



ELSEVIER

Reaxys検索で有用なテクニック集

Marvin JS編

エルゼビア・ジャパン株式会社

最終更新: 2018-Aug

コンテンツ

| | | | |
|------|----------------------------------|------|-------|
| I. | 置換基の制御 | | |
| 1. | 置換基の発生を制御 | スライド | 3 |
| 2. | 反応Mapping情報の追加 | スライド | 4 |
| II. | 反応または置換基の位置の指定 | | |
| 1. | 反応中心の指定 (Reaction Center) | スライド | 5 |
| 2. | 特定の置換が起こる原子の位置の指定 (Multi Center) | スライド | 6 |
| III. | 原子・原子団の表記 | | |
| 1. | 原子団の表記 (Reaxys Generics) | スライド | 7-8 |
| 2. | 複数の原子を許容する表記 (List) | スライド | 9 |
| 3. | 特定部位の環の大きさや側鎖の長さの設定 (Link Node) | スライド | 10 |
| IV. | 結合次数・状態の指定 | | |
| 1. | 結合次数の指定 (Types) | スライド | 11 |
| 2. | 環状・鎖状結合の指定 (Topology) | スライド | 12 |
| 3. | 配位化合物の結合表記 | スライド | 13 |
| 4. | π 配位子をもつ配位化合物の結合表記 | スライド | 14 |
| V. | 実践的テクニック | | |
| 1. | 検索結果の集合演算 | スライド | 15-16 |
| 2. | R-Groupの表記 | スライド | 17 |
| 3. | 選択的官能基 | スライド | 18 |
| VI. | 構造式の描画 | | |
| 1. | 官能基の描画 | スライド | 19-20 |
| 2. | ChemDrawやBIOVIA Drawからのコピー&ペースト | スライド | 21 |

I - 1) 置換基の発生を制御

Reaxys上の検索オプション:

- 置換基の発生を原則許可し、禁止位置を明示: Substructure / on all atomsにチェック
 - 置換基の発生を原則禁止し、許可位置を明示: As drawnにチェック
- 一番簡単な置換基発生ブロック方法は、水素を明示して記述する方法

❖ 置換基数を設定し、置換基の発生を制御

例) アニリン誘導体の検索(ただし第一級アミンであり、オルト位には置換基がないこと)

MarvinJS上での置換数の設定

- 置換数とは、その原子に結合するH以外の原子の最大数を示す
- Substitutions(s) : as drawn: 構造式で描いた以外の置換基は発生しない: s^{lock} ⇒ 置換数を設定したい原子の順にクリック
- Substitutions(s) : exactly 6 : その原子に許される最大価数までの置換を許す: s^{max} ⇒ 置換数を設定したい原子の順にクリック

<上記ショートカットを使用しない場合の手順>


○の原子上での置換を制御

- 置換数を指定したい原子を右クリック、Atom propertiesを選択
- AdvancedタブのSubstitutions(s)からas drawnを選択

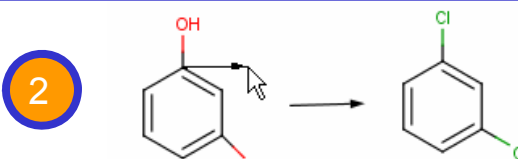
括弧の中に置換数を示すサインが表示
置換基の発生をブロック

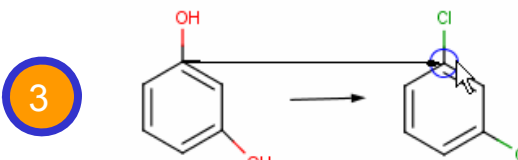
I - 2) 反応Mapping情報の追加

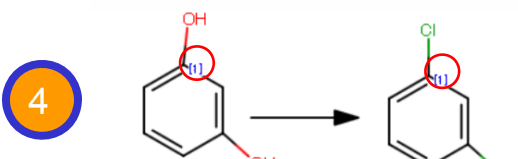
❖ Mapping情報を追加することで、反応前後の原子を対応付け



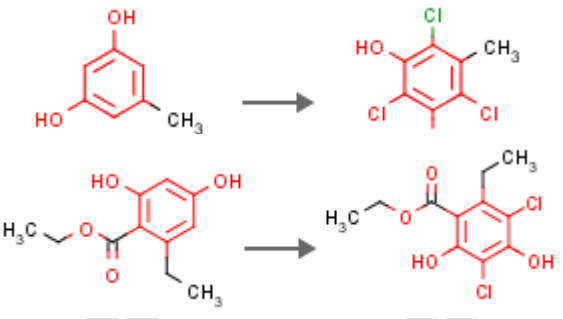
1 \rightleftharpoons または 1-1 を
クリック

2  Reactantのマップしたい原子をクリック

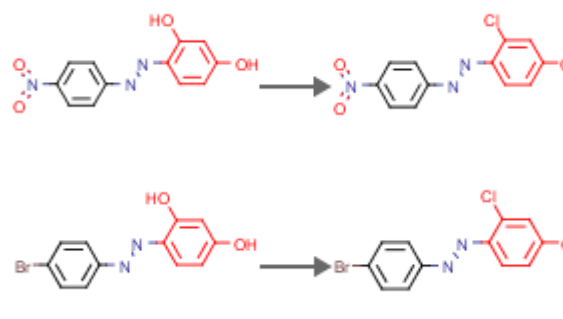
3  Productのマップしたい原子までマウストラッグ

4  マップされた原子には番号が付けられる

Mappingなしの検索結果に混入したノイズ



Mappingした場合の検索結果

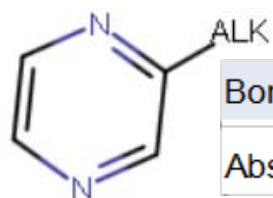


検索結果例

転移反応等、マッピング情報が付加されていない収録データは、マッピングを指定した検索ではヒットしないので要注意

II - 1) 反応中心の指定

❖ Reacting Center機能を使って反応位置を限定



1

反応位置を指定したいボンドの上で右クリック、Bond propertiesを選択

2

Reaction centerからmake or breakを選択

Bond properties

Type single

Topology undefined

Reacting center undefined

undefined

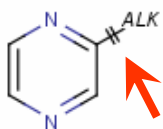
center - #

make or break - ||

change - |

make and change - |||

not center - X



3

ボンド表示が変わる

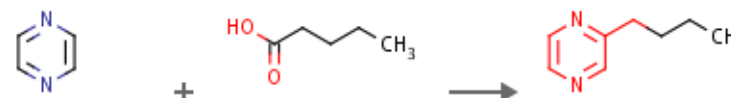
※ Not Centerを使うと、
”反応させたくない位置”の指定が可能

反応位置を指定しない検索結果に混入したノイズ

検索結果例



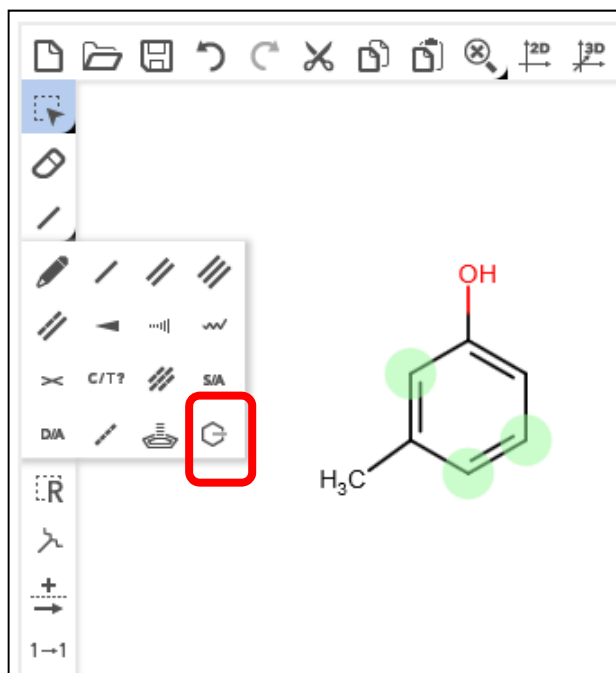
反応位置を指定した場合の結果




II - 2) 特定の置換が起こる原子の位置の指定

❖ Multi-Centerの設定

1



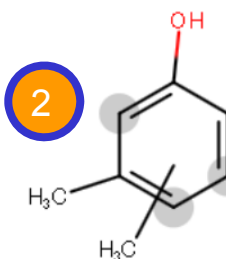
① 原子を選択し、メニューから  を選択

② 図のように表示される

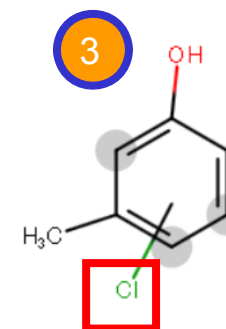
③ 結合したい原子を描く



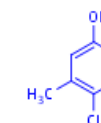
2



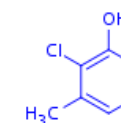
3



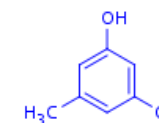
検索結果例



Synthesize | Show Details



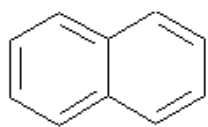
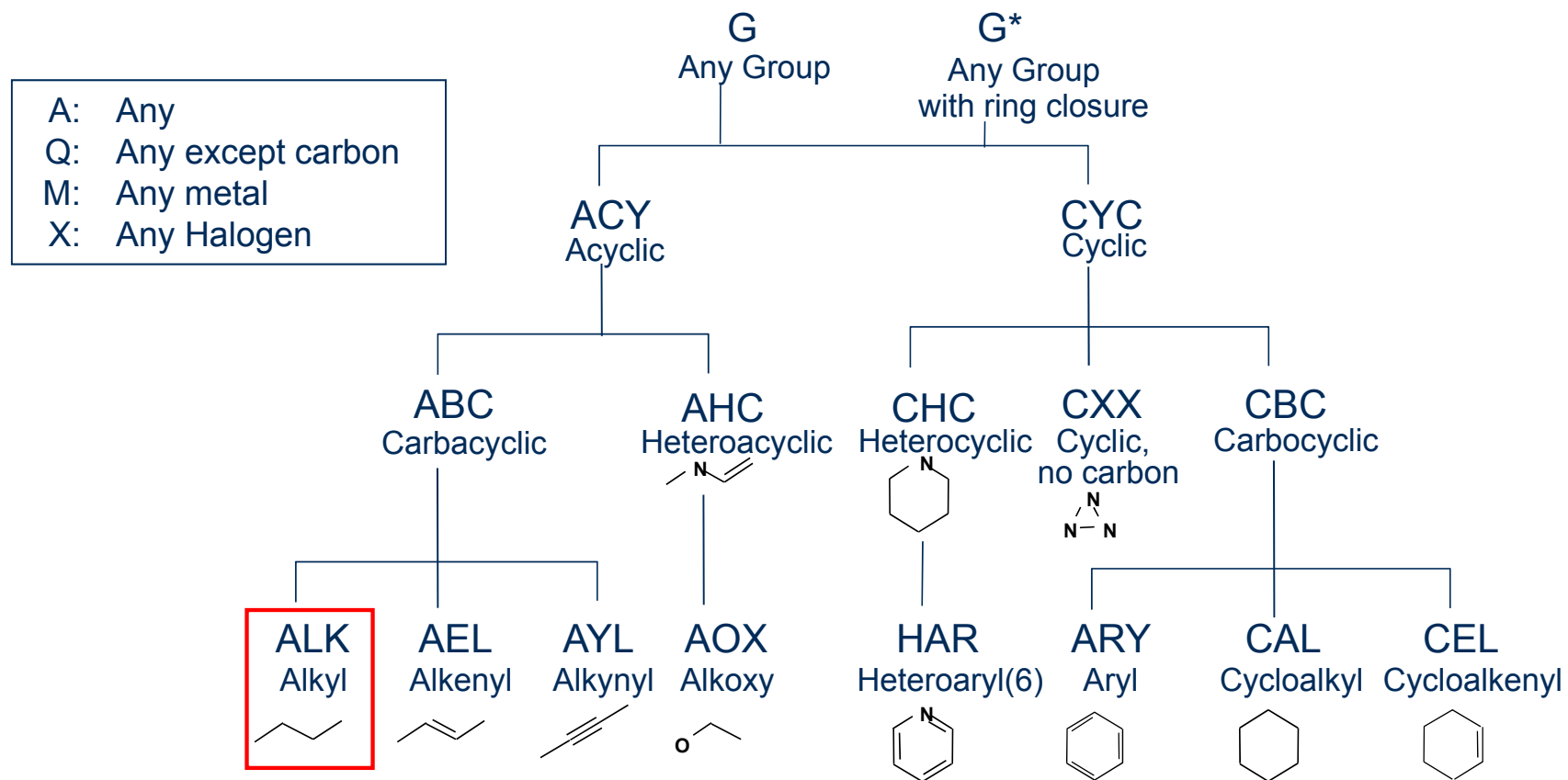
Synthesize | Show Details



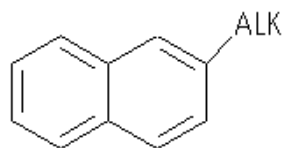
Synthesize | Show Details

III - 1) 原子団の表記(1)

❖ Reaxys Generics/Atom Genericsの利用



+



Reaxys Genericsを使用した反応表記の例。
ナフタレンのアルキル化反応

III - 1) 原子団の表記(2)

Create structure template from name >

R

A

H

C

N

O

S

※注意

- Reaxys Genericsは、末端で指定する

ALK

○

OALK

×

- A, G, Mは末端以外でも指定が可能

A Q M X

AH QH MH XH

? query prop.

Reaxys Group Generics

Acyclic

ACY ACH

| | | | |
|---------|-----------|--------|-----------|
| Carb | ABC ABH | Hetero | AHC AHH |
| Alkynyl | AYL AYH | Alkoxy | AOX AOH |
| Alkyl | ALK ALH | | |
| Alkenyl | AEL AEH | | |

G GH G* GH* Pol

Reaxys Group Generics

Cyclic

CYC CYH

| | | | |
|--------------|-----------|------------|-----------|
| Carb | CBC CBH | Hetero | CHC CHH |
| Aryl | ARY ARH | Heteroaryl | HAR HAH |
| Cycloalkyl | CAL CAH | No carbon | |
| Cycloalkenyl | CEL CEH | | |
| | | CXX CXH | |

G GH G* GH* Pol

III - 2) 複数の原子を許容する表記

❖ List機能を使用

1 [Periodic Table] ボタンをクリック

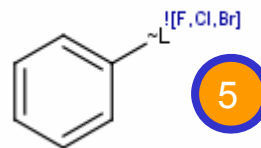
2 [Atom list]をクリック

3 周期律表からリストに加えたい元素を順次クリック(ここではF, Cl, Br,)

4 [Ok]をクリック

5 対象となる原子をクリック

※ NOT listを使うと”許容しない”原子の指定が可能



III - 3) 特定部位の環の大きさや側鎖の長さの設定

❖ Link node機能の利用

The diagram illustrates the process of setting the ring size of a specific part of a molecule using the Link node function. It consists of four numbered steps:

- 1** Repeating Unitをクリック、
- 2** 長さを設定したい原子を囲んで選択
- 3** ダイアログボックスに設定したい長さを入力(ここではL1-4)
- 4** 指定した炭素の数が1-4になる(5員環~8員環)

検索結果例

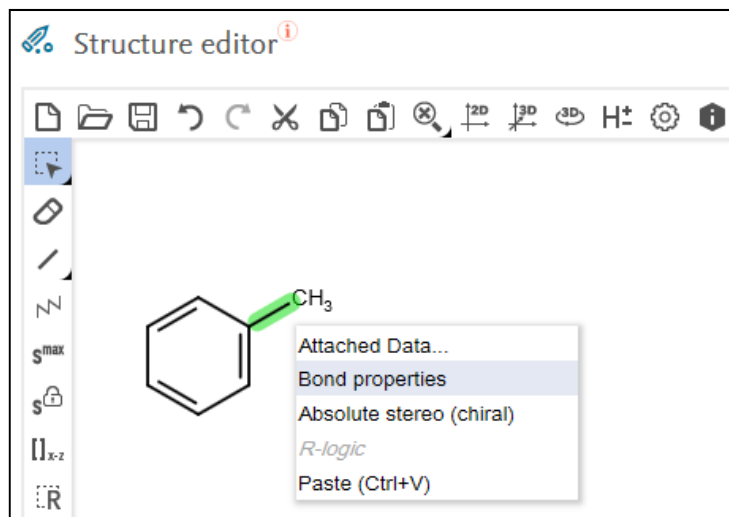
検索結果例

検索結果として、4つの異なる窒素含有環状化合物が示されています。それぞれに「Synthesize」および「Show Details」のリンクが提供されています。

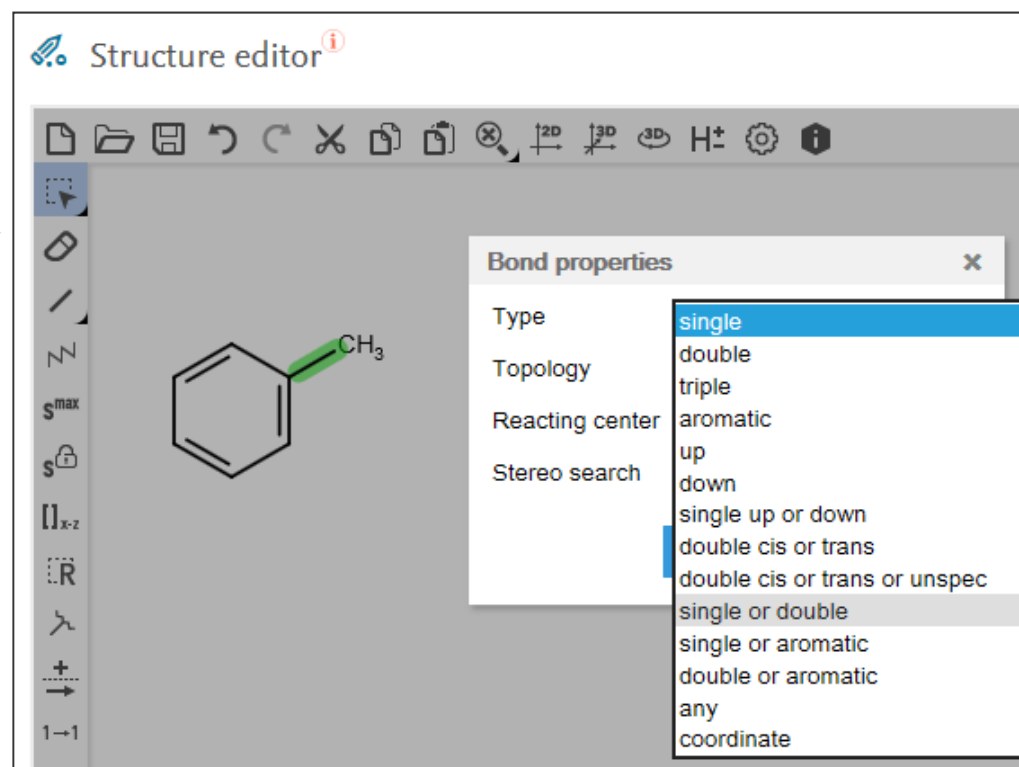
- 1. Piperidine (6員環)
- 2. Pyrrolidine (5員環)
- 3. Piperazine (6員環)
- 4. Azocane (8員環)

IV - 1) 結合次数の指定

❖ 任意の結合や、一重または二重結合といった結合次数を指定



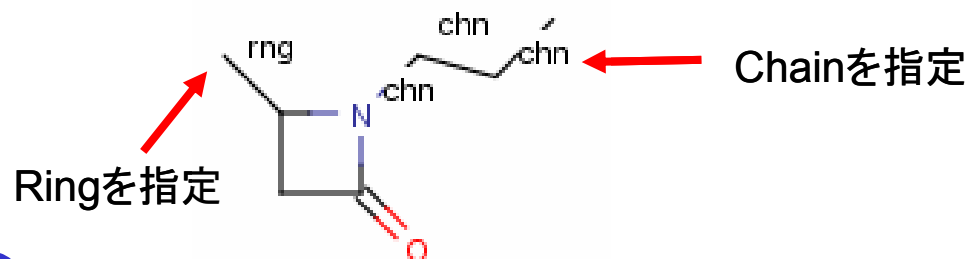
1 結合を指定したいボンドの上で右クリック



2 Typeから項目を選択

IV - 2) 環状・鎖状結合の指定

❖ Topology機能を使って鎖状か環状結合を指定



1

Bond properties

Absolute stereo (chiral)

Bond properties

Type single

Topology undefined

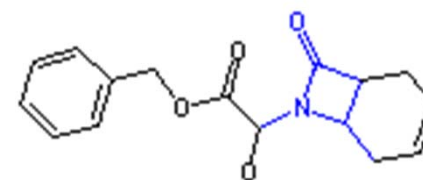
Reacting center undefined

2

in ring

in chain

検索結果例



Reaxysの検索オプション指定:

- As substructureを指定
- Additional ring closuresをチェック

1

反応位置を指定したいボンドの上で右クリック

2

[Edit Bond]-[Topology]から、項目を選択

- None 指定なし
- In Ring 環状
- In Chain 鎖状

IV - 3) 配位化合物の結合表記

| | |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ハロゲン化物 (Halogenides) | $M-\text{Cl}$ $M-\text{Br}$ $M-\text{I}$ |
| 水酸化物 (Hydroxides) | $M-\text{OH}$ $M-\text{O}-\text{R}$ |
| シアン化物 (Cyanides) | $M\equiv\text{N}$ |
| チオシアン酸塩 (Thiocyanate) | $M-\text{S}\equiv\text{N}$ |
| イソチオシアン酸塩 (Isothiocyanate) | $M-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ |
| カルボニル (Carbonyl) | $M\equiv\text{C}$ |
| 金属との配位結合 | <ul style="list-style-type: none"> ・単結合 Single bond — または ・配位結合 Coordinative bond → |

IV - 4) π 配位子をもつ配位化合物の結合表記

• シクロペンタジエニル(Cyclopentadienyl)環

eta-1(η^1)

シクロペンタジエニル環の全ての結合は、“Single or Double”または、“Any”で表記する。

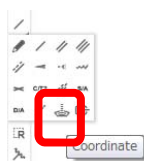
シクロペンタジエニル環と金属原子間の結合は、単結合または配位結合1本で表記する(※)。



eta-5 (η^5)

シクロペンタジエニル環の結合は、“Single or Double”または、“Any”で描画する。

環全体を選択してMulti-Center設定を行い、Feと配位結合でつなぐ(赤枠のボタンを使用)。



• アリル(Allyl)

C-C結合は、“Single or Double”または、“Any”で描画する。金属と各炭素の結合は、単結合または配位結合で表記する(※)。



• オレフィン (Olefines)

骨格は単結合および2重結合で描画し、金属とは単結合またはでつなぐ。

またはC=Cを選択してMulti-Center設定を行い、金属と配位結合でつなぐ(※)。

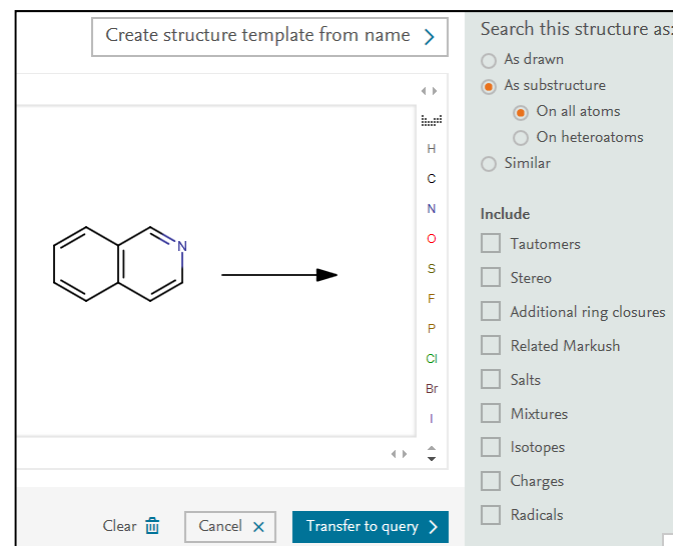
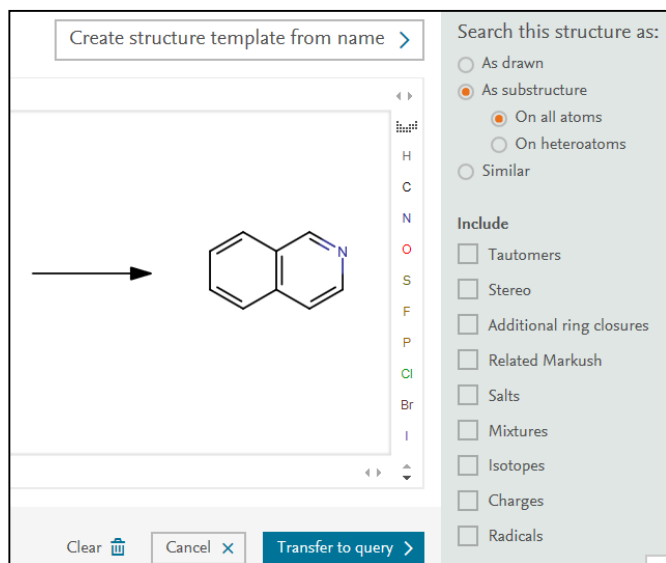


※: 配位結合を用いると結合様式が幅広く解釈されるので、より多くの化合物がヒットする

V - 1) 検索結果の集合演算

例: イソキノリンの骨格を作る反応を検索する

「ノイズ」のみが含まれるような検索式を検討して検索し、元の検索結果から除く
→ 出発物質に既に目的骨格が含まれている反応を検索



出発物質がイソキノリンの骨格を持つ反応を検索 (ノイズのみが含まれる検索結果)

もともと同一骨格を持ったものが大量にヒット

検索結果に混入したノイズ

1 2 の検索を実施後、Query Builder上で

1 NOT 2 の演算を実施(次ページ)

V - 1) 検索結果の集合演算

Reaxys Quick search **Query builder** Results Synthesis planner History Sign in

3

4

5

6

7

8

NOT

888,922 Reactions

Product (Substructure Search)

691,378 Reactions

Reagent (Substructure Search)

Search properties

Fields Forms **History**

Recent

691,378 Reactions

Reagent (Substructure Search)

888,922 Reactions

Product (Substructure Search)

クリックまたは 部分をドラッグ&ドロップ

クリックまたは 部分をドラッグ&ドロップ

Hide All Details Find Similar Reactions

Yield Conditions Reference

90% With trichlorophosphate in methanol at 130°C for 0.166667h; Microwave irradiation

Saari, Raimo; Toermae, Jonna-Carita; Nevalainen, Tapio - Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2011, vol. 19, # 2, p. 939 -

イソキノリンの骨格を持たない化合物をStarting materialとする反応のみに絞り定める

Quick search Query builder Results Synthesis planner History

Structure

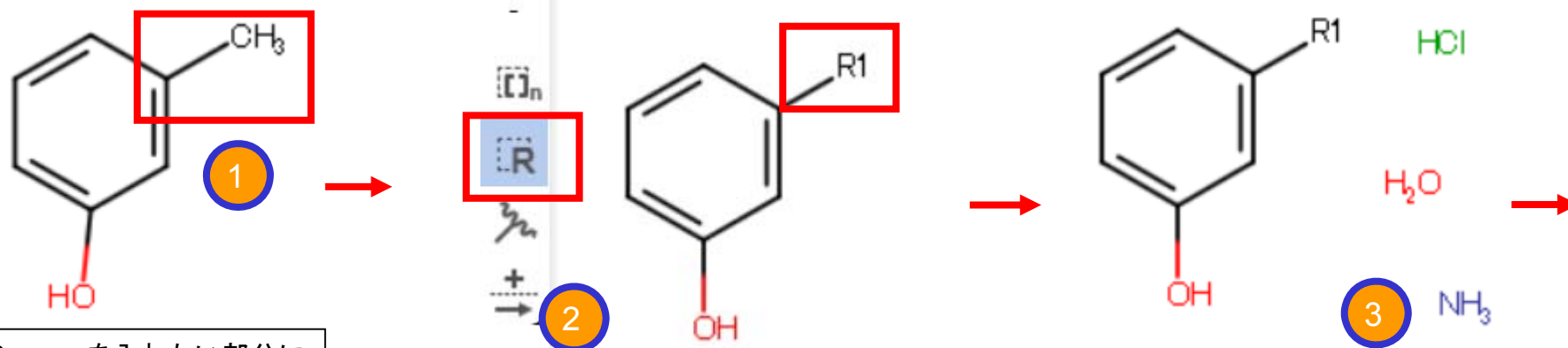
NOT

※Historyを用いず、Query Builder上で反応式同士を演算する方法も考えられる

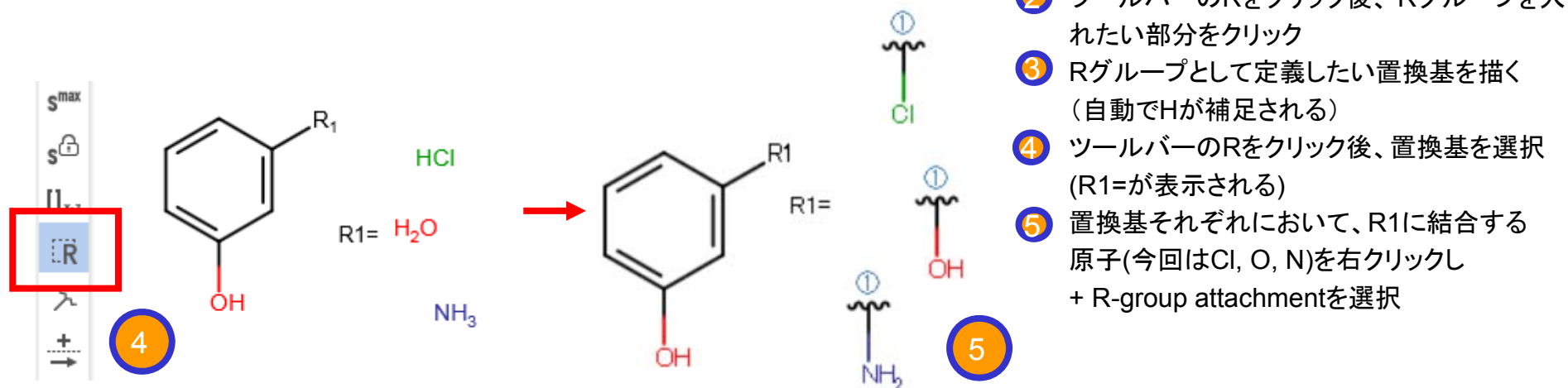
V - 2) R-Groupを表記

❖ R-Group機能を利用して、複数箇所に置換基が入るような構造式を記述することが可能

例: フェノールのメタ位が-Cl、OHあるいはNH₂と置換する反応を検索する



R-groupを入りたい部分に
ボンドを描いておく



- ① メインの構造式を記述
- ② ツールバーのRをクリック後、Rグループを入
りたい部分をクリック
- ③ Rグループとして定義したい置換基を描く
(自動でHが補足される)
- ④ ツールバーのRをクリック後、置換基を選択
(R1=が表示される)
- ⑤ 置換基それぞれにおいて、R1に結合する
原子(今回はCl, O, N)を右クリックし
+ R-group attachmentを選択

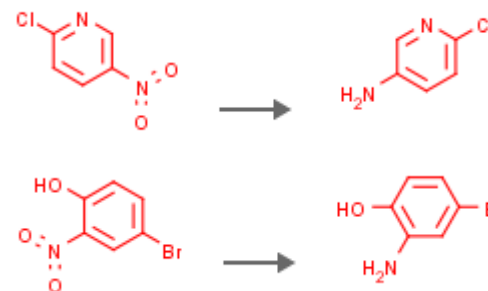
V - 3) 選択的な官能基変換反応

❖ Reaxys Genericsの”G”(Any Group)を活用して、反応しない官能基と反応する官能基を指定した検索を行う



- ① 反応する官能基と、反応しない官能基を”G”を挟んで記述し、反応式を描画。必要に応じて、マッピングしておく。

検索結果例



VI - 1)官能基の描画(1);メニューの利用

❖以下の手順により官能基の描画が可能です。

Create structure template from name >

Abbreviated groups x

tm x Expand

TMAH

Tmb

Tmob

TMP

TMS

TMT

TMS

Create structure template from name >

Abbreviated groups x

tm x Expand

TMAH

Tmb



Tmob

TMP

TMS

TMT

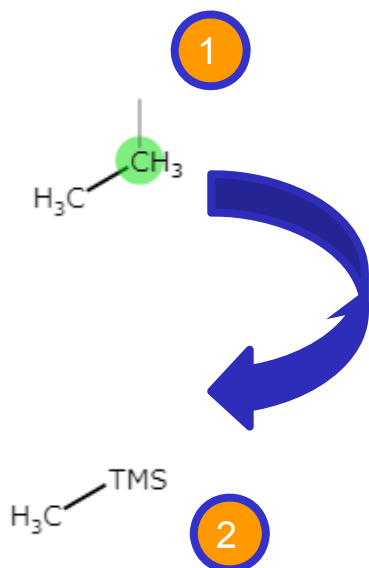
C[Si](C)C

- 1  をクリック
- 2 描画したい官能基の名称を入力し、表示された候補を選択
- 3  をクリック

Expandをチェックした場合
(検索結果には影響しません)

VI - 1)官能基の描画(2);直接入力

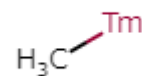
❖メニューを用いずキーボード上から直接入力することもできます。但し元素記号が優先的に認識されます。



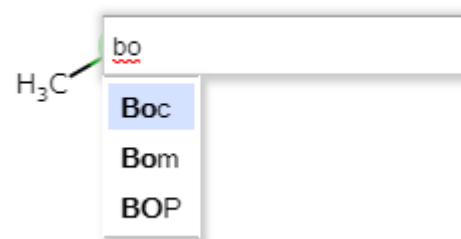
- 1 官能基部分を含めた任意の構造式を描画、官能基を描画したい原子にマウスオーバー
- 2 官能基略号をタイプ

※ 官能基略号を2文字入力した時点でその2文字に相当する原子が存在する場合、該当原子が優先的に反映されます。

左記例のようにtmsと入力する際、以下の表示を遷移しTMSと表示されます。
この際、間隔を空けずに連続してtmsと入力する必要があります。

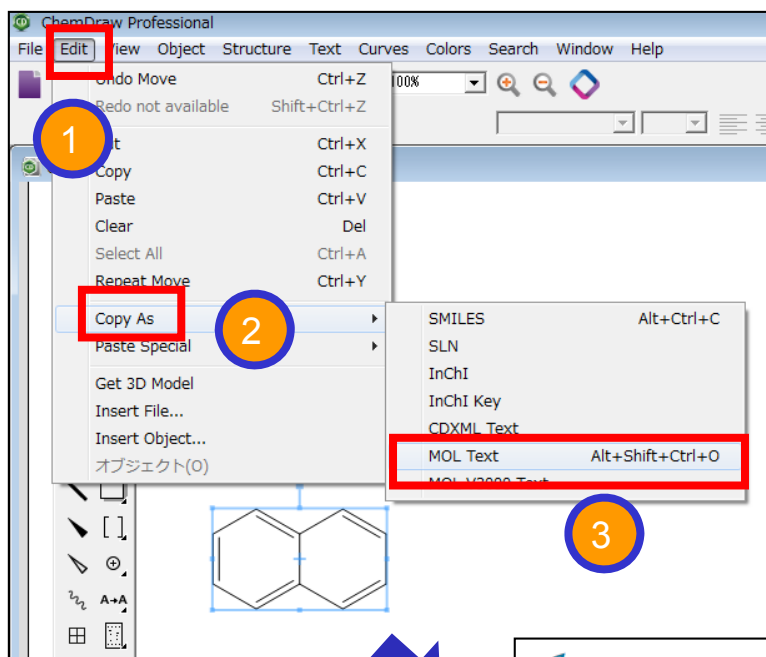


※ 手順 2 において、2文字入力時点で該当する原子が存在しない場合、官能基候補が表示されます。

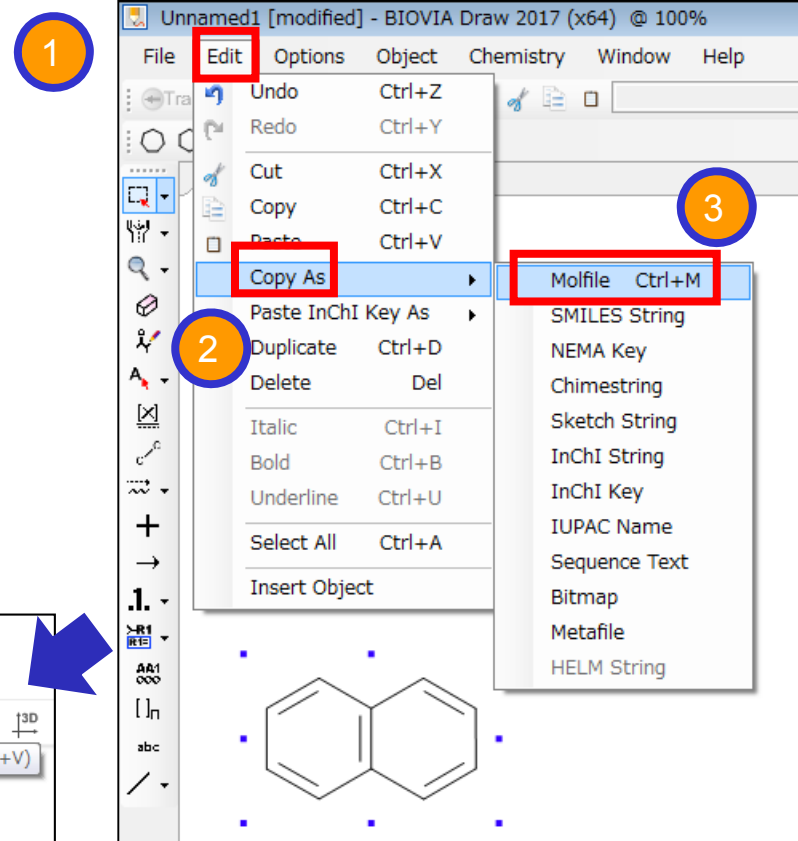


VI - 2) ChemDrawやBIOVIA Drawからのコピー&ペースト

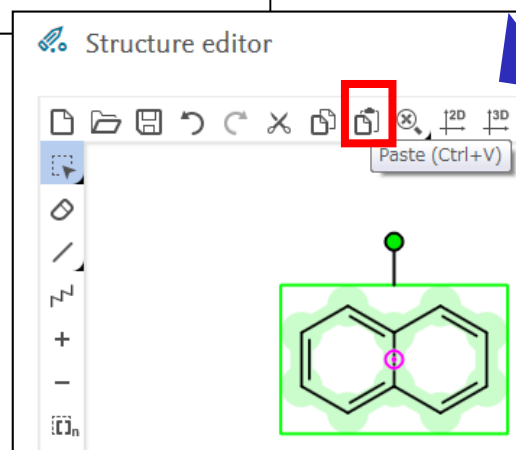
❖ ChemDrawやBIOVIA Drawで構造式を描画後、以下のメニューあるいは該当するショートカットにより構造をコピーし(単純なコピーでは動作しません)、Marvin JS側ではCtrl+Vあるいは赤枠で囲ったボタンを押下します



ChemDraw



BIOVIA Draw



Marvin JS (Reaxys)

お問い合わせ先

- Reaxysのご利用に関するご質問は、エルゼビア・ジャパン株式会社ヘルプデスクまでお問い合わせください。

- ◆ お問い合わせフォーム: <https://jp.service.elsevier.com/app/contact/supporthub/reaxys/>

- ◆ 03-5561-5035

Reaxysに関する情報は、以下のサポートページ上に随時掲載されています。

- ◆ <http://jp.elsevier.com/online-tools/reaxys/users>

