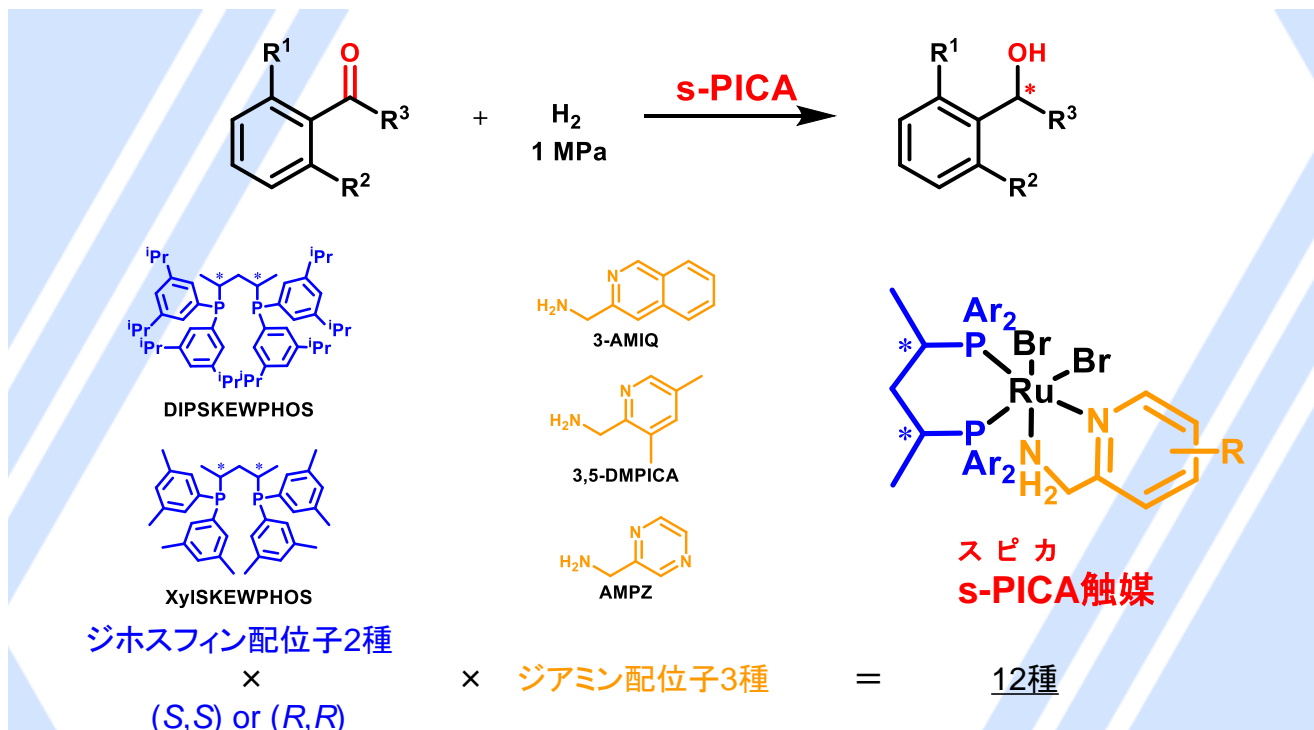


# 不斉水素化触媒 s-PICA触媒

for Asymmetric Hydrogenation

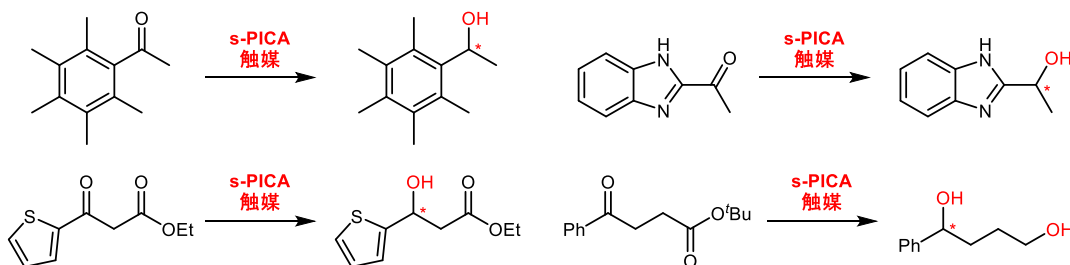
北海道大学 大熊教授らと共同開発した、これまでにないユニークな基質適用範囲をもつ不斉水素化ルテニウム触媒『s-PICA (substituted-PICA) 触媒』を販売しております。様々なケトン類を高効率・高エナンチオ選択的に光学活性アルコールへ変換します。また、反応条件の選択により、ケトエステルから光学活性ヒドロキシエステル、光学活性ジオールの作り分けが可能です。触媒や配位子のバルク供給にも対応しており、工業化プロセスに有用です。



## 特長

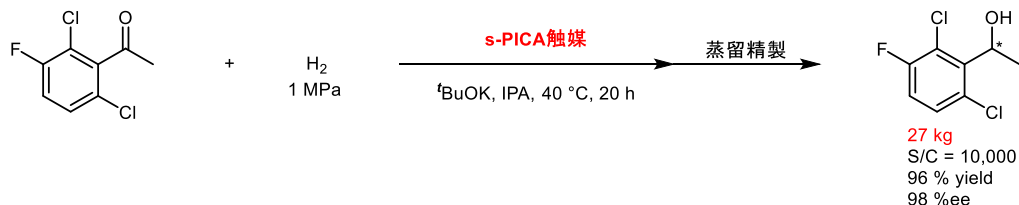
### ①ユニークな基質適用範囲

従来型の触媒では効率的に反応が進まなかった、**立体障害の大きい**多置換芳香族ケトン類や**ヘテロ芳香族ケトン類**、ケトエステル類などを**高効率・高エナンチオ選択的**に水素化します。

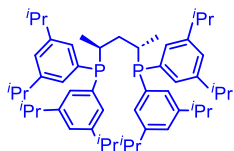


### ②キログラムスケールでの反応実績

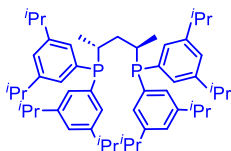
基質/触媒モル比(S/C)10,000以上で反応した、**数十kg規模**での不斉水素化反応も実績があります。



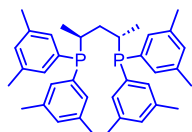
## 配位子の一般的な傾向



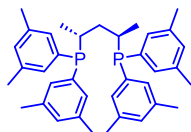
(S,S)-DIPSKEWPHOS



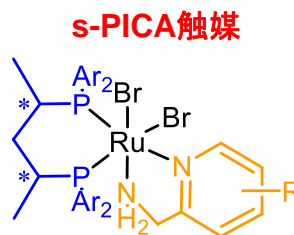
(R,R)-DIPSKEWPHOS



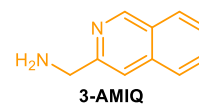
(S,S)-XyISKEWPHOS



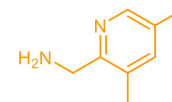
(R,R)-XyISKEWPHOS



s-PICA触媒



3-AMIQ



3,5-DMPICA



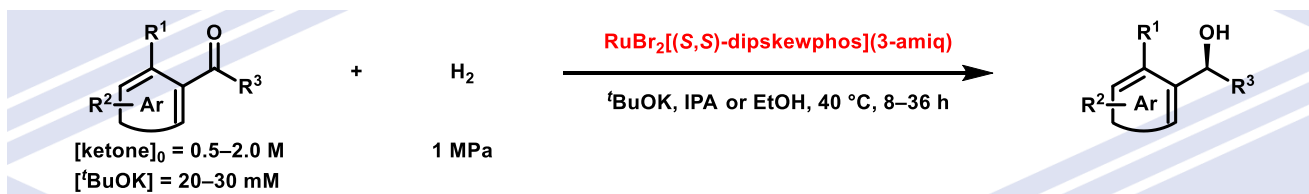
AMPZ

配位子	傾向
DIPSKEWPHOS	エナンチオ選択性に優れる
XyISKEWPHOS	反応性に優れる

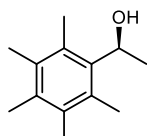
配位子	傾向
3-AMIQ	エナンチオ選択性に優れる
3,5-DMPICA	工業用スケールにおいて、エナンチオ選択性と価格のバランスが良い
AMPZ	高温域(60–70°C)の反応に適する

## 不斉水素化反応例

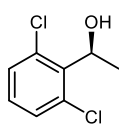
### ●多置換芳香族ケトン類の不斉水素化反応<sup>1)</sup>およびその他ケトン類の不斉水素化反応



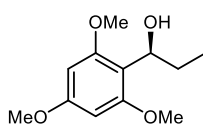
### 多置換芳香族ケトン類の反応例



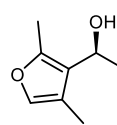
S/C = 500  
95% yield  
99% ee



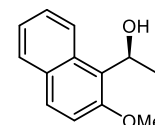
S/C = 2,000  
99% yield\*  
99% ee



S/C = 1,000  
97% yield\*  
99% ee



S/C = 1,000  
93% yield\*  
95% ee

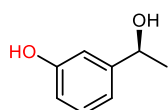


S/C = 1,000  
99% yield\*  
99% ee

\*isolated yield

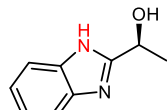
### その他のケトン類の反応例

フェノール性水酸基、ベンゾイミダゾール環のNHなども無保護で反応可能



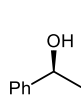
S/C = 1,000  
99% yield  
97% ee

[tBuOK/ketone = 1]

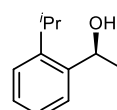


S/C = 1,000  
99% yield  
95% ee

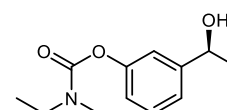
[cat. : RuBr₂[(S,S)-dipskewphos](ampz)]



S/C = 10,000  
99% yield  
96% ee

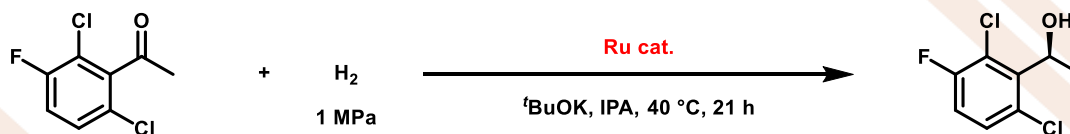


S/C = 2,000  
99% yield  
99% ee



S/C = 2,000  
99% yield  
98% ee

## 立体障害の大きい多置換ケトンの水素化反応における触媒の比較

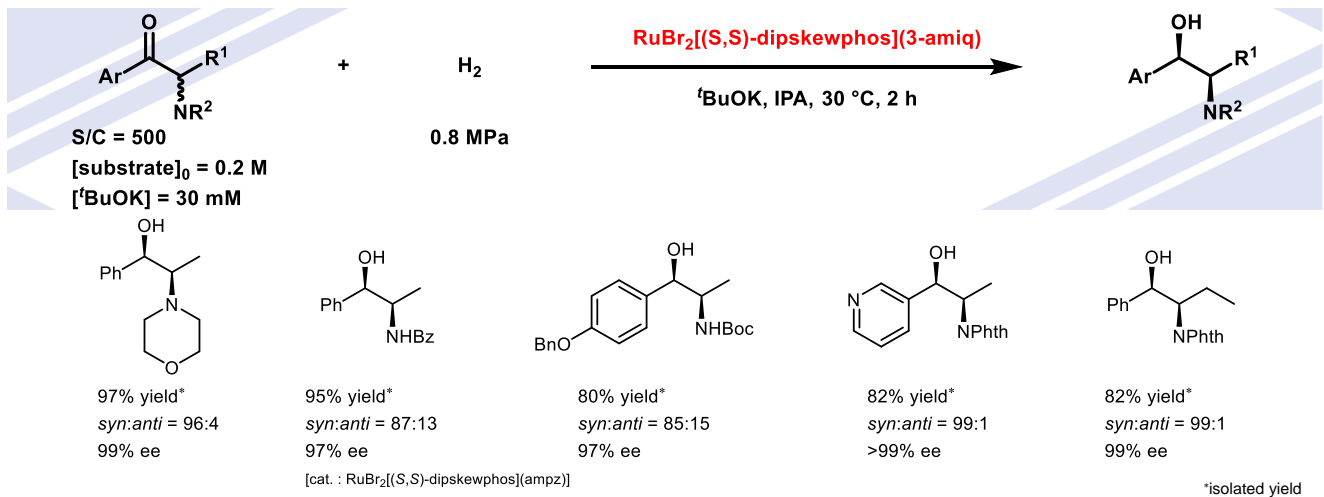


### s-PICA触媒

Ru cat.	S/C	yield[%]	ee[%]
RuBr₂[(S,S)-xylskewphos](3,5-dmpica)	20,000	99	98
RuBr₂[(S,S)-dipskewphos](3-amiq)	1,000	99	99
RuCl₂[(R)-binap][(R,R)-dpen]	1,000	21	15

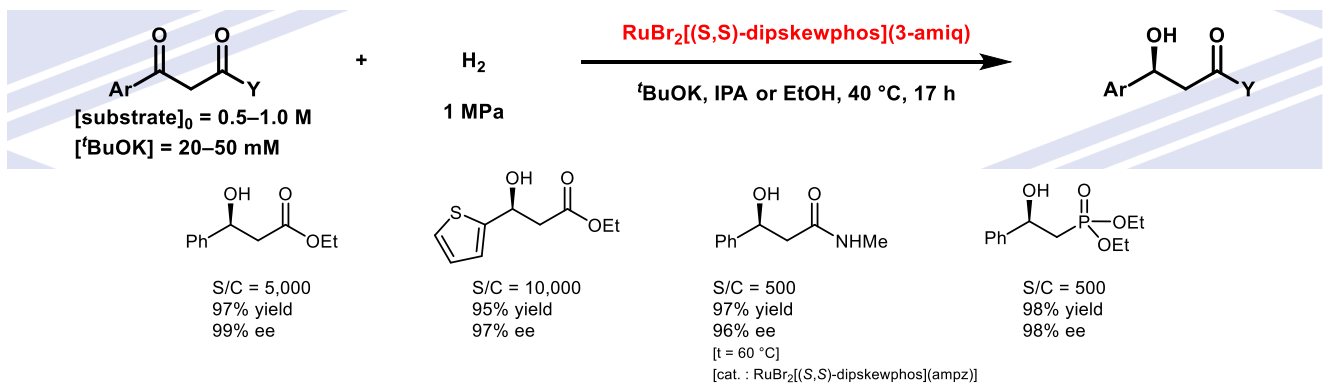
⇒工業的に有用  
⇒選択性が高い

●  $\alpha$ -アミノケトン類の動的速度論分割(DKR)を伴う不斉水素化反応<sup>2)</sup>

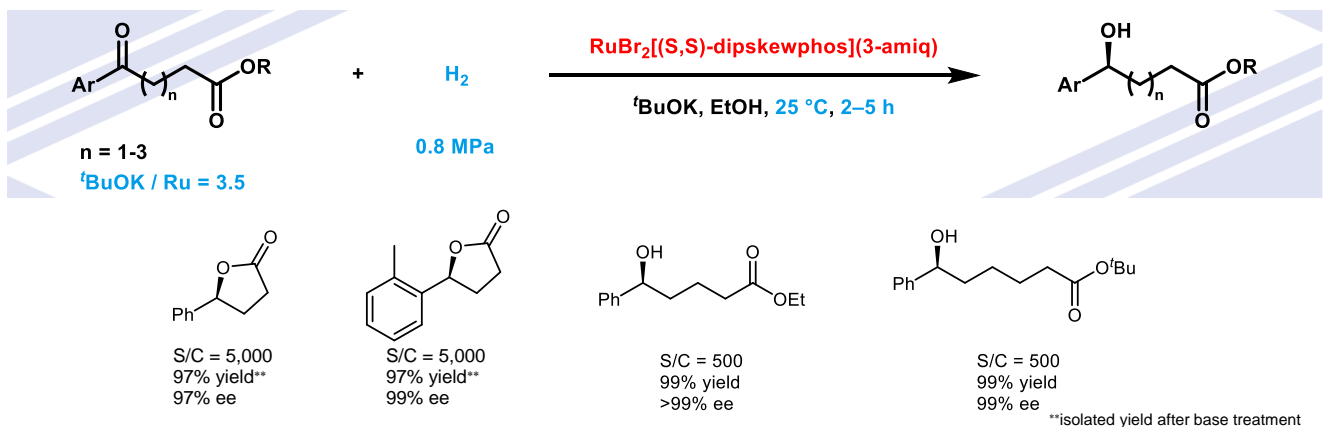


●  $\beta$ -から  $\epsilon$ -ケトエステル類の不斉水素化反応<sup>3)</sup>

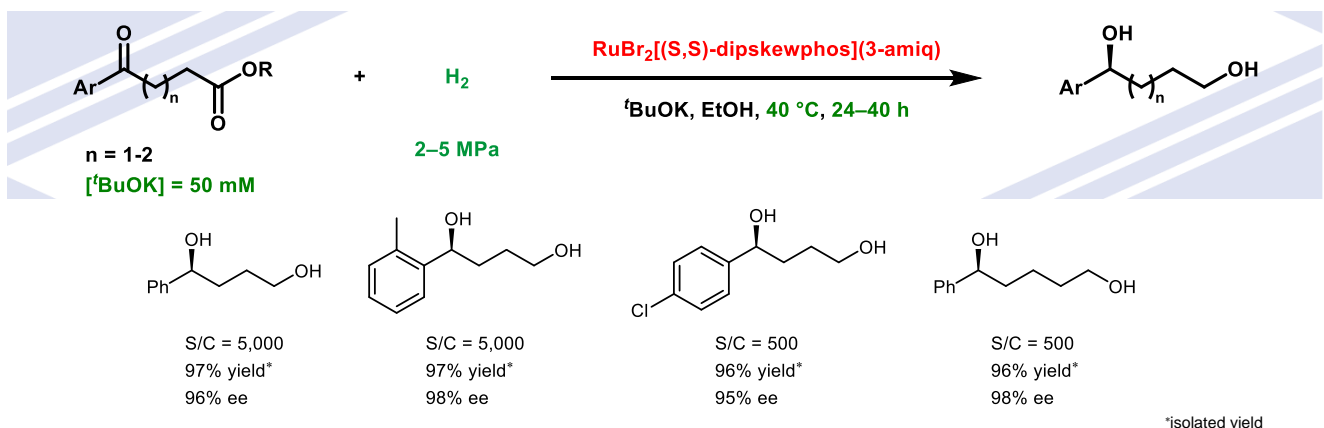
$\beta$ -ケトエステル、アミドおよび類縁体の反応例



$\gamma$ -、 $\delta$ -および  $\epsilon$ -ケトエステル類の反応例



$\gamma$ -および  $\delta$ -ケトエステル類の不斉水素化による光学活性ジールの合成例



## 製品リスト

製品名	包装	製品番号
RuBr <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-dipskewphos](3-amiq)	100 mg	<a href="#">10163-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>R,R</i> )-dipskewphos](3-amiq)	100 mg	<a href="#">10164-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-dipskewphos](3,5-dmpica)	100 mg	<a href="#">10173-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>R,R</i> )-dipskewphos](3,5-dmpica)	100 mg	<a href="#">10181-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-dipskewphos](ampz)	100 mg	<a href="#">10165-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>R,R</i> )-dipskewphos](ampz)	100 mg	<a href="#">10166-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-xylskewphos](3-amiq)	100 mg	<a href="#">11214-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>R,R</i> )-xylskewphos](3-amiq)	100 mg	<a href="#">11215-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-xylskewphos](3,5-dmpica)	100 mg	<a href="#">11218-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>R,R</i> )-xylskewphos](3,5-dmpica)	100 mg	<a href="#">11219-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>S,S</i> )-xylskewphos](ampz)	100 mg	<a href="#">11216-68</a>
RuBr <sub>2</sub> [( <i>R,R</i> )-xylskewphos](ampz)	100 mg	<a href="#">11217-68</a>

## 関連製品

### SKEWPHOS系配位子

製品名	包装	製品番号
<b>(<i>S,S</i>)-DIPSKEWPHOS, in toluene</b> (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-Bis[bis(3,5-diisopropylphenyl)-phosphino]pentane 約0.05mol/L in toluene	5 mL	<a href="#">05845-55</a>
<b>(<i>R,R</i>)-DIPSKEWPHOS, in toluene</b> (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-2,4-Bis[bis(3,5-diisopropylphenyl)-phosphino]pentane 約0.05mol/L in toluene	5 mL	<a href="#">05844-55</a>
<b>(<i>S,S</i>)-XYLSKEWPHOS</b> (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-Bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane	100 mg	<a href="#">05843-68</a>
<b>(<i>R,R</i>)-XYLSKEWPHOS</b> (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-2,4-Bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane	100 mg	<a href="#">05842-68</a>
<b>(<i>S,S</i>)-SKEWPHOS</b> (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i> )-2,4-Bis(diphenylphosphino)pentane	200 mg	<a href="#">05841-65</a>
<b>(<i>R,R</i>)-SKEWPHOS</b> (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i> )-2,4-Bis(diphenylphosphino)pentane	200 mg	<a href="#">05840-65</a>

その他の不斉水素化触媒や水素移動型不斉還元触媒、これら触媒技術で合成した光学活性アルコール類などの取り扱いもございます。詳細はお問い合わせください。

### 引用文献

- 1) N. Utsumi, N. Arai, K. Kawaguchi, T. Katayama, T. Yasuda, K. Murata, T. Ohkuma, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 3955.
- 2) 特開2022-066019「光学活性なβ-アミノアルコール類の製造方法」
- 3) N. Arai, T. Namba, K. Kawaguchi, Y. Matsumoto, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1386.

- 本記載の製品は、試薬（試験、研究用として用いる化学薬品）としての用途にご利用ください。
- 本記載の製品情報は予告なく変更する場合があります。最新情報は、弊社ホームページ「Cica-Web」をご確認ください。

 **関東化学株式会社**  
試薬事業本部

〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
TEL : 03-6214-1090  
HP : <https://www.kanto.co.jp>

OEA-07 (202309)