

天然物談話会 2000

(@伊豆熱川)

夜ゼミレジユメ

by 菅敏幸



禁無断転載 (c)東大薬 福山研究室 (2000)



福山先生考案の3方コック

3方コックは簡便にアルゴン置換が可能であるため、多用されます。しかし通常のもの（左）は、マイクロシリンジの先がすりの細い部分とぶつかり入れにくいことがあります。（右）はすりが広いため便利です。



テストチューブ

少量の実験を行う場合、試験管は便利です。しかし、ふたをセプタムで行うと加熱の際に溶けだすことがあります。このように、プラスチックのふたを使うと便利です。これはイワキガラスのスクリュウキャップです。



小さい Dean-Stark trap

少量の水抜きは、デッドボリュームが大きいと苦労します。このように、小さいもので、真ん中にガラス管をいれておくと、水分を含んだ溶媒が下に落ちるため、横漏れがありません。

Pressure Vessels (Parr)



水素添加反応を加圧で行うと反応が早いことが多いです、しかし少量実験には不向きなものが多い。Parr のものは、圧力計をはずすだけで、TLC を打つことが可能で便利です。また、水素置換も手でひねるのでやりやすい。(OS IX p593 真ん中ちょい下参照)



大量スケールのカラムとエバポレーター

多段階の全合成をやっていて、最先端がいくらあるかによって、勝負がきまることがあります。大量にもちあげる場合、カラム精製と引き続く濃縮に時間や金がとられます。論文に出てこない、これらの工夫が重要となります。ここには、ちゅうちゅうエバポと、ろ過マトを載せました。



ろ過マト

TLC で one spot のものを、教科書どりのクロマトをしていると、シリカゲルと溶媒の無駄になります。ろ過をする感じでクロマトすることから、このような名称になりました。これは、グラスフィルターにものの重量の5倍にシリカゲルを載せます。濾紙を敷いた後チャージし、分液漏斗で溶媒をながします、濾紙をしくことで、シリカゲルの表面がみだれることはありません。こつは、関東化学の球ゲルフラッシュを用い、流す極性をいつもより低めにします。これで、原点は十分にのぞけますし、TK は R_f が 0.3 のものをこれで分離します。

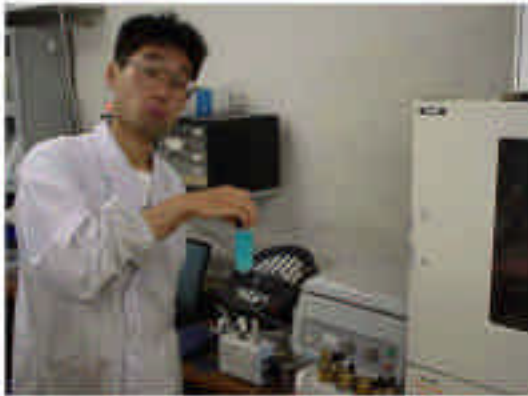


ちゅうちゅエバポ

溶媒をちゅうちゅ吸いながら、エバポすることからこのような名称となりました。減圧にして、溶媒の流去と注入を平衡でおこなうため、突沸することがない。そのため、バスの温度をかけることができ、かなりはやい。

上はシアノヒドリンの反応のあとですので、HCN がでます。危険なものをトラップするためにダイヤフラムポンプの前に次亜塩素酸ソーダ（ツルクロン）と NaOH のトラップをつけています。この方法の応用としては、HCl/MeOH や EtSH、大量の swern 反応後にも有効です。

下はカラムのフラクションをそのまま注入しています。



小型遠心機

分液操作で、エマルジョンになって困ったことはありませんか。金属(Al, B, Ti, etc)はセライトろ過で除けることができますが、遠心をかけると便利です。くぼたの小型遠心で、30sec ぐらいの回転でこのようにきれいに分離します。酵素反応の後処理、金属の後処理にも有効です。



NMR のサンプルで IR と Mass をとり、迅速な構造決定

近年の NMR の進歩（特に FG）により、かなりの構造に関する情報が NMR から得られます。



測定し、オートサンプラーからとりだした NMR のサンプルを用いて、IR と Mass を測定します。



IR は Zn-Se の合金を用い、キャピラリーでサンプリングします。これを、デシケーターで減圧乾燥するときれいな薄膜をつくれます。(有機化学実験のてびき 2 構造解析 P 31 参照、いわゆる黄色い本の直木さんのところ)

NMR のサンプルでは Mass には濃すぎるので、マイクロチューブに溶媒をいれておき、キャピラリーで注入し薄めます。このとき、重溶媒と同じ軽溶媒でうすめます。このうすめたものをキャピラリーでとりプローブにつけ、ドライヤーで乾燥後、機械に導入し測定を開始します。FAB のときは、キャピラリーでマトリックスをうってから、サンプリングします。このときは、ドライヤー乾燥はしません。

NMR は JEOL の Lamda 400 で FG とオートサンプラーを装備してあります。

IR は Jasco FT/IR-410

Mass は JEOL の GC-mate の GC をはずして、直接導入専用にしてあります。

(X-ray の簡便な結晶のサンプリングもそのうちつくります)



凍結脱気 (frozen-thow methode)

液体窒素のトラップを2つつけた、高真空ラインをつくりました。簡単な凍結脱気だけだと、ここまでのものは必要ありませんが、真空蒸留や DMF とばしに便利です。Varian 社のメーターをつけると、ひきの状態がわかり便利です。P14 の左下の 100ml のフラスコには入っているのが SmI₂ の THF 溶液です。Sm(metal)を過剰に用い CH₂I₂ を加えてつくります。写真のように3方コックで閉じておくと長期保存が可能です。SmI₂ をつくるときと大量スケールの場合は、ケチルで蒸留した THF を推奨いたします。原料を左のヘルツフラスコ、反応の HMPA, MeOH, THF を右のフラスコに入れて凍結脱気をはじめます。P15 の右上のように、まずコックをとじたまま液体窒素で凍らせます。十分、凍ったところで真空にします。減圧が十分(このときメーターがあると便利)になったら、コックを閉じ室温にします。右下のように、THF から酸素が泡となって出ているのがわかります。室温まで戻ったところで、また凍結し減圧を始めます。これを3回繰り返すと、酸素はなくなり、SmI₂ の活性が落ちることはありません。TK が学生のころは、このフラスコに SmI₂ をシリンジで加え-78°C に冷却したところで、ヘルツの原料を加えてゆっくりと昇温していました。不斉還元もこの凍結脱気が有効でした。