後保存し、再使用する場合は、変性しているか否かを確認すること。

文献

1. K. Blau and J. Halket *Handbook of Derivatives for Chromatography* (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
2. D.R. Knapp *Handbook of Analytical Derivatization Reactions* John Wiley & Sons, New York, 1979.

参考資料

- C.J.W. Brooks and E.C. Horning, *Anal. Chem.* 36, 1540 (1964).
 E.C. Horning, *et al.*, *Anal. Chem.* 36, 1546 (1964).

製品情報

商品名	型番
Acetic Anhydride	
10 x 2mL	33085
Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa	
1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299
Books	
<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions,</i> D.R. Knapp	23561

5.その他

Trifluoroacetic acid (TFA) 試薬 製品仕様書

シリル化剤触媒 (T496027)

トリフルオロ酢酸 (trifluoroacetic acid, TFA) は多方面に有用な試薬である。TFAの主な使用法は、糖のシリル化における触媒、比較的大きなペプチドの精製用、イオンペア試薬、液体クロマトグラフィー用移動相への添加剤として利用される。

特徴/有用性

触媒: 酸触媒の少量添加は反応速度と収量を向上させる。酸触媒下、シリル基供与体のプロトン化はSi-X結合 (X基は脱離基) を弱める。TFA の誘導体は安定で、揮発性に富む。HMDSとTFAの組み合わせ使用は、塩化アンモニウム生成を押しやる。

イオンペア試薬: イオンペア逆相クロマトグラフィーにおけるイオンペア試薬としての使用は、ペプチドやタンパク質の極性差を拡大し、分離を向上させる。タンパク質の変性を避けるために、0.1% (v/v) 以下の濃度で使用する。

移動相添加剤: 逆相クロマトグラフィーにおいて、TFAの添加は、検出しやすくするイオン、固定相との親和性を上げるイオンを提供し安定化する。試料の分析システムへの注入は、平衡状態を乱し、検出されるイオン成分の分布に影響を与えるが、この影響を押しやることができる。

一般的な作業手順

ここに示すものは一般的な作業手順であるが、実際のアプリケーションに簡単に転用できる。シリル化剤を使用する時は、必ず安全上の注意を払うこと。特定の取り扱い情報についてはMSDS (物質安全データシート) を参照すること。TFAは湿気に対して極めて敏感であるため、乾燥雰囲気を取り扱う必要がある。

シロップ中の糖質

1. 1mLの反応容器に、60~70mg (80%可溶性糖質シロップ) の試料を秤量し、ピリジン1mLに溶解させる。
2. 900uLのHMDS、次に100uLのTFAを加える。30秒間振とう後、15分間静置する (時々振とうを行う)。一部をGC分析する。

反応手順

60~70mgの試料 (1mLの反応容器)

- ▼ ピリジン1mLを加え、溶解
- ▼ 900uLのHMDS、次に100uLのTFAを添加
- ▼ 30秒間振とう後、15分間静置 (時々振とうする)

誘導体化された試料

誘導体化に要する反応時間は化合物によって異なる。誘導体化反応終了の見極めは、一定時間毎に反応溶液を少量採取し、生成物ピーク (GC分析) が上昇しなくなることをもって確認する。

アフラトキシン

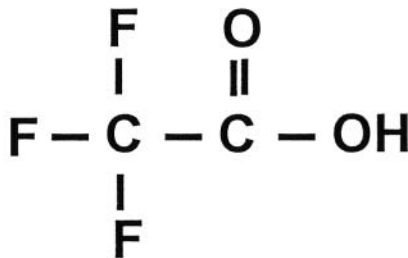
(AOAC Method 990.33, Official Methods of Analysis, 16th. Ed. 1995)

1. アフラトキシンを含む抽出試料をスクリュウキャップバイアルにとる。クリーンな窒素をフラッシュし、試料を乾燥させる。
2. 200uLのヘキサンを加え、アフラトキシンを再可溶させる。
3. 50uLのTFAを加え、キャップをする。30秒間、ボルテックスミキサーで攪拌後、5分間静置する。
4. 2.0mLの脱イオン水/アセトニトリル (9:1) を加える。30秒間、ボルテックスミキサーで攪拌後、静置して2層に分離するのを待つ。
5. 下層の水層を抽出する。この層にアフラトキシンが存在する。0.45umのシリンジチップタイプのフィルターでろ過後、一部を採取し、LCで分析する。

特性

Trifluoroacetic acid(TFA)

構造式



CAS Number: 76-05-1

分子式: CF₃COOH

式量: 114.02

沸点bp: 72.4°C

比重d: 1.480

屈折率n_D: 1.4010 at 20°C

性状: 無色透明な液体、湿度の影響を受けやすい

796-0342

反応手順

抽出試料 (スクリュウキャップバイアル)

- ▼ 窒素フラッシュで乾燥
- ▼ 200uLのヘキサンを加え、アフラトキシンを再可溶
- ▼ 50uLのTFAを加え、キャップをする
- ▼ 30秒間、ボルテックスミキサーで攪拌後、5分間静置
- ▼ 2.0mLの脱イオン水/アセトニトリル (9:1) 添加
- ▼ 30秒間、ボルテックスミキサーで攪拌後、静置
- ▼ 下層の水層を抽出
- ▼ 0.45umフィルターでろ過

誘導体化された試料

毒性-危険性-保存性-安定性

TFAは湿度に敏感な液体である。眼、皮膚、呼吸器官に対し刺激性がある。発火源から離れ、乾燥し通気の良い場所で、遮光性の茶褐色瓶またはアンプルに入れ室温で保存する。使用時は、火気厳禁で、換気の良い場所で作業する。

この試薬は、保存状態がよければ長期間安定であり、ラベルには未開封製品の推奨保存条件が表示してある。湿気は試薬と誘導体化物の両方を分解してしまう。湿気から保護するためスベルコではこの製品を窒素下で包装している。開封使用後に再び保存する場合は乾燥剤を使用して保存すること。再使用する前に、変性しているか否かを確認すること。

製品情報

商品名	型番
TFA	
10×1mL	33077
25mL	33075
100mL	33076

Microreaction Vessels with Hole Caps and Septa

1mL, (12個入)	33293
3mL, (12個入)	33297
5mL, (12個入)	33299

文献

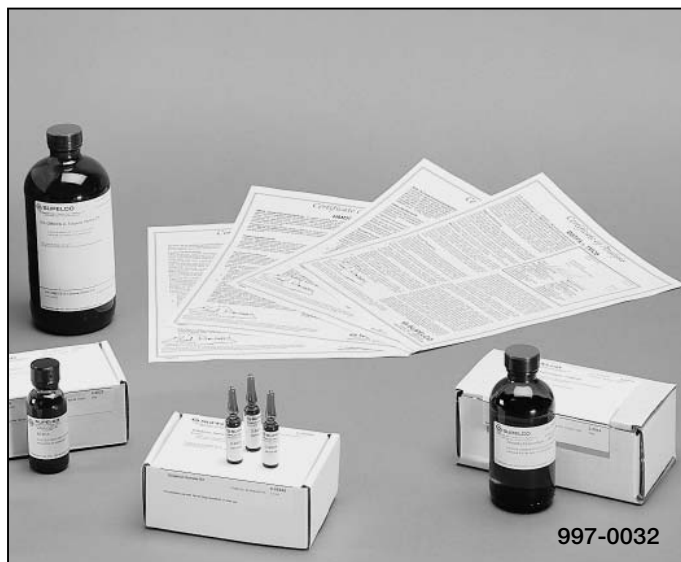
<i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> , D.R. Knapp	23561
--	-------

参考資料

K. Blau and J. Halket <i>Handbook of Derivatives for Chromatography</i> (2nd ed.) John Wiley & Sons, New York, 1993.
D.R. Knapp <i>Handbook of Analytical Derivatization Reactions</i> John Wiley & Sons, New York, 1979.
M. Morvai, P. I. MonInar <i>Simultaneous Gas Chromatographic Quantitation of Sugars and Acids in Citrus Fruits, Pears, Bananas, Grapes, Apples and Tomatoes</i> <i>Chromatographia</i> , 34 (9-10): 502-504 (1992).
G.W. Chapman, R.J. Horvat <i>Determination of Non-volatile (Organic) Acids and Sugars from Fruits and Sweet Potato Extracts by Capillary GLC and GLC-MS</i> , <i>J. Agric. Food Chem.</i> , 37 (4): 947-950 (1989).
P. Englmaier <i>High Resolution GLC of Carbohydrates as Their DithioacetalTrimethylsilylates and Trifluoroacetates</i> <i>J. High Res. Chromatogr.</i> , 13 (2), 121-125 (1990).

誘導体化試薬キット 製品仕様書

アシル化、シリル化、アルキル化剤 (T497055)



シリル化試薬キット

シリル化試薬は、-NH、-OH及び-SH基と反応して、被分析物の揮発性と安定性を増加させます。その結果として、検出感度が向上します。シリル化はアミド、ニトロソアミン、糖、ステロイドの誘導体化に有用です。またシリル化誘導体はほとんどの検出システムに有効です。

アルキル/エステル化試薬 (FID用)

エステル化、すなわち、酸とアルコールが反応してエステルを生成する過程は、周知のアルキル化反応のひとつです。アルキルエステルは安定性に優れ、簡便、高速且つ定量的なGC分析が可能です。酸性または塩基性触媒存在下におけるアルキル化試薬は、特に脂質と油のエステル交換反応に有用です。FID用アルキル化試薬キットは、FID検出器に適した誘導体が得られます。

アルキルエステル化試薬 (ECD用)

ハロゲンを含むアルキル化試薬は、ECD検出器による微量分析用に、酸性水素 (例えば、カルボン酸やフェノール類) を含有する化合物を誘導体化に有用です。ECD用アルキル化試薬キットにより、ECD検出により適した試薬の選択ができます。

スペルコの誘導体化試薬サンプラーキットを用いれば、目的の分析に必要な試薬を、余分な試薬の購入、保存、廃棄をすることなく決定することができます。スペルコは、純度の仕様及び反応効率の検査により各試薬のロットごとに常に一定で、高い反応性を保証できます。殆どの試薬に関し、反応性、ロットの純度、誘導体化操作方法、取り扱い及び保存方法を記載した説明書があります。4つのキットは関連試薬グループでまとめられています。

アシル化試薬キット

アシル化は、活性水素を含有する化合物 (-NH、-OH、-SH) をアミド、エステル、チオエステルに変換します。アシル化により化合物の安定性を向上させるとともに、揮発性を増大させます。時にハロゲンを含むアシル化試薬は、ECD検出器による微量分析に有効です。

シリル化試薬キット	
キット内容	
BSA	
BSTFA	
BSTFA+TMCS, 99:1 (Sylon BFT)	
HMDS+TMCS, 3:1 (Sylon HT)	
TMSI	
各3本×1 mL入り	
CAT NO.	505846
備考	

ECD用アルキルエステル化試薬キット	
キット内容	
BCl ₃ -2-Chloroethanol (11% w/w)	
BCl ₃ -Methanol (12% w/w)	
Hexaoxacyclooctadecane (18 crown 6) (1g)	
Pentafluorobenzyl bromide (PFBBBr)	
別途記載を除き 各3本×1 mL入り	
CAT NO.	お問合せください。
備考	毒・冷

FID用アルキルエステル化試薬キット	
キット内容	
BF ₃ -Methanol	
Methanolic Base	
Methanolic HCl (0.5N)	
Methanolic HCl (3N)	
TMAH, 0.2M in methanol	
各3本×1 mL入り	
CAT NO.	505854
備考	劇・冷

アシル化試薬キット	
キット内容	
Acetic anhydride (3×2mL)	
Heptafluorobutyric anhydride	
Pentafluoropropionic anhydride	
Trifluoroacetic anhydride	
別途記載を除き 各3本×1 mL入り	
CAT NO.	505862
備考	

■シリル化試薬

品名・内容	容量	CAT NO.	備考
BSA	144 × 0.1mL	33035-U	
	20 × 1mL	33036	
	1 × 25mL	33037-U	
BSA+TMCS, 5:1 (SYLON BT)	20 × 1mL	33018	
	1 × 25mL	33019-U	
BSA+TMCS+TMSI, 3:2:3 (SYLON BTZ)	144 × 0.1mL	33151	
	20 × 1mL	33030	
	1 × 25mL	33031-U	
BSTFA	144 × 0.1mL	33084	
	20 × 1mL	33024	
	1 × 25mL	33027	
BSTFA+TMCS, 99:1 (SYLON BFT)	144 × 0.1mL	33154-U	
	20 × 1mL	33148	
	1 × 25mL	33155-U	
	1 × 50mL	33149-U	
HMDS	1 × 30mL	33350-U	
	1 × 100mL	33011	
HMDS+TMCS, 3:1 (SYLON HT)	20 × 1mL	33046	
HMDS+TMCS+Pyridine 3:1:9 (SYLON HTP)	20 × 1mL	33038	
	1 × 25mL	33039	
TFA(触媒)	10 × 1mL	33077	
	1 × 25mL	33075	
	1 × 100mL	33076	
TMCS	1 × 100mL	33014	
TMSI	1 × 25mL	33068-U	
TMSI+Pyridine, 1:4 (SYLON TP)	20 × 1mL	33159-U	
	1 × 25mL	33156-U	
t-Butyldimethylsilylimidazole -Dimethylformamide	10 × 1mL	33092-U	
DMDCS	1 × 100mL	33009	
5% DMDCS in toluene (SYLON CT)	1 × 400mL	33065-U	
Rejuv-8	1 × 25mL	33059-U	

※シリル化剤の強さはTMSI>BSTFA>BSA>TMCS>HMDSの順になります。

■アルキルエステル化試薬

品名・内容	容量	CAT NO.	備考
BCl ₃ -Methanol(12% w/w)	20 × 1mL	33353	冷
	20 × 2mL	33089-U	冷
	1 × 400mL	33033	冷
BF ₃ -Butanol(10% w/w)	10 × 5mL	33126-U	冷
	1 × 100mL	33125-U	冷
BF ₃ -Methanol(10% w/w)	20 × 1mL	33356	冷
	19 × 2mL	33020-U	冷
	10 × 5mL	33040-U	冷
	1 × 400mL	33021	冷
Methanolic Base	0.5N	1 × 30mL	33352 冷
	0.5N	1 × 100mL	33080 冷
Methanolic HCl	0.5N	20 × 1mL	33354 冷
	0.5N	10 × 5mL	33095 冷
	3N	20 × 1mL	33355 劇・冷
	3N	10 × 3mL	33051 劇・冷
	3N	1 × 400mL	33050-U 劇・冷
Methanolic H ₂ SO ₄ (10% w/w)	6 × 5mL	506516	
TMAH, 0.2M in methanol	10 × 1mL	33358-U	
	1 × 10mL	33097-U	
DMP (2, 2-Dimethoxypropane)	25g	33053	
Esterate M	1 × 25mL	33140	
18 crown 6	25g	33003-U	
O-Methoxyamine HCl	5g	33045-U	
Pentafluorobenzyl Bromide	5g	33001	

■アシル化試薬

品名・内容	容量	CAT NO.	備考
Acetic anhydride	10 × 2mL	33085	
HFBA	10 × 1mL	33170-U	
PFPA	10 × 1mL	33167	
	1 × 25mL	33168	
TFAA	10 × 1mL	33165-U	
	1 × 25mL	33164	

* BCl₃-2-Chloroethanol製品につきましては、スペルコ事業部までお問い合わせください。

毒：毒物及び劇物取締法に基づく毒物
劇：毒物及び劇物取締法に基づく劇物
冷：冷蔵保存品



SIGMA-ALDRICH

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4階

【スペルコ事業部】

■製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ■

TEL:03-5796-7350 FAX:03-5796-7355 E-mail:sialjpsp@sial.com

■在庫照会・ご注文に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ■

TEL.03-5796-7320 FAX.03-5796-7325

■大阪営業所■

〒532-0004 大阪市淀川区西宮原2-7-38 新大阪西浦ビル

TEL:06-6397-5963 FAX:06-6397-4649

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ