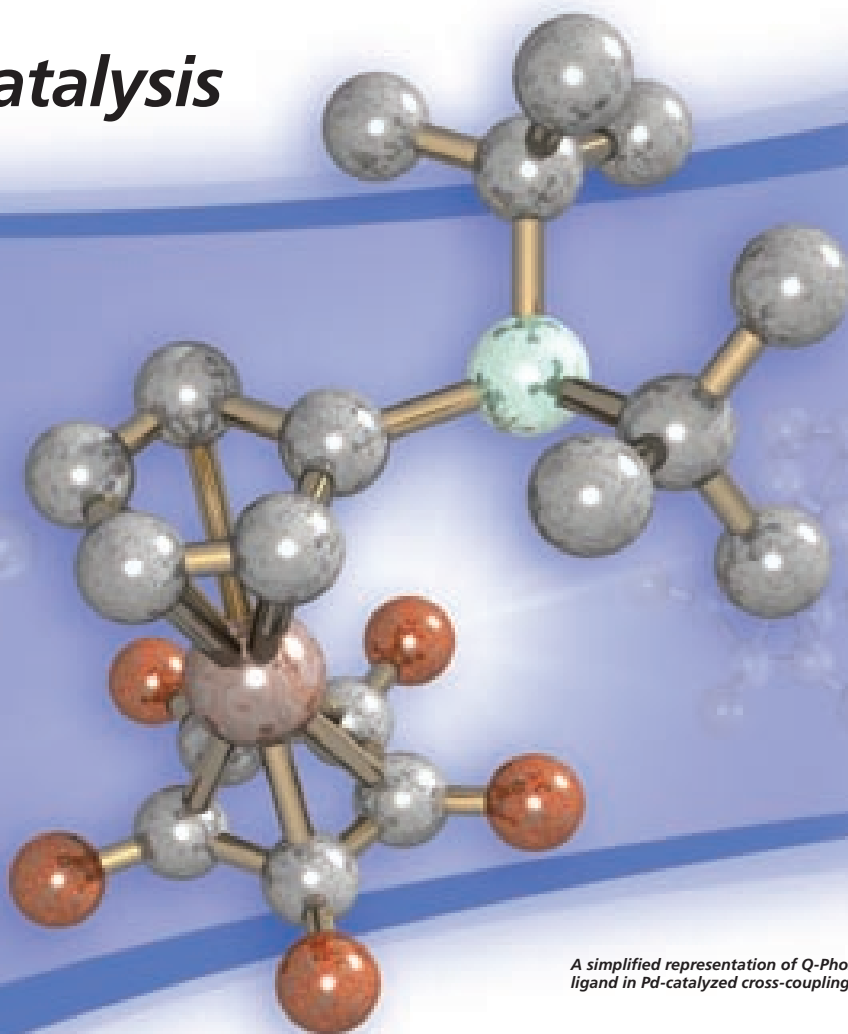


新しい触媒 Vol.3

*Catalysis*



*A simplified representation of Q-Phos: a potent ligand in Pd-catalyzed cross-coupling reactions.*

CATALYSTS FOR  
CARBONYLATION

PALLADACYCLE  
COUPLING CATALYSTS

NON-PROPRIETARY  
PHOSPHINE LIGANDS

Q-PHOS

NANOPARTICULATE  
Rh AND Pd CATALYSTS

## はじめに

遷移金属触媒は、バルク量の化学物質を工業的に生産する場合にきわめて重要な役割を果たしています。その結果、分子の合成を効率よく行いたいという化学者のニーズから生じる、革新的で化学的に堅牢しかも安価な触媒や配位子が欲しいという要望が途絶えることはありません。Sigma-Aldrich は、複雑な化学構造を迅速に構築するための最先端の製品を提供しています。Bedford のパラダサイクル触媒は、きわめてわずかな使用量で鈴木カップリング反応を効果的に進行させます。パラジウム錯体 BippyPhos, TrippyPhos, および A<sup>1a</sup> Phos はいずれも、既存の C-C および C-N 結合形成の手法におけるギャップを埋めるものです。Hartwig の Q-Phos は堅牢な配位子で、さまざまなカップリング反応を効果的に進行させることが可能です。今号では、弊社の触媒ポートフォリオに新たに加わった上記その他の有用な製品の応用例を紹介します。

Sigma-Aldrich は、目的の標的分子の合成に用いる触媒と配位子の分野でお客様に選ばれるサプライヤーとなるべく努力しています。弊社は、幅広いビルディングブロック類を取り扱っており、各種試薬と触媒などを単一のサプライヤーから供給することで皆様の研究計画の統合が可能です。製品一覧は弊社 Web サイト [sigma-aldrich.com/catalogysis](http://sigma-aldrich.com/catalogysis) でご覧いただけます。皆様の研究に必要な製品が見つからない場合は、[sialjpts@sial.com](mailto:sialjpts@sial.com) へお気軽にご連絡ください。

## Aldrichimica Acta

### 季刊誌 Acta は無料でお届けしています

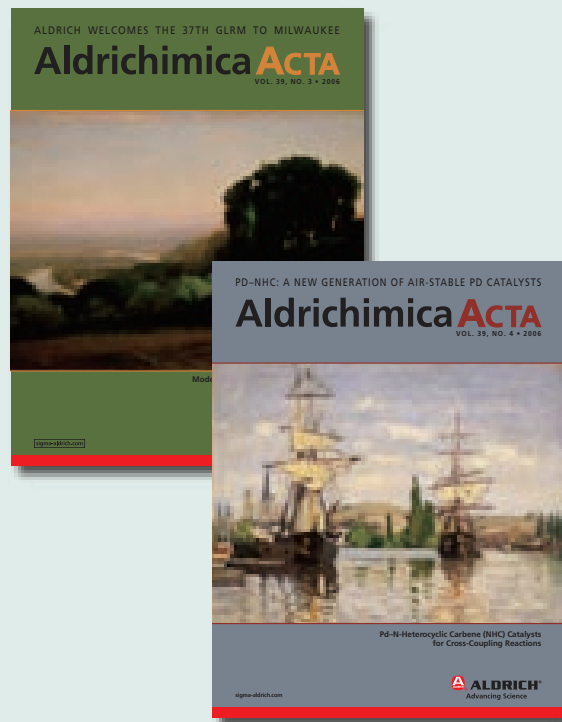
Aldrichimica Acta (アクタ) は、化学者の国際的な研究討論の場として 40 年間にわたり皆様にご愛読いただいております。世界各国の研究者が執筆者となり、主に、有機、有機金属、生物有機、無機化学の合成に関するテーマについて幅広い内容の記事を掲載しています。

Aldrichimica Acta に掲載されているのは専門的な記事・論文ばかりではありません。たとえば実験のちょっとしたコツやアイデアを化学者同士で交換し合う“Lab Notes”のようなコーナーもあります。また、アルドリッチの最新化合物、実験器具、書籍などもご紹介しています。

アクタは年に 3 ~ 4 回発行され、現在世界各国 12 万人の研究者の皆様にご愛読いただいております。

アクタをご希望の方、また、過去に発行されたナックナンバーをご覧になりたい方は、下記 URL へアクセスしてください。

<http://www.sigma-aldrich.co.jp/aldrich/acta/>



## 表紙について

表紙の図は、立体障害の大きな Q-Phos の 3 次元構造を表します。わかりやすいように、芳香環をオレンジ色の球で表し、水素原子を省略してあります。Q-Phos は触媒反応における強力な配位子で、C-O、C-N、および C-C 結合形成反応に関与します。

## Catalysts for Carbonylation

コーネル大学の Geoffrey Coates 教授らは、酸素親和性の高いルイス酸とコバルト テトラカルボニルアニオンからなる環拡大カルボニル化反応用触媒(1-3, Figure 1)を調製し、これを用いてエポキシドからβ-ラク톤を、またβ-ラクトンから無水コハク酸を得たと報告しました(Scheme 1)<sup>1,2</sup>。触媒3を用いれば、二重カルボニル化反応によりエポキシドから直接コハク酸をワンポットで合成することが可能です<sup>3</sup>。この触媒は、入手容易な配位子である金属塩化物([L<sub>n</sub>M]Cl)とNaCo(CO)<sub>4</sub>から調製します<sup>1,2</sup>。

一般化されたβ-ラクトン形成の触媒反応サイクルにおいては、まず金属反応中心において THF 配位子がエポキシドの酸素原子により置換され、続いて置換基の数がより少ない炭素原子においてコバルト テトラカルボニルアニオンによる求核的開環反応が起こります(Figure 2)。ついでCOの挿入反応が迅速に進行した後、閉環反応と触媒の再生が起こります<sup>4</sup>。この反応機構と矛盾のない位置選択性、置換を受けたエポキシド炭素における立体化学の保持およびラク톤の炭素における立体化学の反転が実際に観察されています(Figure 2, path A)。低CO圧下で観察される副反応は、HCo(CO)<sub>4</sub>の脱離によるケトン形成です(path B)。β-ラクトンから無水コハク酸を生じる環拡大反応も、同様の触媒反応サイクルを経由します。2通りの触媒反応機構に関するより詳細な議論が、すでに報告されています<sup>3,5</sup>。

これらの1段階カルボニル化反応は、無溶媒条件下、あるいはエーテル類(例 DME)のような極性で水素供与性のない溶媒中でも、迅速に進行します。触媒使用量は一般に0.5-2 mol %です。この反応により、200 psi もしくはそれ以上のCO圧に

おいて基本的に純粋とってよい生成物が高収率で得られます。触媒2を用いれば、1気圧といったさらに低いCO圧で環拡張反応が可能となりますが<sup>6</sup>、この場合少量のケトンが生じます(path B)。反応は、シリルエーテル、オレフィン、エステルなどのアルキル置換基に対し許容性を示します(Table 1 および Table 2)<sup>2,6</sup>。

触媒3による二重カルボニル化反応過程は2段階で進行し、エポキシドのカルボニル化が完了してはじめてβ-ラク톤のカルボニル化が起こります。最適の溶媒は1,4-ジオキサンです。検討のためCO圧850 psiでカルボニル化反応を行っています。CO圧を100 psiまで下げても反応は進行します。低CO圧、もしくはCO不在下においては、エポキシドは転位反応を受けてケトンを生じます。無溶媒条件下では、少量のポリエステルが生じます。この二重カルボニル化反応過程は生成物の収率が高く、精製の必要もほとんどないといっている上、アルキル、アリール、オレフィン、エーテル、シリルエーテル、エステル、アミド、およびニトリルなどの官能基に対し許容性を示します(Table 3)<sup>3</sup>。オキセタン<sup>2</sup>やN-トシルアジリジン<sup>4</sup>もカルボニル化環拡大反応を受けることが報告されています(Scheme 2)。

Sigma-Aldrich はこれらのカルボニル化反応触媒を全世界の研究者に提供しています。

**References:** (1) Getzler, Y. D. Y. L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1174. (2) Getzler, Y. D. Y. L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6842. (3) Rowley, J. M. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4948. (4) Schmidt, J. A. R. et al. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 373. (5) Church, T. L. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10125. (6) Kramer, J. W. et al. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3709. (7) Mahadevan, V.; Getzler, Y. D. Y. L.; Coates, G. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *41*, 2781.

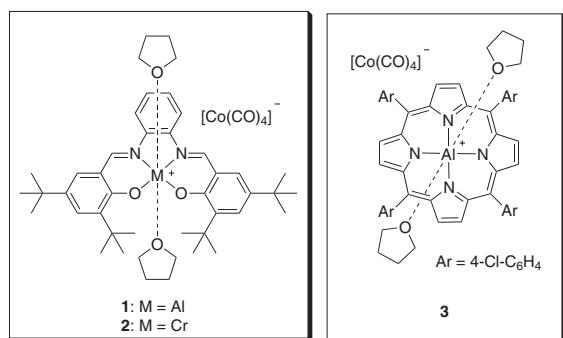
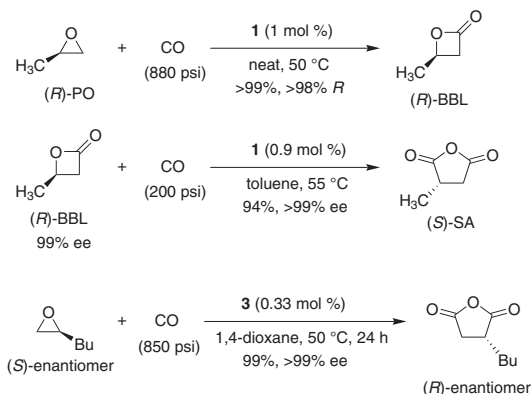


Figure 1



Scheme 1

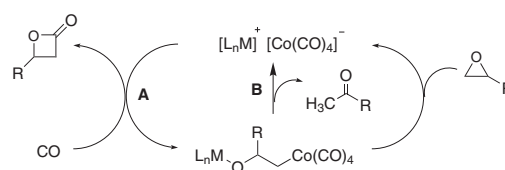
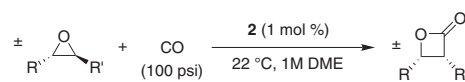
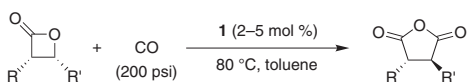


Figure 2



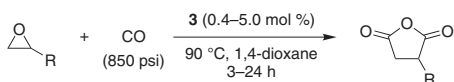
Entry	R	R'	Yield (%)
1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H	>98
2	CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	H	>98
3	CH <sub>2</sub> OTBS	H	>98
4	CH <sub>2</sub> OC(O)Ph	H	>98

Table 1



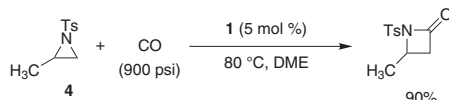
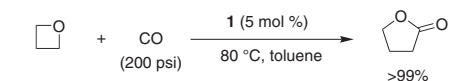
Entry	R	R'	Yield (%)
1	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	>99
2	H	CH <sub>2</sub> OTBS	97
3	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	90

Table 2



Entry	R	Yield (%)
1	Cy	97
2	CH <sub>2</sub> OTBS	98
3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CN	99
4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> C(O)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	98

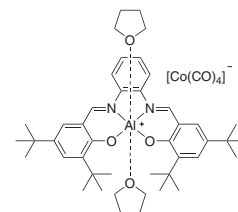
Table 3



Scheme 2

**[N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-phenylene-diamino-aluminum-di-THF]tetracarbonylcobaltate** NEW

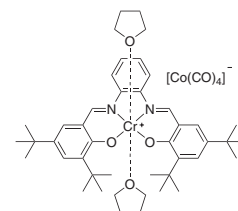
C<sub>48</sub>H<sub>62</sub>AlCoN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
FW: 880.93



674699-250MG	250 mg	¥6,400
674699-1G	1 g	¥19,000

**[N,N'-Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-1,2-phenylene-diamino-chromium-di-THF]tetracarbonylcobaltate** NEW

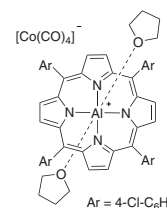
C<sub>48</sub>H<sub>62</sub>CoCrN<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
FW: 905.94



674680-250MG	250 mg	¥7,000
674680-1G	1 g	¥22,000

**Tetrakis(4-chlorophenyl)porphinebis-(tetrahydrofuran)aluminum tetracarbonylcobaltate** NEW

C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>AlCl<sub>4</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>6</sub>  
FW: 1092.67



681474-250MG	250 mg	¥6,000
681474-1G	1 g	¥19,000

**Jørgensen Organocatalyst for Asymmetric Catalysis**

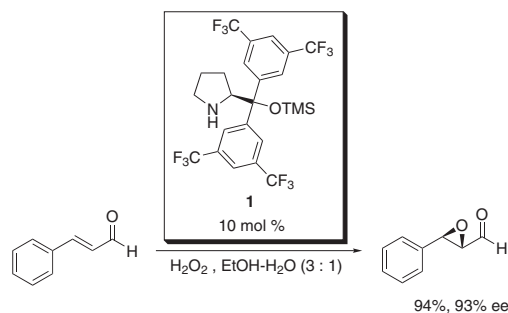
最近、Jørgensen のグループは、エタノールおよび水溶液中における  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和アルデヒドのエポキシ化反応に効果的な有機触媒としてプロリノール型のシリルエーテル **1** を用いたと報告しました。過酸化水素を酸化剤とし、反応は中程度から良好な収率で進行し、不斉収率も最大 96% ee を達成しています。

**(R)- $\alpha,\alpha$ -Bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-2-pyrrolidinemethanol trimethylsilyl ether** NEW

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>F<sub>12</sub>NOSi  
677213-1G 1 g ¥7,900

**(S)- $\alpha,\alpha$ -Bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]-2-pyrrolidinemethanol trimethylsilyl ether** NEW

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>F<sub>12</sub>NOSi  
[848821-61-4]  
677019-1G 1 g ¥7,900



(1) Zhuang, W. et al. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 3883.

## Palladacycle Coupling Catalysts

### Bedford Catalysts

Bedford のグループが開発したパラダサイクル触媒は、活性化が困難な芳香族塩化物を用いたさまざまなカップリング反応をきわめてわずかな使用量で効果的に進めることが可能な、選り抜きの触媒群の例です (Figure 1)<sup>1</sup>。たとえば、モノマー錯体 **1** は、単体の場合でも、化合物 **2** を in situ で PCy<sub>3</sub> 処理して得た場合でも、芳香族ボロン酸と芳香族塩化物の鈴木カップリング反応において高い触媒活性を示し、ターンオーバー数 (TON) は 1,000,000 を上回ります。

Table 1 に示す通り、0.00005% という低い触媒使用量で、電子により活性化を受けた芳香族塩化物と活性化を受けない芳香族塩化物の双方が単純なボロン酸とカップリング反応を行います。反応条件を最適化した結果、化合物 **2** に対し 2 当量のホスフィン配位子を要求し、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を塩基として使用します。

芳香族塩化物の Suzuki カップリング反応に適用されるものとほとんど同一の反応条件を、アリールもしくはビニルスズ試薬と芳香族塩化物との Stille カップリング反応にも適用し、ビアリールもしくはスチレン誘導体を得ることが可能です (Scheme 1)<sup>2</sup>。

最後に、触媒前駆体 **2** を P(*t*-Bu)<sub>3</sub> で処理すると、ジアリールアミン、アルキルアリールアミン、およびジアルキルアミンによる芳香族塩化物のアミノ化反応にきわめて高い活性を示す触媒系が得られます (Scheme 2)<sup>3</sup>。収率はおおむね 80% を超え、他のカップリング反応の場合と同様、アミノ化反応においても、触媒使用量は一般的な反応法と比較してより少なくなっています。

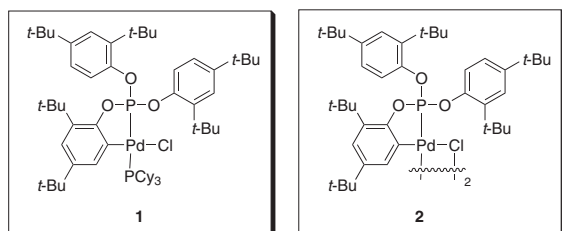
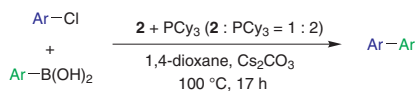
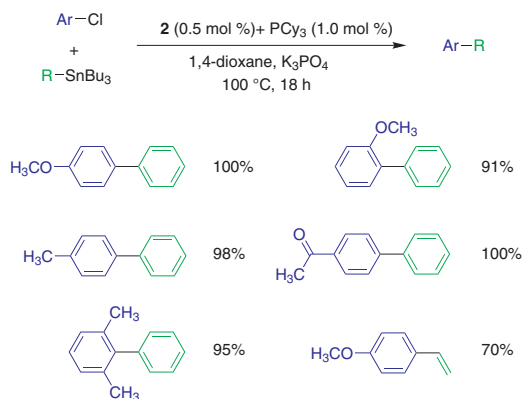


Figure 1

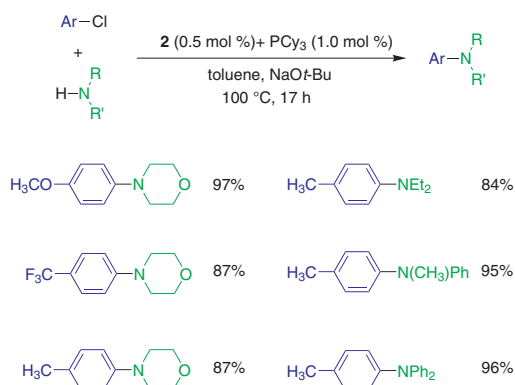


Entry	Product	Pd loading (%)	Conversion (%)	TON
1		0.005	100	10000
2		0.0005	82	82000
3		0.00005	88	880000
4		0.00005	92	920000
5		0.00005	100	1000000

Table 1



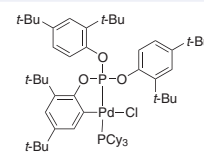
Scheme 1



Scheme 2

### Chloro(η<sup>2</sup>-P,C-tris(2,4-di-*tert*-butylphenyl)phosphite)-(tricyclohexylphosphine)palladium(II)

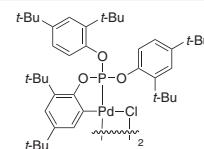
SamCat  
C<sub>60</sub>H<sub>95</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>Pd  
FW: 1068.22



667315-250MG	250 mg	¥10,000
667315-1G	1 g	¥36,000
667315-5G	5 g	¥125,000

### 2-[Bis(2,4-di-*tert*-butylphenoxy)phosphinoxy]-3,5-di(*tert*-butyl)phenyl-palladium(II) chloride dimer, purum, ~12% as Pd

Bedford's Catalyst  
C<sub>84</sub>H<sub>124</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>  
FW: 1575.57  
[217189-40-7]



94905-1G-F	1 g	¥41,900
------------	-----	---------

バルク供給 / スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

## Nájera Catalysts

Alicante 大学(スペイン)の Carmen Nájera 教授らが導入したオキシム由来のパラダサイクル **3** および **4** (Figure 2) は、きわめて反応効率のよいホスフィンを含まない触媒前駆体で、さまざまな C-C 結合反応プロセスに使用可能です。熱に対してきわめて安定で、酸素にも水分にも影響を受けず、反応中にナノ粒子状のパラジウムを徐々に生じます<sup>5</sup>。これらのパラダサイクル触媒は、対応するベンゾフェノンおよびアセトフェノンオキシムからテトラクロロパラジウム酸リチウムによる芳香族部分のメタル化反応を経て、容易に得られます (Scheme 3)<sup>4</sup>。

触媒 **3** が有機溶媒中の C-C 結合形成反応において最も高い活性を示したのに対し、触媒 **4** は水中もしくは水性溶媒中で高活性を発現します<sup>4</sup>。これらのパラダサイクル触媒による C-C 結合形成反応プロセスとしては、Heck- 溝呂木,<sup>6</sup> 鈴木-宮浦,<sup>7,8</sup> 菌頭,<sup>9</sup> Sila- 菌頭,<sup>9</sup> Ullmann,<sup>4</sup> および Stille<sup>10</sup> のカップリング反応があげられ、その例を Scheme 4 に示しました<sup>4</sup>。

パラダサイクル **4** が電子欠乏性オレフィンのモノアリール化および  $\beta$ ,  $\beta$ -ジアリール化反応の効率のよい触媒前駆体となるのに対し (Scheme 5)<sup>5</sup>、**3** は共役ジエンの直接合成反応における末端アセチレンのホモカップリング反応を効果的に触媒します (Scheme 6)<sup>9</sup>。

パラダサイクル **3** は、銅を使用しないイソンの合成反応<sup>11</sup> や末端および内部アセチレンからの 2,3-二置換インドールの直接合成反応<sup>6</sup> も促進します (Scheme 7)。

**References:** (1) (a) Bedford, R. B. et al. *Chem. Commun.* **2002**, 2610. (b) Bedford, R. B. et al. *Angew Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 4120. (2) Bedford, R. B. et al. *Chem. Commun.* **2002**, 2608. (3) Bedford, R. B.; Blake, M. E. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1107. (4) Alonso, D. A. et al. *Synthesis* **2004**, 1713. (5) Botella, L.; Nájera, C. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 4360. (6) Alonso, D. A. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 172. (7) Alonso, D. A. et al. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5588. (8) Botella, L.; Nájera, C. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 663, 46. (9) Alonso, D. A. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 1146. (10) Alonso, D. A. et al. *Org. Lett.* **2000**, 2, 1823. (11) Alonso, D. A. et al. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 1615.

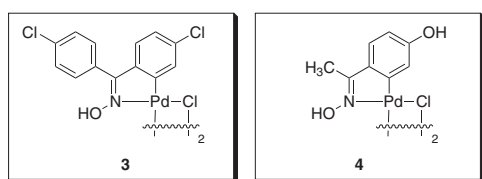
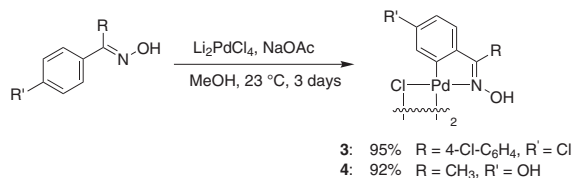
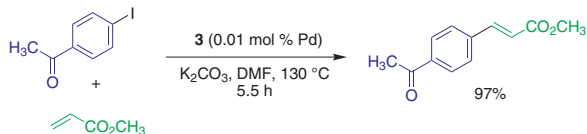


Figure 2

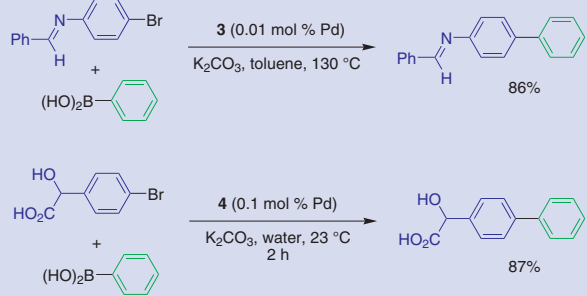


Scheme 3

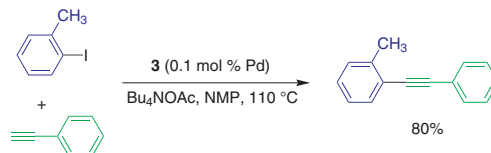
### Heck-Mizoroki:



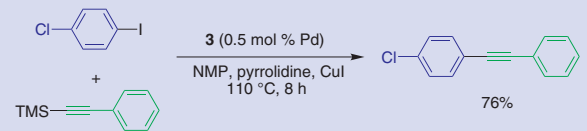
### Suzuki-Miyaura:



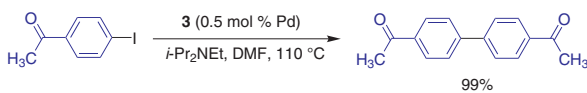
### Sonogashira:



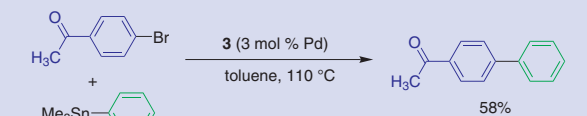
### Sila-Sonogashira:



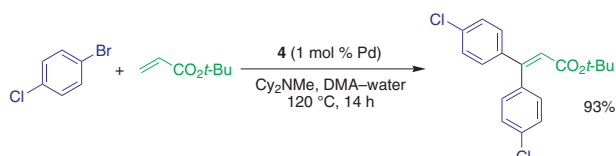
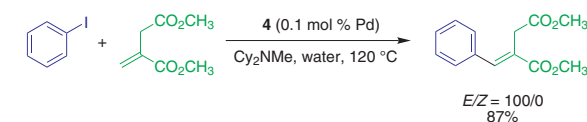
### Ullmann:



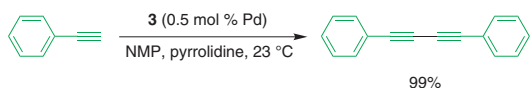
### Stille:



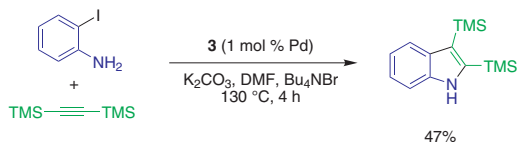
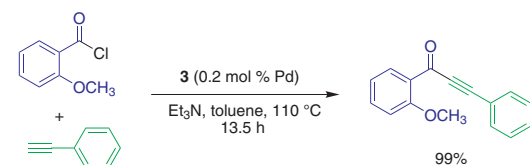
Scheme 4



Scheme 5



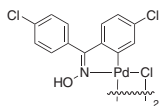
Scheme 6



Scheme 7

**Di- $\mu$ -chlorobis[5-chloro-2-[(4-chlorophenyl)-(hydroxyimino- $\kappa$ N)methyl]phenyl- $\kappa$ C]palladium dimer, 97%** NEW

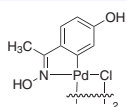
Nájera Catalyst I  
C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>  
FW: 813.98  
[287410-78-0]



668923-250MG	250 mg	¥9,800
668923-1G	1 g	¥30,400

**Di- $\mu$ -chlorobis[5-hydroxy-2-[1-(hydroxyimino- $\kappa$ N)ethyl]phenyl- $\kappa$ C]palladium(II) dimer, 98%** NEW

Nájera Catalyst II  
C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pd<sub>2</sub>  
FW: 584.06  
[419581-64-9]

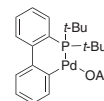


668532-250MG	250 mg	¥15,000
668532-1G	1 g	¥39,600

## Other Palladacycles

**2-(2'-Di-tert-butylphosphine)biphenylpalladium(II) acetate, 97%** NEW

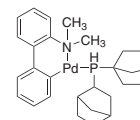
C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Pd  
FW: 462.86  
[577971-19-8]



655414-250MG	250 mg	¥7,700
655414-1G	1 g	¥19,900

**2'-(Dimethylamino)-2-biphenyl-palladium(II) chloride dinorbonylphosphine complex, puriss.,  $\geq$ 99.0%** NEW

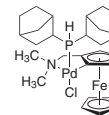
C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>ClNPPd  
FW: 560.45  
[359803-53-5]



36037-250MG-F	250 mg	¥15,900
36037-1G-F	1 g	¥48,700
36037-5G-F	5 g	¥210,600

**2-(Dimethylaminomethyl)ferrocen-1-yl-palladium(II) chloride dinorbonylphosphine complex, purum,  $\geq$ 97.0%** NEW

C<sub>27</sub>H<sub>39</sub>ClFeNPPd  
FW: 606.30  
[614753-51-4]



44696-250MG-F	250 mg	¥16,800
44696-1G-F	1 g	¥49,800



Monthly Chemistry E-Newsletter

**Got ChemNews?**

[sigma-aldrich.com/chemnews](http://sigma-aldrich.com/chemnews)

バルク供給/スケールアップのご相談は...

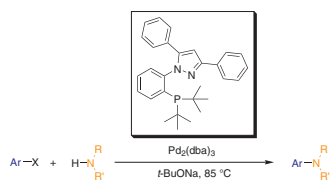
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:safcpj@sial.com

## Non-Proprietary Phosphine Ligands

製薬業界において、Pd 触媒による反応プロセスは、重要な化学結合を形成するための信頼性の高い方法としてしばしば利用されてきました。C-C および C-N 結合形成を効率よく促進する配位子は多数ありますが、既存の手法では達成できない結合形成を実現する配位子へのニーズは今なお存在します。このため、重要な C-C および C-N 結合反応に対し、いくつかの製薬企業から、特許による制約のない配位子の応用が最近詳細に報告されています。

Pfizer 社の Singer のグループは、Pd 触媒による芳香族ハロゲン化物のアミノ化反応の効率的な配位子を報告しました (Table 1)<sup>1</sup>。フェニルピラゾール配位子、TrippyPhos は、アミンと芳香族塩ハロゲン化物の双方の官能基適用性が広く、しかも多くの場合 1 mol% という少量で触媒能を発揮します (Scheme 1)。

Singer のグループのさらに新しい研究<sup>1b</sup>では、TrippyPhos よりもさらに汎用性の広いトリフェニルピラゾール配位子、BippyPhos が開発されています (Table 2)。BippyPhos は、β-ヒドリド脱離を受けやすい第一級アミンに対して特に有効です。検討された芳香族ハロゲン化物と芳香族アミンのいくつかを Table 2 に示します。Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> は一般にアミノ化反応におけるパラジウム源として用いられています (Scheme 2)。



Scheme 1

Entry	X	Product	Yield (%)
1	Br		93
2	Cl		90
3	Br		99
4	Br		90
5	Br		88
6	Br		68
7	Br		99
8	Br		87
9	Br		95
10	Br		90
11	Br		89

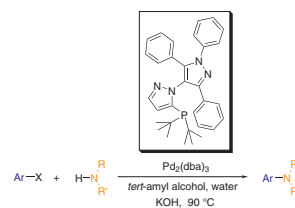
Table 1

Pd(OAc)<sub>2</sub> を用いた場合、第一級アミンから生成物は得られません。触媒量を 2 mol% まで増やすと、2-クロロピリジンについては収率よく変換されました。

芳香族ヘテロ環ハロゲン化物の鈴木-宮浦クロスカップリング反応は、多数の生理活性物質の合成を可能にするため、創薬化学においては特に興味深い反応です。現在、ヘテロ原子置換基を有する 5 員環ハロゲン化ヘテロアリールもしくは 6 員環ヘテロアリール塩化物とボロン酸との効率のよいカップリング反応が求められています。触媒は、この種の多数の基質と不活性な錯体を形成すると考えられており、このため良好な収率を得るには一般に触媒量を増やす必要があります。

Amgen 社の Guram のグループは、鈴木-宮浦クロスカップリング反応に有用な空気中で安定なパラジウム錯体 (A-<sup>tr</sup>Phos)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> を最近報告しました (Scheme 3, Table 3)<sup>2</sup>。この触媒は、アミノ基を有する 2-クロロピリジンや芳香族 5 員環ハロゲン化物など、多種多様な基質と芳香族ボロン酸とのカップリング反応にきわめて有用です。通常、高い収率とターンオーバー数 (~10,000 TON) が認められています。

References: (1)(a) Singer, R. A. et al. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 3727. (b) Singer, R. A. et al. *Synthesis* **2003**, 1727. (2) Guram, A. S. et al. *Org. Lett.* **2006**, 8, 1787.



Scheme 2

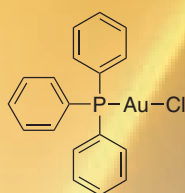
Amine/Aryl Halide	(% Yield)			
	99	99	97	99
	99	94	93	99
	86	88	60	>5
	95	98	95	99
	84	79	93	95
	96	98	87	93
	95	99	92	98

Table 2

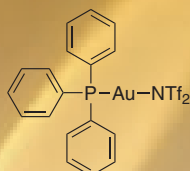


# Discover Gold Catalysis

金触媒は、通常の合成法では困難な複雑な構造を構築でき、有機合成において重要性を深めています。金触媒は、エンイン転位反応、異性化、ヘテロ環形成など、ユニークな C-C, C-O, C-N 結合形成のプロセスを促進します。

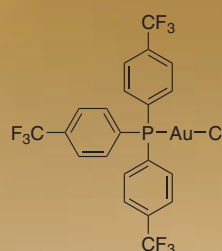


254037

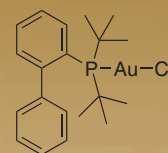


•0.5 CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

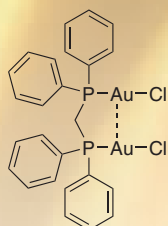
677922 **NEW**



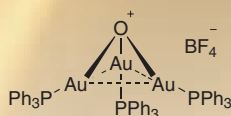
665177 **NEW**



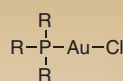
679771 **NEW**



665185 **NEW**

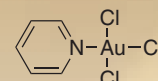


665142 **NEW**



404217 (R = Me)

288225 (R = Et)



677876 **NEW**

## Other Gold Complexes

AuCl	481130
AuCl <sub>3</sub>	379948
AuI	398411
KAuCl <sub>4</sub>	450235
NaAuCl <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O	298174

## Silver Activators

AgNTf <sub>2</sub>	<b>NEW</b> 668001
AgOTf	176435
AgBF <sub>4</sub>	208361
AgPF <sub>6</sub>	227722
AgSbF <sub>6</sub>	227730

For detailed application information and additional references, please visit [sigma-aldrich.com/gold](http://sigma-aldrich.com/gold).

## References

- (1) For recent examples see: (a) Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896. (b) Shapiro, N. D.; Toste, F. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4160. (c) Jiménez-Núñez, E.; Echavarren, A. M. *Chem. Commun.* **2007**, 333. (d) Zhang, L. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271. (e) Widenhoefer, R. A.; Han, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4555.

## Q-Phos

電子豊富でかさ高い単座ホスフィン配位子を金属触媒前駆体と組み合わせて用いることは、遷移金属触媒によるカップリング反応において一般的な反応パラダイムとなりました。

Hartwig のグループが開発した pentaphenyl(di-tert-butylphosphino)ferrocene(Q-Phos, **Figure 1**)は、多種多様な C-N、C-O、および C-C 結合形成反応においてきわめて広く利用できることから、カップリング反応における最有力の配位子になってきています。しかも、純粋な配位子はきわめて堅牢で、空気中でも溶液中でも安定です。

## アミノ化

一般的な Pd 前駆体と組み合わせた場合、Q-Phos はさまざまな電子的性質の芳香族塩化物・臭化物と第一級および第二級アミンによるアミノ化反応用の優れた配位子となることが明らかです<sup>1</sup>。一般に、アミノ化反応は 100℃以上の温度で 24 時間以内に完了しますが、場合によっては室温で迅速に進行します。多くの場合、ごく少量の脱ハロゲン化水素化物が副生成物として認められます。反応法は明快かつ一般的であり、パラジウム源として Pd(dba)<sub>2</sub> または Pd(OAc)<sub>2</sub>、塩基/溶媒系として NaOt-Bu/トルエン系もしくは K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/DME 系を利用します。**Table 1** に示す通り、ジアリールアミンと臭化アリールとのカップリング反応が室温において迅速に進行します (entry 1)。より安価な塩化アリールのカップリング反応も、より高い反応温度を必要とするものの、高収率で進行します (entry 2)。同様に、アルキルアリールアミン、ジアルキルアミン、およびアニリンもカップリング反応の求核試薬として利用可能です (entries 3-7)。第一級脂肪族およびベンジルアミンの場合、アミノ化反応によりモノアリール化物がきわめて選択的に生じました (entries 8-9)。最後に、一部の基質については、アミノ化反応を低触媒使用量で実施可能です (entry 10)。

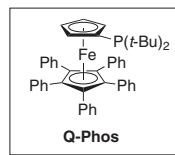
## エーテル化

最近まで、温和な反応条件下における芳香族 C-O 結合形成は、きわめて困難な反応でした。Q-Phos のパラジウム錯体は、アルコキシド、シロキシド、およびフェノキシドをカップリングパートナーとして、芳香族ハロゲン化物のエーテル化反応を温和な反応条件下で触媒します (**Table 2**)<sup>1,2</sup>。芳香族臭化物もしくは電子欠乏性の芳香族塩化物との反応は、一般に室温で進行します。この触媒系を用いて、分子内エーテル化によるクマラン(coumarans)の合成にも成功しました。

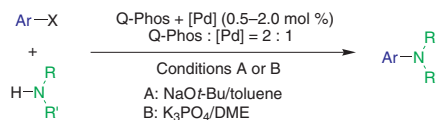
## 鈴木-宮浦カップリング反応およびα-アリール化反応

Q-Phos を用いた Pd 触媒による鈴木-宮浦カップリング反応は、電子欠乏性または電子豊富のいずれの芳香族臭化物および塩化物に対しても、すぐれた成功をおさめています (**Table 3**)<sup>1</sup>。予想される通り、芳香族臭化物の方がより反応性が高く、芳香族ボロン酸との一般的な鈴木カップリング反応は室温で進行します (entry 3)。芳香族塩化物と芳香族ボロン酸との反応は通常長時間の加熱を必要としますが、一般にきわめて高収率です (>90%)。さらに、アルキルボロン酸は芳香族臭化物および塩化物と容易にカップリング反応を行い、タリウム塩や銀塩の添加は不要です (entries 4-5)。

**Scheme 1** に示す通り、Q-Phos はマロン酸ジエチルもしくはシアノ酢酸エチルのパラジウム触媒によるα-アリール化反応の効果的な配位子となります<sup>3</sup>。マロン酸エステル生成物の脱炭酸反応により得られるアリール酢酸誘導体は、有用な有機合成反応中間体となります。あるいは、アルキル化反応とその後の脱炭酸反応により、α-アリールカルボン酸誘導体が得られますが、これもまたきわめて有用な合成素子です。マロン酸ジエチルのクロロアレン求電子試薬によるアリール化反応が Pd(dba)<sub>2</sub> と Q-Phos の存在下で円滑に進行するのに対し、クロロアレンもしくはブロモアレンのシアノ酢

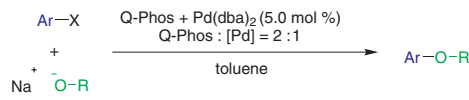


**Figure 1**



Entry	X	Product	Conditions	[Pd]	Time (h)	Temp (°C)	Yield (%)
1	Br		A	Pd(dba) <sub>2</sub>	1	23	99
2	Cl		A	Pd(dba) <sub>2</sub>	21	100	98
3	Br		A	Pd(OAc) <sub>2</sub>	25	100	93
4	Cl		A	Pd(dba) <sub>2</sub>	27	45	82
5	Br		A	Pd(dba) <sub>2</sub>	17	23	99
6	Cl		B	Pd(dba) <sub>2</sub>	15	100	97
7	Cl		B	Pd(dba) <sub>2</sub>	20	100	95
8	Br		A	Pd(dba) <sub>2</sub>	4	100	96
9	Cl		A	Pd(dba) <sub>2</sub>	16	100	94
10	Br		A	Pd(dba) <sub>2</sub> (0.05%)	19	100	99

**Table 1**



Entry	X	Product	Time (h)	Temp (°C)	Yield (%)
1	Br		17	23	96
2	Br		70	23	99
3	Br		12	80	79
4	Cl		12	80	78
5	Br		9	23	98
6	Cl		5	23	93

**Table 2**



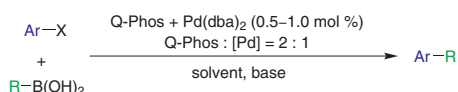
酸エチルとの反応には、基質の種類に応じて Pd(dba)<sub>2</sub> もしくは [Pd(allyl)Cl]<sub>2</sub> が Pd 前駆体として必要となります。上記以外のマロン酸アルキルもしくはシアノ酢酸アルキルのアリール化には、P(*t*-Bu)<sub>3</sub> などのより単純なホスフィンを用いることが可能です。

最近、Hartwig のグループは、アミドの  $\alpha$ -アリール化反応を実現する最初の一般的な方法を示しましたが、この反応はアミドの亜鉛エノラートを中間体として経由します<sup>4</sup>。亜鉛アミドエノラートは一般的に利用される中間体ではありませんが、アルカリエノラートを ZnCl<sub>2</sub> と反応させて容易に得ることが出来ます。あるいは、活性化された Rieck® の亜鉛を必要な  $\alpha$ -ブromoアミドと反応させても得ることが出来ますが、この方法はブromoアミドが入手可能な場合に限られます。アルカリ金属エノラートの代わりに亜鉛アミドエノラートを用いることが好ましいのは、前者の方がカップリング反応における官能基適用性がより広いからです。

**Scheme 2** に示す通り、ジアルキルアセトアミドもしくはジアルキルプロピオンアミドを *s*-BuLi で処理後、ZnCl<sub>2</sub> との金属交換反応を行うと、中間体として有機亜鉛ハライドが生じ、この物質はさらに Q-Phos と Pd(dba)<sub>2</sub> の存在下で芳香族臭化物と容易にカップリングして  $\alpha$ -アリールアミドが得られます。電子豊富もしくは電子欠乏性の臭化アレーン、臭化ビニル、および臭化ヘテロアリアルはいずれも C-C 結合形成反応において反応します。最後に、構造的に Weinreb アミドと類似の挙動を示しうるモルホリンアミド<sup>5</sup>も、アリール化反応を受けます。

Sigma-Aldrich は、クロスカップリング反応用の電子豊富なホスフィン配位子のポートフォリオの充実を目指しており、この汎用性の高い配位子を新製品として加えています。

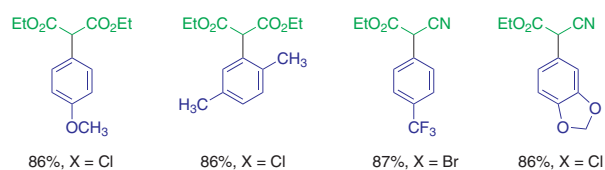
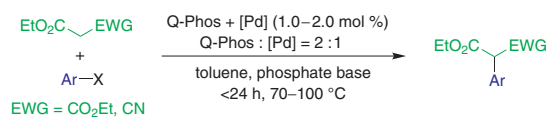
**References:** (1) Kataoka, N. et al. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5553. (2) Shelby, Q. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 10718. (3) Beare, N. A.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 541. (4) (a) Hama, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11176. (b) Hama, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4976. (5) (a) Kurosu, M.; Kishi, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4793. (b) Badioli, M. et al. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8938. (c) Kochi, T.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15652.



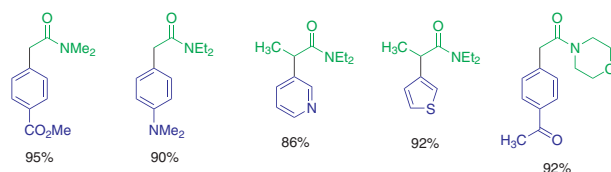
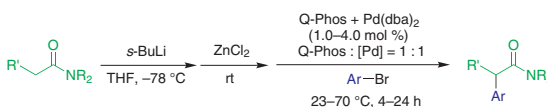
Entry	X	Product	Solvent	Base	Time (h)	Temp (°C)	Yield (%)
1	Br		THF	KF	5	23	99
2	Br		toluene	KF	3	23	99
3	Cl		THF	KF	4	100	89
4	Br		toluene	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	30	100	83*
5	Cl		toluene	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	12	100	97*

\*Q-Phos : [Pd] = 1 : 1

**Table 3**



**Scheme 1**

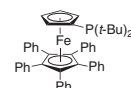


**Scheme 2**

### 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-1'-(di-*tert*-butylphosphino)ferrocene

NEW

Q-Phos  
C<sub>48</sub>H<sub>47</sub>FeP  
FW: 710.71  
[312959-24-3]



675784-100MG	100 mg	¥9,700
675784-500MG	500 mg	¥39,000

Sold in collaboration with Johnson Matthey for research purposes only. US6562989 B2 and any patents arising therefrom apply.

## Nanoparticulate Rh and Pd Catalysts

ベンゼン、一置換および二置換ベンゼン、ナフタレン、およびキノリンなどさまざまな芳香族類の温和な条件下における水素化反応が、多孔性かつ線維状のペーサイト(Al(O)OH)マトリクス中に封入されたロジウムナノ粒子を用いて達成されました(**Table 1**)<sup>1</sup>。Rh/Al(O)OH系は、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系など他の一般的な水素化反応触媒と比較すると、常圧のH<sub>2</sub>压力下、室温で迅速に還元反応が進行する点できわめて有利であることが明らかになっています。さらなる利点としては、水素化反応完了後にろ別するだけで容易に触媒の回収ができることが挙げられます。回収した触媒は、10回再使用しても目立った活性の低下は認められませんでした。

水酸化アルミニウムに封入されたパラジウムナノ粒子(Pd/Al(O)OH)は、少ない触媒使用量でさまざまな反応パラダイムに適用可能な汎用性の高い不均一系触媒です。リサイクルは容易で、多くの有機溶媒中または水中でも活性を示します。

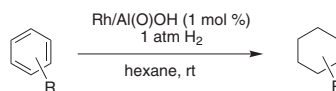
**Table 2** に示す通り、Pd/Al(O)OH を用いたさまざまな芳香族およびアルキルカルビノールの空気酸化反応により、ケトンまたはアルデヒドが高収率で得られ、しかも既存の不均一系触媒(例、Pd/C、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)と比較してしばしばより良い収率を与えます<sup>2</sup>。ジオールもまたこの酸化反応を受け、生成物としてラク톤を生じます。

しかも、この触媒はアルケンの水素化反応にも有効で、反応は室温で迅速に進行します。**Scheme 1** に示す通り、触媒による酸化反応と触媒による還元反応の両過程が、同一のPd触媒を用いてコレステロールからコレスタン-3-オンを生じるワンポット変換反応に利用されました。

この触媒は、第一級アルコールによるケトンの選択的 $\alpha$ -アルキル化反応においてきわめて大きな可能性を示しています(**Scheme 2**)<sup>3</sup>。嫌気条件下の反応ではケトンが優先的に生じますが、酸素存在下では共役エノン付加物が得られます。重要なことは、アルキル化反応には強塩基などの添加物が不要なため、反応後に除去しなければならない副生成物の塩が生じることもなく、触媒は反応混合液をろ過するだけでリサイクル可能です。

最後に、この触媒は、リパーゼと組み合わせて第一級アミンの動的速度論分割(DKR)に応用され、優れた収率と選択性でアシルアミンが得られます(**Scheme 3**)<sup>4</sup>。DKRは、ラセミ体混合物を単一のエナンチオマーに変換する有用な方法です。ベンジルアミンのラセミ体は低いPd触媒使用量(1 mol%)でDKRが可能であり、酢酸エチルまたはメトキシ酢酸エチルがアシル供与体として同程度の収率で作用します。後者をアシル供与体として使用した場合、酵素量を減らすことが可能です。Pd使用量を増やせば、脂肪族アミンもDKRを実施可能で、高収率で選択性の高い結果を与えます。

**References:** (1) Park, I. S. et al. *Chem. Commun.* **2005**, 5667. (2) Kwon, M. S. et al. *Org. Lett.* **2006**, 7, 1077. (3) Kwon, M. S. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 6913. (4) Kim, M.-J. et al. *Org. Lett.* **2007**, 9, 1157.



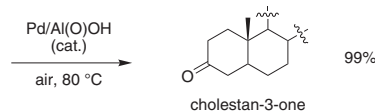
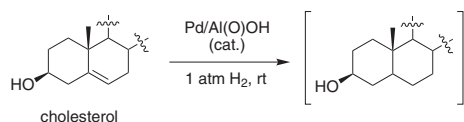
Entry	Substrate	Product	Time (h)	Yield (%)	TOF	cis : trans
1			0.5	100	600	–
2			1	100	300	–
3			2.3	100	130	82 : 18
4			3	97	65	–
5			10	100	50	88 : 12
6			6	94*	9	–

\*5 mol % of catalyst used.

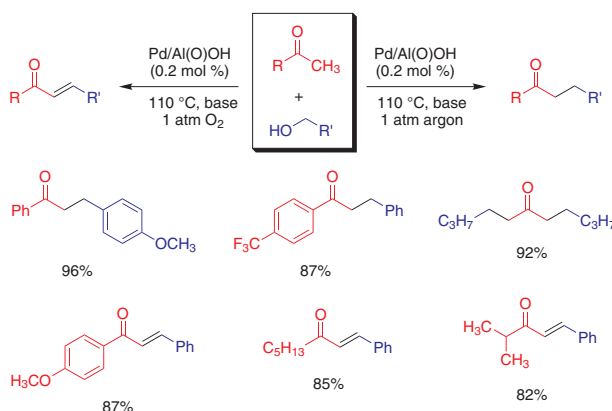
**Table 1**

Entry	Substrate	Product	Temp (°C)	Loading (%)	Yield (%)
1			80	0.20	>99
2			70	0.5	>99
3			100	5.0	92
4			100	1.0	94
5			110	2.0	99

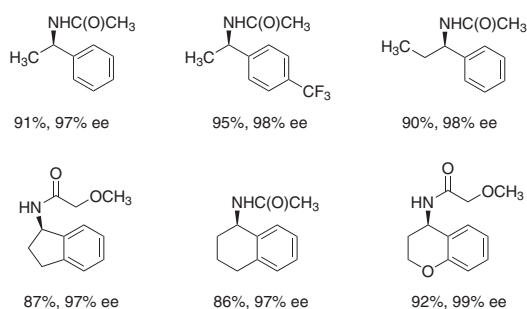
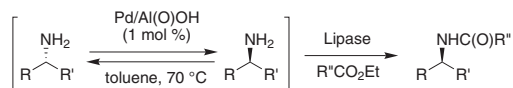
**Table 2**



**Scheme 1**



**Scheme 2**



Scheme 3

**Rhodium nanoparticles entrapped in aluminum hydroxide matrix, extent of labeling: 5 wt. % loading**

NEW

Rh/AlO(OH)		
679488-1G	1 g	¥24,000

PCT WO 2006/070964 and related patents apply.

**Palladium nanoparticles entrapped in aluminum hydroxide matrix, extent of labeling: 0.5 wt. % loading**

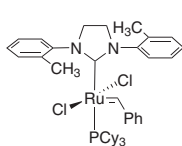
NEW

Pd/AlO(OH)		
674133-10G	10 g	¥27,000

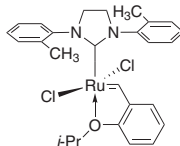
PCT WO 2006/070964 and related patents apply.

## New Metathesis Catalysts

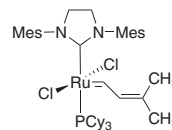
オレフィンメタセシス反応により、科学者は有機合成反応における新たな飛躍を発見し、高分子化学、創薬、および天然物合成反応における新たな進歩への道を切り開きました。Sigma-Aldrich は、Materia 社のメタセシス反応用ルテニウム触媒を試験研究用に独占提供しています。

**682284** NEW

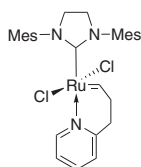
立体障害の大きなオレフィンの RCM もしくは CM による四置換オレフィン合成にきわめて有用な触媒

**682373** NEW

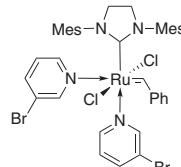
682284 の Hoveyda-Grubbs アナログで類似の反応特性を示す。基質と反応条件によっては 682284 より反応効率が高い。

**682365** NEW

Grubbs 第二世代触媒にくらべ反応の開始に時間を要するが発熱を伴う ROMP への応用には有用となる可能性がある。通常反応温度は 50-60°C。

**682381** NEW

反応開始に時間を要するが、一旦開始すれば第二世代触媒の高活性を示す。単量体 / 触媒樹脂を長時間反応させた場合の ROMP への応用に有用。

**682330** NEW

Grubbs 第二世代触媒より反応開始までの所要時間が短く、低温で反応可能 (-0°C、反応条件による)。非極性溶媒への溶解度は Grubbs の第二世代触媒より低い。高分子合成反応に用いられた。

For inquiries about larger quantities, please visit [www.materia-inc.com](http://www.materia-inc.com).

# New Catalysts and Ligands from Sigma-Aldrich

## Copper

### Copper(I) thiophene-2-carboxylate NEW

C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Scu  
FW: 190.69  
[68986-76-5]



682500-1G 1 g ¥11,000

### Tetrakis(acetonitrile)copper(I) tetrafluoroborate, 97% NEW

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>BCuF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>  
FW: 314.56

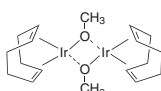


677892-1G 1 g ¥5,800  
677892-5G 5 g ¥19,800

## Iridium

### Methoxy(cyclooctadiene)-iridium(I) dimer NEW

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>Ir<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
FW: 662.86

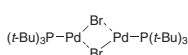


677930-250MG 250 mg ¥6,800  
677930-1G 1 g ¥19,000

## Palladium

### Bromo(tert-butylphosphine)-palladium(I) dimer NEW

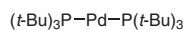
C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>  
FW: 777.28  
[185812-86-6]



677728-1G 1 g ¥31,000

### Bis(tert-butylphosphine)-palladium(0) NEW

C<sub>24</sub>H<sub>54</sub>P<sub>2</sub>Pd  
FW: 511.05  
[53199-31-8]



676578-1G 1 g ¥35,000

## Rhenium

### Trioxo(triphenylsilyloxy)rhenium(VII) NEW

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>ReSi  
FW: 509.60



674192-250MG 250 mg ¥9,800  
674192-1G 1 g ¥31,000

## Rhodium

### Rhodium on carbon NEW

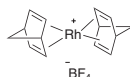
Rh  
FW: 102.91

Rh/C

680710-1G 1 g ¥7,200  
680710-5G 5 g ¥25,000

### Bis(norbornadiene)rhodium(I) tetrafluoroborate NEW

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>BF<sub>4</sub>Rh  
FW: 373.99  
[36620-11-8]

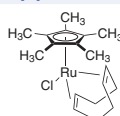


676195-1G 1 g ¥11,000

## Ruthenium

### Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)-(cyclooctadiene)ruthenium(II) NEW

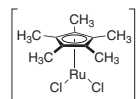
C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>ClRu  
FW: 379.93



667234-250MG 250 mg ¥13,800  
667234-1G 1 g ¥45,000

### Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)ruthenium(III) polymer NEW

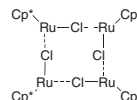
[(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>RuCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>]  
[96503-27-4]



676497-1G 1 g ¥12,000  
676497-5G 5 g ¥47,000

### Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)-ruthenium(II) tetramer NEW

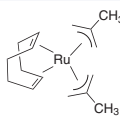
C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>Ru<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>  
FW: 1087.00  
[113860-07-4]



676500-500MG 500 mg ¥38,000  
676500-2G 2 g ¥115,000

### Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadiene)-ruthenium(II) NEW

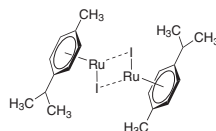
C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>Ru  
FW: 319.45  
[12289-94-0]



676209-1G 1 g ¥19,400

### Diiodo(p-cymene)ruthenium(II) dimer NEW

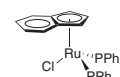
C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>I<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>  
FW: 978.19  
[90614-07-6]



676241-1G 1 g ¥9,600

### Chloro(indenyl)bis-(triphenylphosphine)ruthenium(II) NEW

C<sub>45</sub>H<sub>37</sub>ClP<sub>2</sub>Ru  
FW: 776.25  
[99897-61-7]

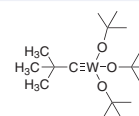


667242-1G 1 g ¥9,000  
667242-5G 5 g ¥37,000

## Tungsten

### Tris(tert-butoxy)-(2,2-dimethylpropylidene)tungsten(VI) NEW

C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub>W  
FW: 472.31  
[78234-36-3]



666440-250MG 250 mg ¥15,000  
666440-1G 1 g ¥55,000

## Phosphorus

### Phenylphosphine, ca. 10 wt. % in hexanes NEW

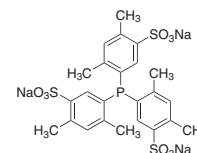
C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>P  
FW: 110.09  
[638-21-7]



674389-50ML 50 mL ¥19,000

### Tris(2,4-dimethyl-5-sulfophenyl)-phosphine trisodium salt, 95% NEW

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>3</sub>  
FW: 652.58  
[443150-11-6]



667382-500MG 500 mg ¥13,000  
667382-1G 1 g ¥20,000

### tert-Butyldimethylphosphine borane, 97% NEW

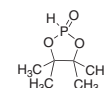
C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>BP  
FW: 131.99



677647-2G 2 g ¥39,000

### 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane 2-oxide NEW

C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>P  
FW: 164.14



686344-1G 1 g ¥12,200

Chemistry サイトの Web カタログ  
**Chem Product Central** をクリック!  
4万点の有機化学用試薬を用途・構造別に分類

Register for additional site benefits. | [Login](#) | [Your Profile](#) | [Order Center](#) | [Search](#) | [Oligos & Peptides](#) | [Support](#) | [Help](#)

Chem Product Central™  
Sigma-Aldrich

Catalog Index

Visit the **Chemical Synthesis Center** - Click Here -

Substructure Search    X→Y Reaction Database    Beta Version

- Building Blocks**
  - Organic Building Blocks
  - Heterocyclic Building Blocks
  - Amino Acid Derivatives
  - Unnatural Amino Acid Derivatives
  - Monosaccharides
  - Nucleosides
  - Chiral Building Blocks
- Organometallic Reagents**
  - Boronic Acids and Derivatives
  - Grignard Reagents
  - Reike and Organozinc Reagents
  - Organosilicon
  - Organotin
  - Organolithium
  - Organoaluminum
  - Others
- Synthetic Reagents**
  - Coupling
  - C-C Bond Formation
  - C-X Bond Formation (Halogen)
  - C-X Bond Formation (Non-halogen)
  - Oxidation
  - Reduction
  - Protection and Derivatization
  - Radical Chemistry
  - Phase Transfer Catalysts
  - Chelation/Complexation Compounds
- Specialty Synthesis**
  - Peptide Synthesis
  - Carbohydrate Synthesis
  - Oligonucleotide Synthesis
  - Phosphazene Bases
  - Organic Bases
  - Inorganic Bases
  - Inorganic Salts
  - Dehydrating Reagents
  - Compressed and Liquefied Gases
- Asymmetric Synthesis**
  - Chiral Catalysts, Ligands, and Reagents
  - Chiral Auxiliaries
  - Chiral Building Blocks
  - Chiral Resolution Reagents
- Catalysis & Inorganic Chemistry**
  - All Metals
  - Palladium
  - Ruthenium
  - Rhodium
  - Nickel
  - Platinum
  - Titanium
  - Gold
  - Silver
  - Copper
  - Zinc
  - Aluminum
  - Boron
  - Chromium
  - Cobalt
  - Iridium
  - Iron
  - Manganese
  - Molybdenum
  - Osmium
  - Rare Earth Metals
  - Rhenium
  - Tin
  - Tungsten
  - Vanadium
  - Zirconium
  - Phosphorus Compounds
  - NHC Ligands
  - Porphyryns
  - Other Ligands
  - Metal Scavengers
- Ionic Liquids**
  - Ammonium
  - Choline
  - Imidazolium
  - Phosphonium
  - Pyrazolium
  - Pyridinium
  - Pyrrrolidinium
  - Sulfonium

製品名、キーワード、CAS 番号、MDL 番号、分子式その他の検索も、もちろん可能!

各製品番号ごとに、MSDS、ロット試験成績表、NMR/IR スペクトル、在庫状況、価格を公開しています。

ご不明の点はテクニカルサポートへお気軽にお問い合わせください。

在庫状況と価格をご覧になるには、Your Profile メニューから、1) Web language=Japanese 2) MSDS language=English 3) Country=Japan の3つを選択して Submit してください。(次回よりこの設定が保存されます)

本カタログに掲載の製品及び情報は2007年9月1日現在の内容であり、取扱いの品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございますので、予めご了承ください。製品のご注文に際し価格、在庫は弊社カスタマーサービスにお問い合わせください。また、弊社日本語サイト (sigma-aldrich.com/japan) 上で「カタログ訂正」検索より、ご確認ください。なお、掲載価格には消費税は含まれておりません。弊社の試薬は試験研究用のみを目指して販売されています。医薬品、家庭用その他試験研究以外の用途には使用できません。

## 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4F

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: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法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

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

お問い合わせは下記代理店へ

