



ELSEVIER

Reaxys検索で有用なテクニック集

MarvinSketch編

エルゼビア・ジャパン株式会社

最終更新: 2012-June-29

Reaxysバージョン: 2012-4 updated

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	4
2.	反応Mapping情報の追加	スライド	5
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	6
2.	特定の置換が起こる原子の位置の指定 (Multi Center)	スライド	7
III.	原子・原子団の表記		
1.	原子団の表記 (Reaxys Generics)	スライド	8-9
2.	複数の原子を許容する表記 (List)	スライド	10
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	11
IV.	結合次数・状態の指定		
1.	結合次数の指定 (Types)	スライド	12
2.	環状・鎖状結合の指定 (Topology)	スライド	13
3.	配位化合物の結合表記	スライド	14
4.	π 配位子をもつ配位化合物の結合表記	スライド	15
V.	実践的テクニック		
1.	検索結果の集合演算	スライド	16-19
2.	R-Groupの表記	スライド	20-21
3.	選択的官能基	スライド	22-23

Reaxysの検索オプション設定

描かれた構造式の反応における役割

- 生成物(作り出す反応)
- 出発物質(誘導体合成反応)
- 生成物または出発物質
- 試薬または触媒として

反応検索でのオプション設定

Search as / by <ul style="list-style-type: none"><input checked="" type="radio"/> Product<input type="radio"/> Starting material<input type="radio"/> Any role<input type="radio"/> Reagent/ Catalyst	<input type="checkbox"/> Include tautomers
<input type="radio"/> As drawn	<input type="checkbox"/> Ignore stereo
Substructure:	<input type="checkbox"/> No isotopes
<input type="radio"/> on heteroatoms	<input type="checkbox"/> No charges
<input checked="" type="radio"/> on all atoms	<input type="checkbox"/> No radicals
<input type="radio"/> Similarity	<input type="checkbox"/> No additional rings
	<input type="checkbox"/> Keep Fragments separate
	<input type="checkbox"/> Ignore Atom Mappings

その他の検索オプション

- 互変異性体を含める
- 立体を無視
- アイソトープを含めない
- 荷電分子を含めない
- ラジカルを含めない
- 描いた構造に直接フェーズする追加の縮環を認めない
- フラグメントの分離を保つ
- アトムマッピングを無視する

部分構造検索オプション

- 描画通りの構造
- 部分構造検索
 - ✓ヘテロ原子上の置換許可
 - ✓全原子上の置換許可
- 反応類似検索

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

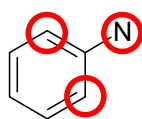
→ 一番簡単な置換基発生のブロック方法は、水素を明示して記述する方法

❖置換基数を設定し、置換基の発生を制御

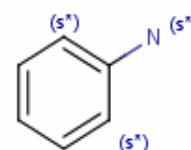
例) アニリン誘導体の検索(ただし第一級アミンであり、オルト位には置換基がないこと)

MarvinSketch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
- * : 構造式で描いた以外の置換基は発生しない
- 6 : その原子に許される最大価数までの置換を許す



○の原子上での置換を制御



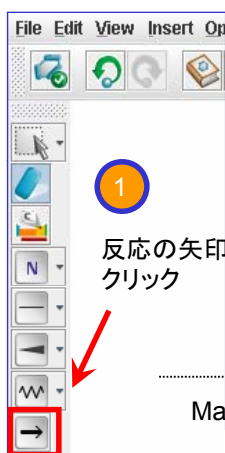
- ① キーボードで「.」, 「s」と順次タイプし、次に「*」をタイプ
- ② 置換数を指定したい原子の上でカーソルをクリック



- 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

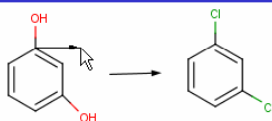
I - 2) 反応Mapping情報の追加

❖ Mapping情報を追加することで、反応前後の原子を対応付け



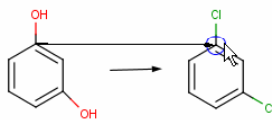
1 反応の矢印マークをクリック

2



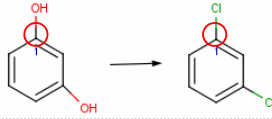
Reactantのマップしたい原子をクリック

3



Productのマップしたい原子までマウスドラッグ

4

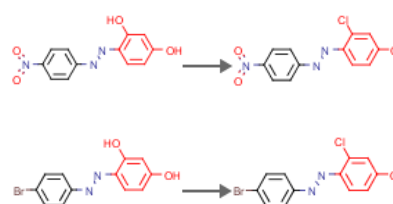
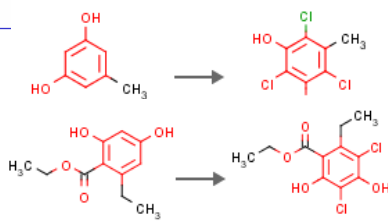


マップされた原子には番号が付けられる

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

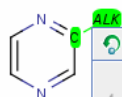
ELSEVIER

Building Insights. Breaking Boundaries.™

5

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

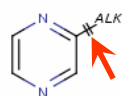
反応位置を指定したいボンドの上で右クリック

2

[Edit Bond]-[Reaction Center]から、項目を選択

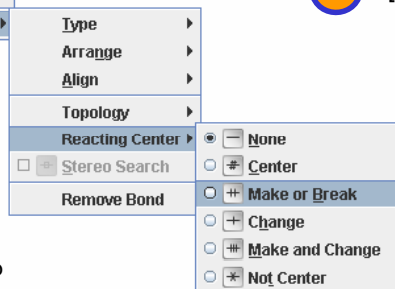
3

[Make or Break]を選択



4

ボンド表示が変わる

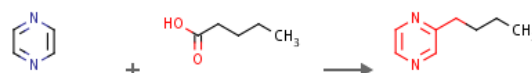


※ Not Centerを使うと、
"反応させたくない位置"の指定が可能

反応位置を指定しない検索結果に混入したノイズ

反応位置を指定した場合の結果

検索結果例



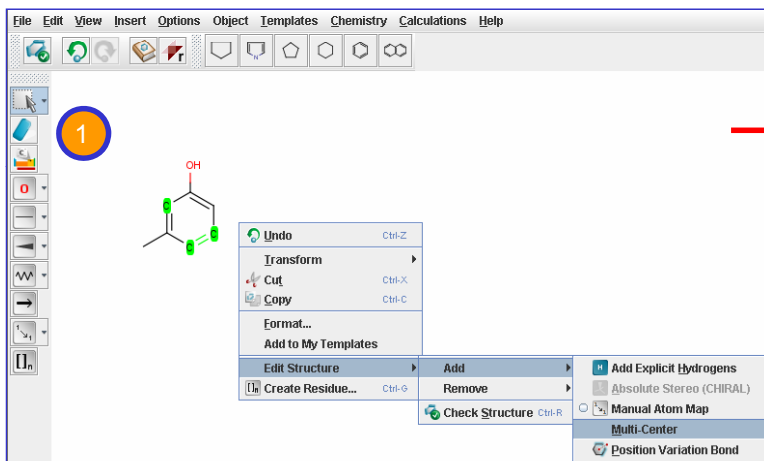
ELSEVIER

Building Insights. Breaking Boundaries.™

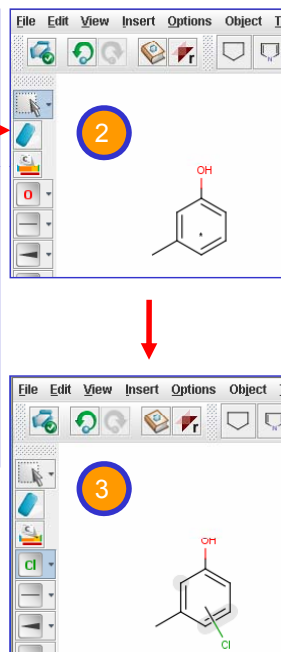
6

II - 2) 特定の置換が起こる原子の位置の指定

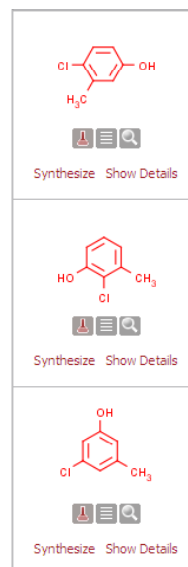
Multi-Centerの設定



- ① 原子を選択して右クリックし、Edit Structure/Add/Multi-Centerを選択
- ② Multi-Centerを示す点が表示される
- ③ Multi-Centerからbondを描き、結合したい原子を描く

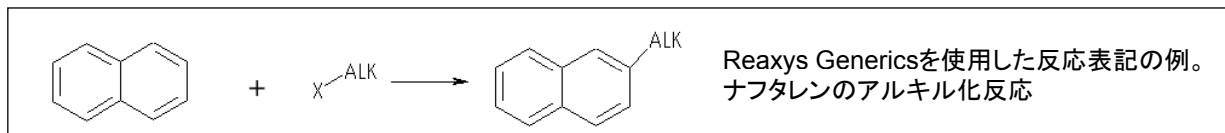
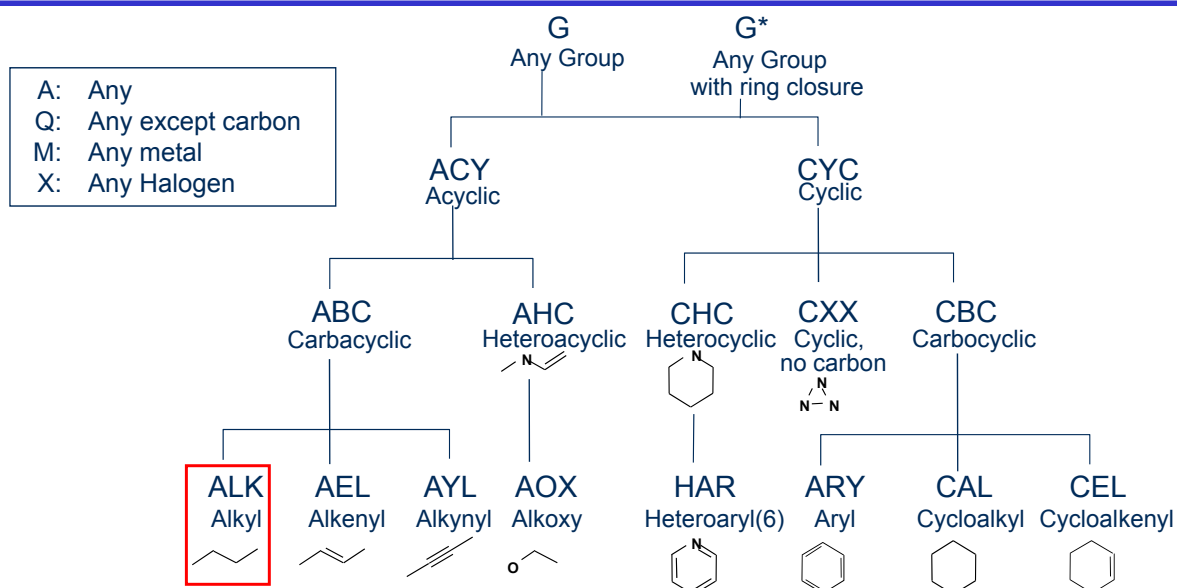


検索結果例

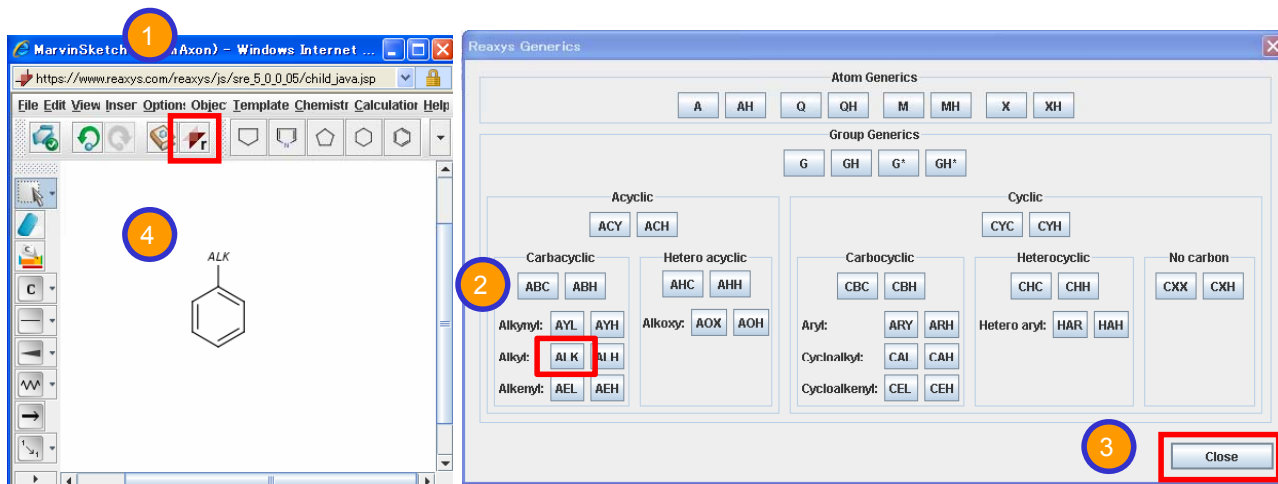


III - 1) 原子団の表記(1)

Reaxys Genericsの利用



III - 1) 原子団の表記(2)



- 1 [Reaxys Generics]をクリック
- 2 使用したいGenerics をクリックして選択
- 3 [Close]をクリック
- 4 Reaxys Genericsに置き換えたい原子上でクリック

※注意

- Reaxys Genericsは、末端で指定する

ALK

○

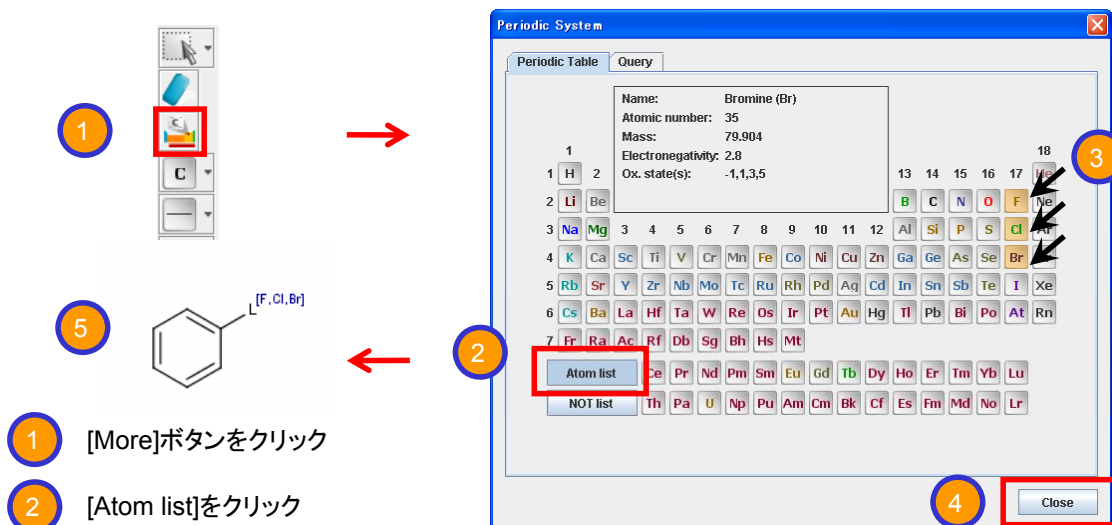
ALK

×

• A, G, Mは末端以外でも指定が可能

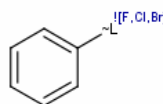
III - 2) 複数の原子を許容する表記

❖ List機能を使用



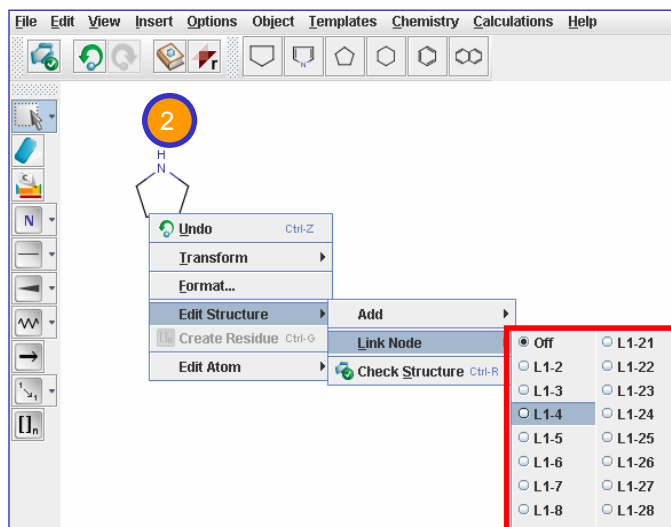
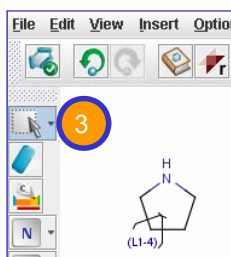
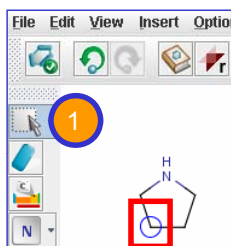
- 1 [More]ボタンをクリック
- 2 [Atom list]をクリック
- 3 周期律表からリストに加えたい元素を順次クリック(ここではF, Cl, Br,)
- 4 [Close]をクリック
- 5 対象となる原子をクリック

※ NOT listを使うと”許容しない”原子の指定が可能

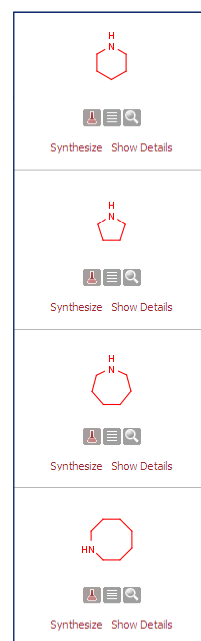


III - 3) 特定部位の環の大きさや側鎖の長さの設定

❖ Link node機能の利用



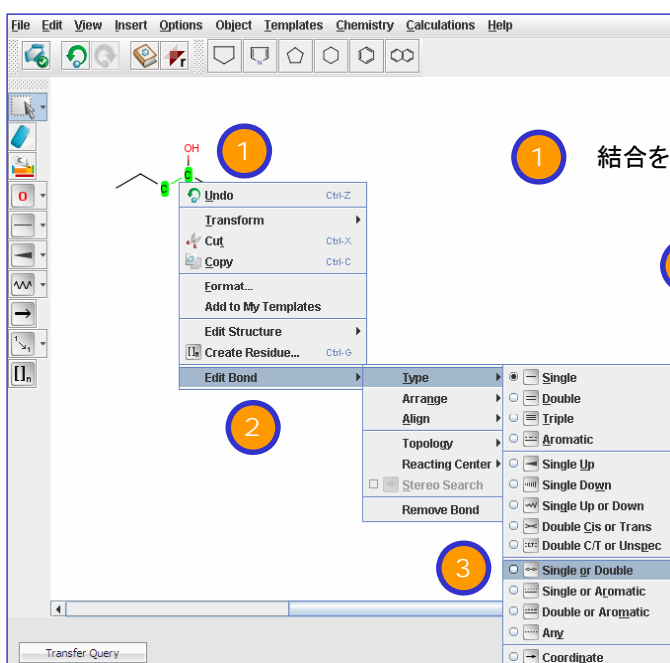
検索結果例



- ① 長さの設定をしたい原子の上で右クリック
- ② 設定したい長さを選択(ここではL1-4)
- ③ 指定した炭素の数が1-4になる(5員環~8員環)

IV - 1) 結合次数の指定

❖ Type機能を使い、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



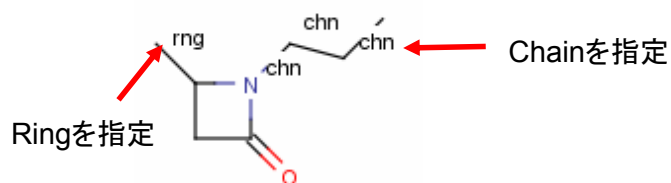
① 結合を指定したいボンドの上で右クリック

② [Edit Bond]-[Type]から、項目を選択

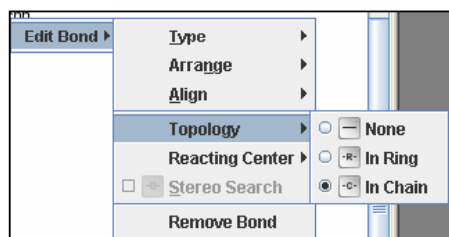
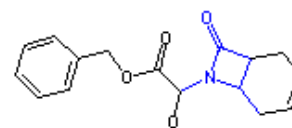
③ 結合の種類を選択

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



検索結果例



Reaxysの検索オプション指定:

- Substructureを指定
- No additional rings (チェックせず)

- 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

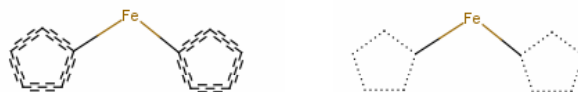
ハロゲン化物 (Halogenides)	$M - Cl$ $M - Br$ $M - I$
水酸化物 (Hydroxides)	$M - OH$ $M - O - R$
シアン化物 (Cyanides)	$M \equiv N$
チオシアン酸塩 (Thiocyanate)	$M - S \equiv N$
イソチオシアン酸塩 (Isothiocyanate)	$M - N = C = S$
カルボニル (Carbonyl)	$M \equiv O$
金属との配位結合	<ul style="list-style-type: none"> ・単結合 Single bond — または ・配位結合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



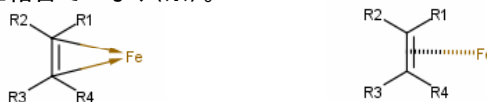
アリル(Allyl)

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(1-1)

❖ 複数の検索結果を集合演算したり、前の検索結果を検索条件として用いることができる(Historyの利用)

例: 付加反応で、ルテニウムを含む試薬・触媒を用いるもので絞り込む

Double click this frame and draw reaction query

2,342 reactions

COPY TO SUBSTANCES TAB CLEAR

Search as / by

Product

Starting material

Any role

Reagent/ Catalyst

As drawn

Substructure:

on heteroatoms

on all atoms

Similarity

Include tautomers

Ignore stereo

No isotopes

No charges

No radicals

No additional rings

Keep Fragments separate

Ignore Atom Mappings

付加反応

Double click this frame and draw reaction query

Ru

166,596 reactions

COPY TO SUBSTANCES TAB CLEAR

Search as / by

Product

Starting material

Any role

Reagent/ Catalyst

As drawn

Substructure:

on heteroatoms

on all atoms

Similarity

Include tautomers

Ignore stereo

No isotopes

No charges

No radicals

No additional rings

Keep Fragments separate

Ignore Atom Mappings

それぞれの条件で検索

ルテニウムを含む
試薬・触媒を用いる反応

V - 1) 検索結果の集合演算(1-2)

1 Historyをクリック

2 使用したい検索結果にチェックを入れる

3 Combine hitsetsをクリック

4 演算の種類を選択してクリック

V - 1) 検索結果の集合演算(2-1)

例: イソキノリンの骨格を作る反応を検索する

検索結果に混入したノイズ

もともと同一骨格を持ったものが大量にヒット

解決策A: ノイズを含まないようにする検索条件を検討(置換基制御、マッピング、反応中心指定等)

解決策B: 「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

V - 1) 検索結果の集合演算(2-2)

Select how you want to combine the hitsets

1 4

Merge 8 with 10 Overlap 8 with 10 Exclude 8 from 10

Cancel

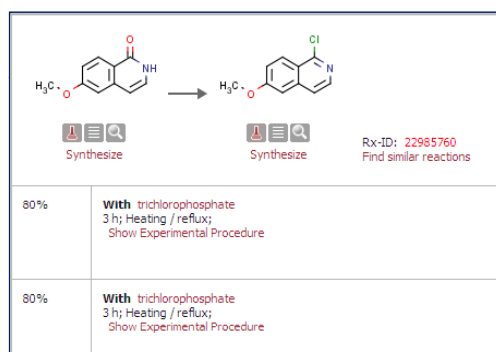
3

Combine hitsets Select at least two hitsets for combining

Query	Temporary result description
 Edit Create Alert Reactions: Product, Substructure: on all atoms, No additional rings	54680 reactions Reactions: Product, Substr
 Edit Create Alert Reactions: Starting material, Substructure: on all atoms, No additional rings	6812 citations
 Edit Create Alert Reactions: Starting material, Substructure: on all atoms, No additional rings	32240 reactions Reactions: Starting materia
 Edit Create Alert Reactions: Starting material, Substructure: on all atoms, No additional rings	5039 citations

10
9
2
8
7

集合演算結果例

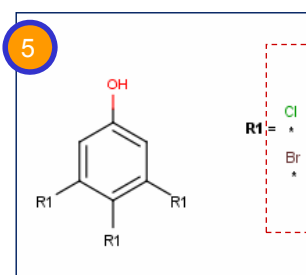
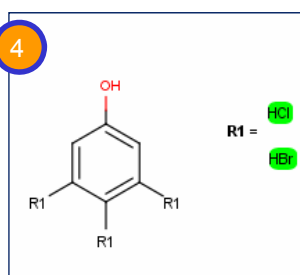
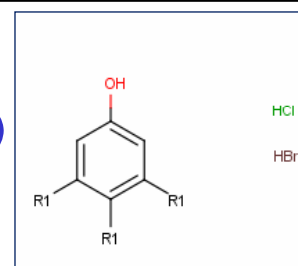
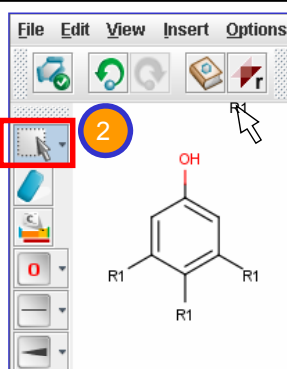
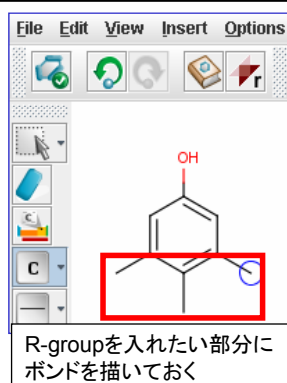


イソキノリンの骨格を持たない化合物をStarting materialとする反応のみに絞り定める

V - 2) R-Groupを表記(1)

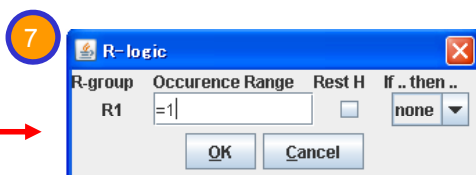
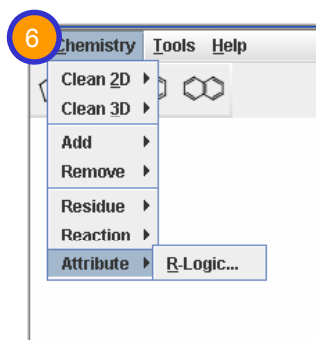
❖ R-Group機能を利用して、複数個所の何れかに置換基が入るような構造式を記述することが可能

例: フェノールのメタ位、パラ位のいずれか1ヶ所が-Clまたは-Brと置換する反応を検索する



- 1 メインの構造式を記述
- 2 選択ツールをクリックし、「R1」とタイプ。カーソル下に「R1」と表示された状態で、R1グループを入れたい部分を順次クリック
- 3 R1グループとして定義したい置換基を描く (例: ClとBrと表記すると、自動でHが補足される)
- 4 R1グループの置換基を選択し、「R1」とタイプ
- 5 「R1=」の表示後、Attachment point(メインの構造に接続する部分)を順次クリック

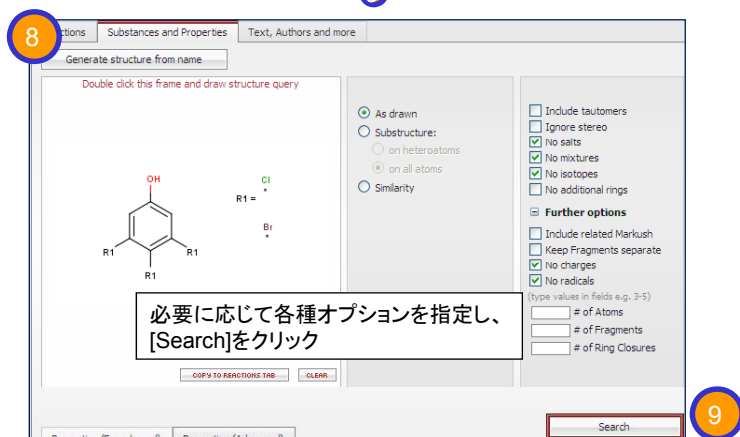
V - 2) R-Groupを表記(2)



- 6 [Chemistry]メニューの[Attribute]-[R-Logic]を選択
- 7 R1グループの出現範囲を指定 (=, >, <が使用可)
今回は1ヶ所なので、「=1」と入力
- 8 Transfer QueryをクリックしてReaxysへ戻る
- 9 反応オプションを設定しSearch

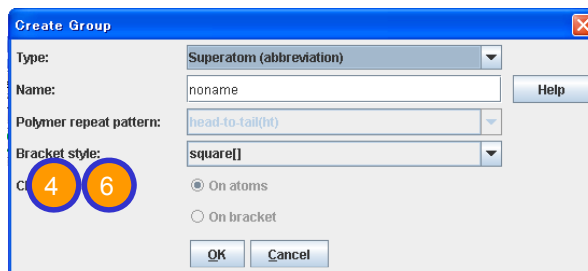
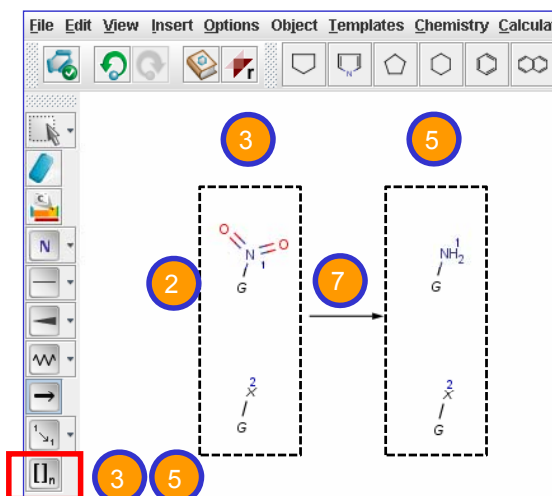
検索結果例

	para-bromotoluene p-methylphenyl bromide 1-bromo-4-methylbenzene 4-methyl-1-bromobenzene 4-methylphenyl bromide 4-methylbromobenzene p-tolyl bromide
	4-methyl-chlorobenzene 1-chloro-4-methylbenzene 1-chloro-4-methylbenzene para-chlorotoluene 4-tolyl chloride p-tolyl chloride 4-chlorotoluene
	1-bromo-3-methylbenzene 3-bromo-1-methylbenzene 3-methylbromobenzene 3-bromo-toluene 3-bromotoluene m-bromotoluene 3-Me-C6H4Br
	1-chloro-3-methylbenzene meta-chlorotoluene 3-chloro-toluene 3-chloromethylbenzene 3-methylchlorobenzene m-chloromethylbenzene m-tolyl chloride



V - 3) 選択的な官能基変換反応(方法1)

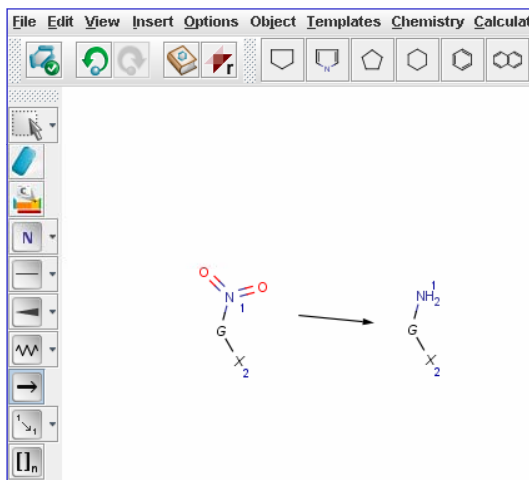
❖ MarvinSketchで反応する置換基と反応しない置換基を明記し、反応物と生成物それぞれでグループ化



- 1 反応前後のそれぞれの官能基を描く
- 2 根元の原子を全てG(any group)に設定
- 3 反応前の官能基を全て選び、左下の[]nマークをクリックする
- 4 OKをクリック
- 5 反応後の官能基を全て選び、左下の[]nマークをクリックする
- 6 OKをクリック
- 7 反応の矢印を描き、必要に応じてマッピングをおこなう
- 8 Transfer QueryをクリックしてReaxysに戻る
- 9 反応オプションでAs drawnを選択してSearch

V - 3) 選択的な官能基変換反応(方法2)

❖ 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



Search as / by

Product

Starting material

Any role

Reagent/ Catalyst

As drawn

Substructure:

on heteroatoms

on all atoms

Similarity

Include tautomers

Ignore stereo

No isotopes

No charges

No radicals

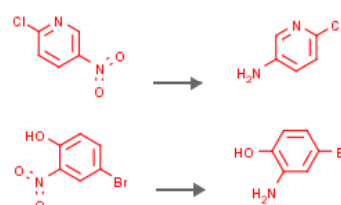
No additional rings

Keep Fragments separate

Ignore Atom Mappings

2

検索結果例



- 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。
- ② 反応オプションでAs drawnを選択してSearch

ELSEVIER

Building Insights. Breaking Boundaries.™

23

Reaxys関連ホームページとヘルプデスク

- 日本語ホームページ(製品情報):
<http://japan.elsevier.com/products/reaxys/>
- 日本語ホームページ(エンドユーザサポート):
<http://japan.elsevier.com/reaxyssupport/>
- 英語ホームページ:
<http://www.info.reaxys.com/>
- ヘルプデスク(日本語、中国語、英語可):
email: jpinfo@elsevier.com
電話: 03-5561-5035



ELSEVIER

Building Insights. Breaking Boundaries.™

24