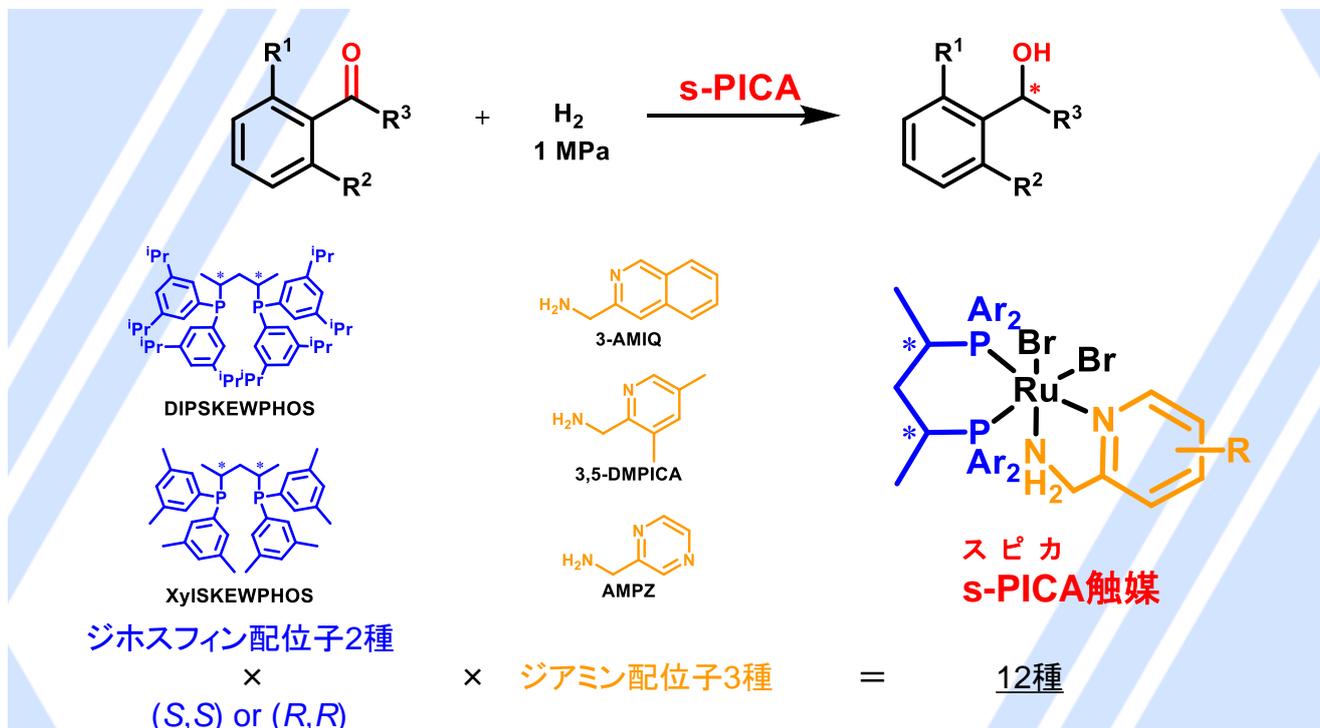


不斉水素化触媒 s-PICA触媒

for Asymmetric Hydrogenation

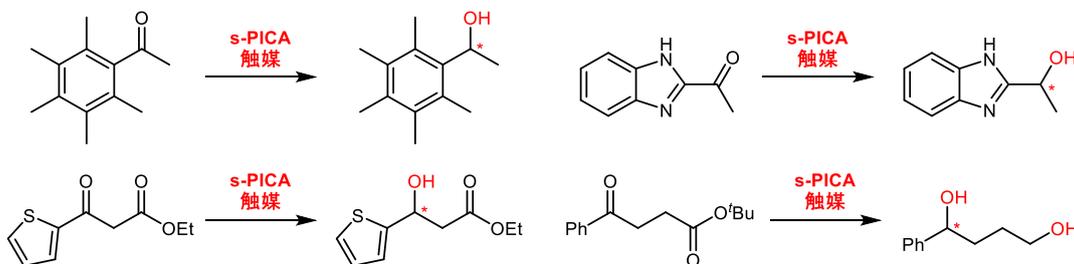
北海道大学 大熊教授らと共同開発した、これまでにないユニークな基質適用範囲をもつ不斉水素化ルテニウム触媒『s-PICA (substituted-PICA) 触媒』を販売しております。様々なケトン類を高効率・高エナンチオ選択的に光学活性アルコールへ変換します。また、反応条件の選択により、ケトエステルから光学活性ヒドロキシエステル、光学活性ジオールの作り分けが可能です。触媒や配位子のバルク供給にも対応しており、工業化プロセスに有用です。



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。

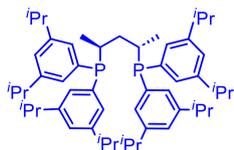


②キログラムスケールでの反応実績

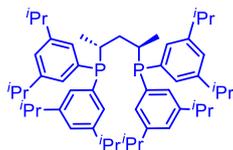
基質/触媒モル比(S/C)10,000以上で反応した、**数十kg規模**での不斉水素化反応も実績があります。



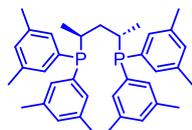
配位子の一般的な傾向



(S,S)-DIPSKEWPHOS



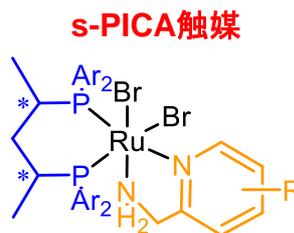
(R,R)-DIPSKEWPHOS



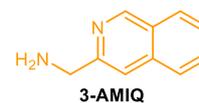
(S,S)-XyISKEWPHOS



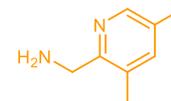
(R,R)-XyISKEWPHOS



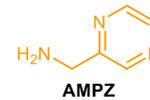
s-PICA触媒



3-AMIQ



3,5-DMPICA



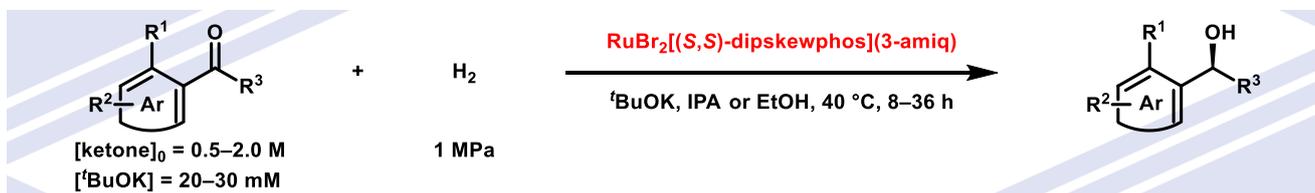
AMPZ

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

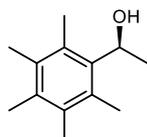
配位子	傾向
3-AMIQ	エナンチオ選択性に優れる
3,5-DMPICA	工業用スケールにおいて、エナンチオ選択性と価格のバランスが良い
AMPZ	高温域(60–70°C)の反応に適する

不斉水素化反応例

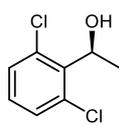
●多置換芳香族ケトン類の不斉水素化反応¹⁾およびその他ケトン類の不斉水素化反応



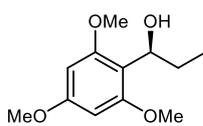
多置換芳香族ケトン類の反応例



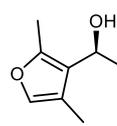
S/C = 500
95% yield
99% ee



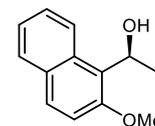
S/C = 2,000
99% yield*
99% ee



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



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

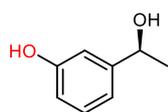


S/C = 1,000
99% yield*
99% ee

*isolated yield

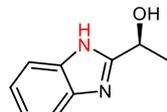
その他のケトン類の反応例

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



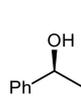
S/C = 1,000
99% yield
97% ee

[^tBuOK/ketone = 1]

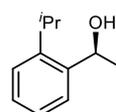


S/C = 1,000
99% yield
95% ee

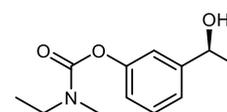
[cat. : RuBr₂[(S,S)-dipskewphos](ampz)]



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

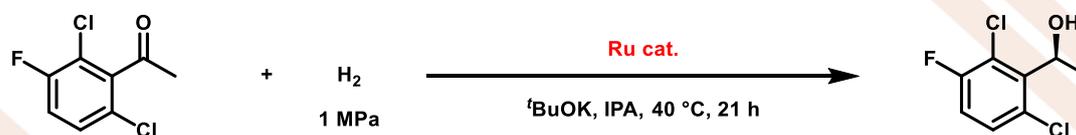


S/C = 2,000
99% yield
99% ee



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

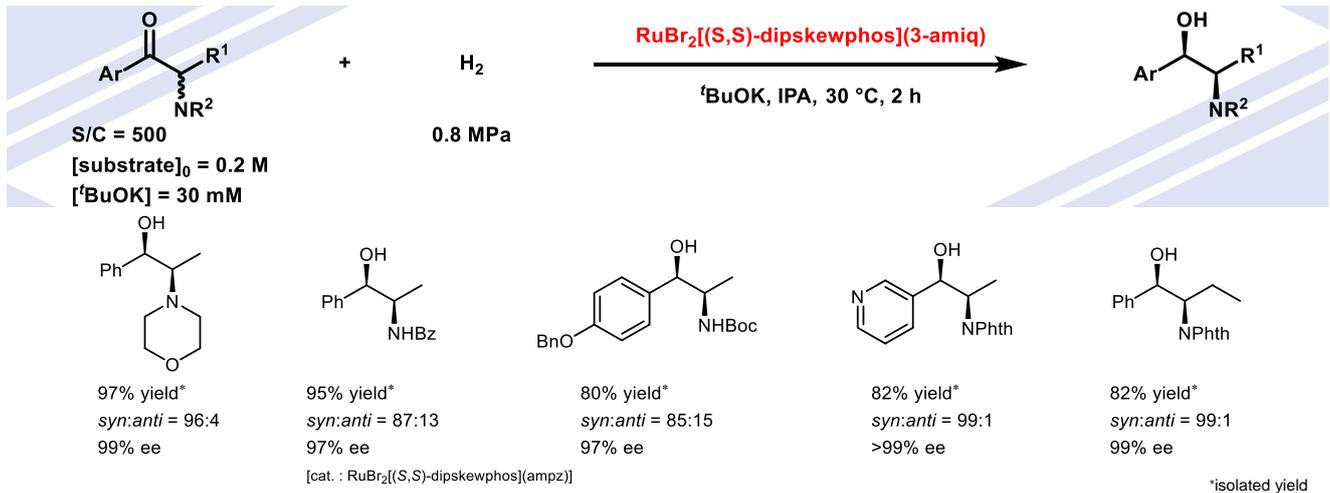


s-PICA触媒

Ru cat.	S/C	yield[%]	ee[%]
RuBr ₂ [(S,S)-xylskewphos](3,5-dmpica)	20,000	99	98
RuBr ₂ [(S,S)-dipskewphos](3-amiq)	1,000	99	99
RuCl ₂ [(R)-binap][(R,R)-dpen]	1,000	21	15

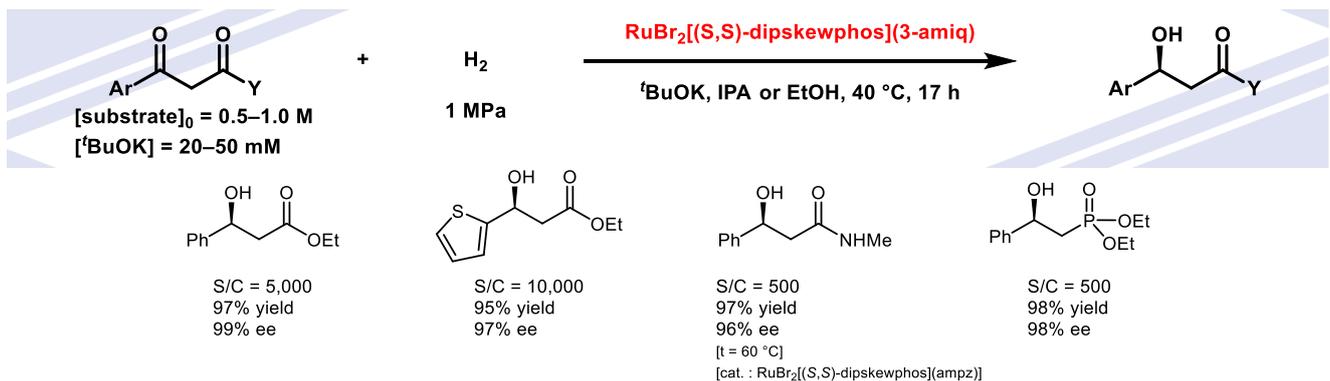
⇒工業的に有用
⇒選択性が高い

● α -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²⁾

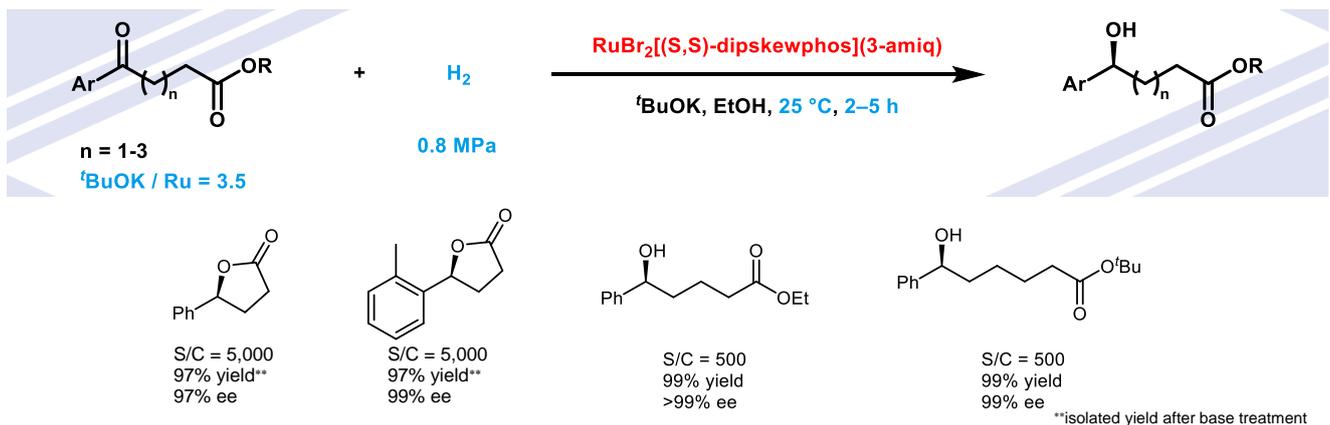


● β -から ε -ケトエステル類の不斉水素化反応³⁾

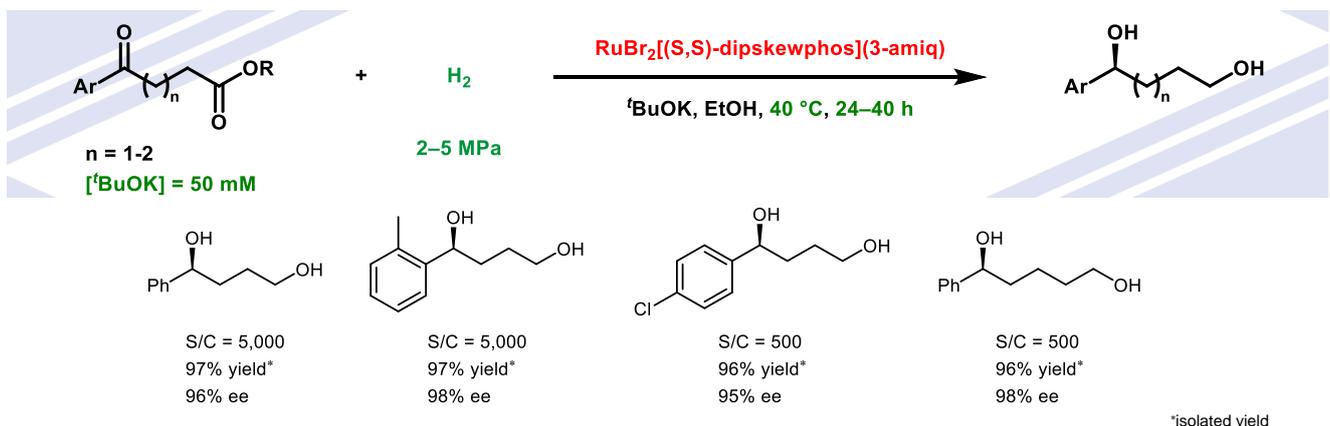
β -ケトエステル、アミドおよび類縁体の反応例



γ -、 δ -および ε -ケトエステル類の反応例



γ -および δ -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 ₂ [(<i>S,S</i>)-dipskewphos](3-amiq)	100 mg	10163-68
RuBr ₂ [(<i>R,R</i>)-dipskewphos](3-amiq)	100 mg	10164-68
RuBr ₂ [(<i>S,S</i>)-dipskewphos](3,5-dmpica)	100 mg	10173-68
RuBr ₂ [(<i>R,R</i>)-dipskewphos](3,5-dmpica)	100 mg	10181-68
RuBr ₂ [(<i>S,S</i>)-dipskewphos](ampz)	100 mg	10165-68
RuBr ₂ [(<i>R,R</i>)-dipskewphos](ampz)	100 mg	10166-68
RuBr ₂ [(<i>S,S</i>)-xylskewphos](3-amiq)	100 mg	11214-68
RuBr ₂ [(<i>R,R</i>)-xylskewphos](3-amiq)	100 mg	11215-68
RuBr ₂ [(<i>S,S</i>)-xylskewphos](3,5-dmpica)	100 mg	11218-68
RuBr ₂ [(<i>R,R</i>)-xylskewphos](3,5-dmpica)	100 mg	11219-68
RuBr ₂ [(<i>S,S</i>)-xylskewphos](ampz)	100 mg	11216-68
RuBr ₂ [(<i>R,R</i>)-xylskewphos](ampz)	100 mg	11217-68

関連製品

SKEWPHOS系配位子

製品名	包装	製品番号
(<i>S,S</i>)-DIPSKEWPHOS, in toluene (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	05845-55
(<i>R,R</i>)-DIPSKEWPHOS, in toluene (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	05844-55
(<i>S,S</i>)-XYLSKEWPHOS (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i>)-2,4-Bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane	100 mg	05843-68
(<i>R,R</i>)-XYLSKEWPHOS (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,4-Bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane	100 mg	05842-68
(<i>S,S</i>)-SKEWPHOS (2 <i>S</i> ,4 <i>S</i>)-2,4-Bis(diphenylphosphino)pentane	200 mg	05841-65
(<i>R,R</i>)-SKEWPHOS (2 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)-2,4-Bis(diphenylphosphino)pentane	200 mg	05840-65

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)