

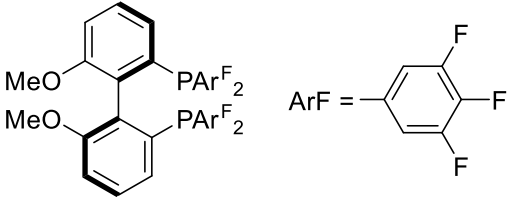
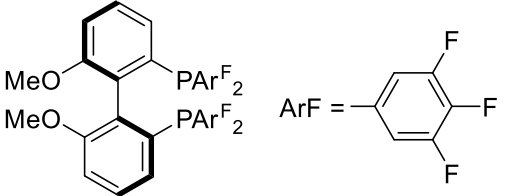
不斉ジホスフィン配位子

MeO-F₁₂-BIPHEP

弊社では岩手大学 是永敏伸教授らが開発した不斉含フッ素ジホスフィン配位子MeO-F₁₂-BIPHEP^{1),2)}を販売しています。

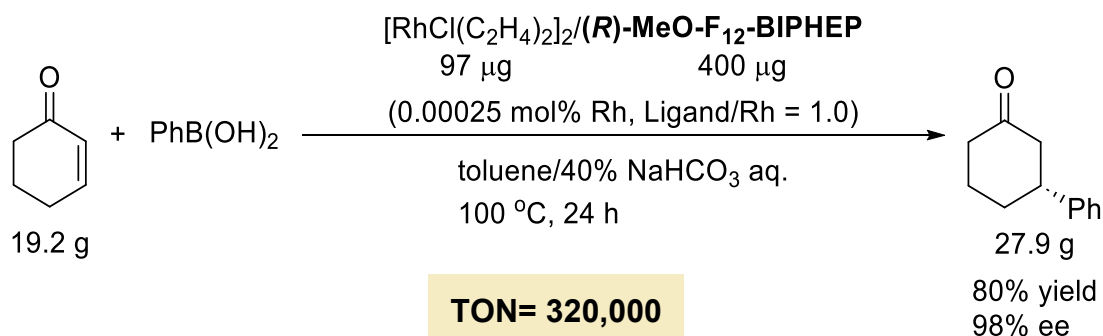
本配位子は、不斉ロジウム錯体を用いる α,β -不飽和カルボニル化合物へのアリールボロン酸の不斉1,4-付加反応の配位子として有効であり、従来の不斉配位子を凌駕する高い触媒活性を示します。本反応では、これまで主に不斉ジエン配位子や電子豊富な不斉ジホスフィン配位子などが多用されてきましたが、高エナンチオ選択的に反応が進行するものの、実用的レベルの触媒活性を示しませんでした。電子不足な本配位子を用いることで高効率な触媒反応を達成することが可能となりました。以下にMeO-F₁₂-BIPHEP配位子を用いる触媒的不斉1,4-付加反応の特長、および反応例を紹介いたします。

製品リスト

製品名	光学純度	製品番号	包装
(R)-MeO-F ₁₂ -BIPHEP 	99.0% ee以上	25970-95	200 mg
(S)-MeO-F ₁₂ -BIPHEP 	99.0% ee以上	25971-95	200 mg

反応例³⁾

100℃でも触媒は安定なため、高温反応による触媒量の低減化が可能です。僅か0.00025 mol%の触媒量でも反応が進行し、高収率、高いエナンチオ選択性で生成物が得られます。

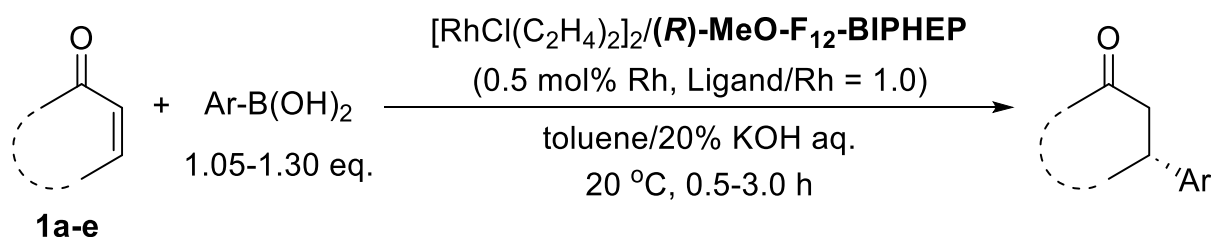


特長

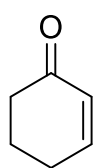
- 高い触媒活性を示し、実用的レベルでの反応が可能
- 広範囲な温度条件下(室温付近～100℃)で高い不斉収率が発現
- 比較的分子量の大きい基質の反応でも高活性を示すため、天然物や生理活性物質の不斉合成に適合
- 様々な反応触媒の使用が可能
- 塩基に不安定な基質の反応にも適用可能
- リン上に電子求引性の置換基を有しているため、配位子が酸化されにくく取扱いが容易
- 種々の遷移金属への配位が容易

反応例2²⁾

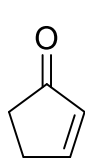
本配位子は不斉1,4-付加反応に最適であり、種々のエノン類とアリールボロン酸との反応が室温で高収率・高エナンチオ選択的に進行します。



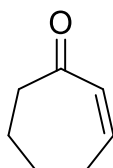
enone



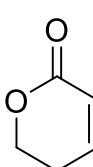
1a



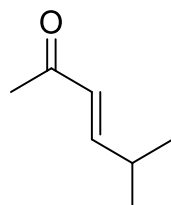
1b



1c



1d

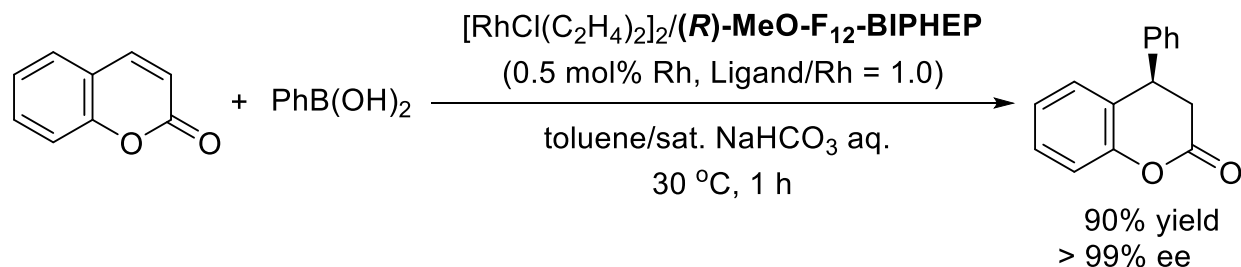


1e

enone	Ar-B(OH) ₂	yield, %	%, ee
1a	4-MeC ₆ H ₄	92	99
1a	4-FC ₆ H ₄	89	> 99
1a	4-CF ₃ C ₆ H ₄	86	> 99
1a	3-MeOC ₆ H ₄	94	99
1a	3-MeC ₆ H ₄	92	> 99
1a	3-FC ₆ H ₄	95	> 99
1a	2-MeOC ₆ H ₄	92	98
1b	C ₆ H ₅	96	90
1c	C ₆ H ₅	96	98
1d	4-CF ₃ C ₆ H ₄	90	> 99
1e	C ₆ H ₅	99	99

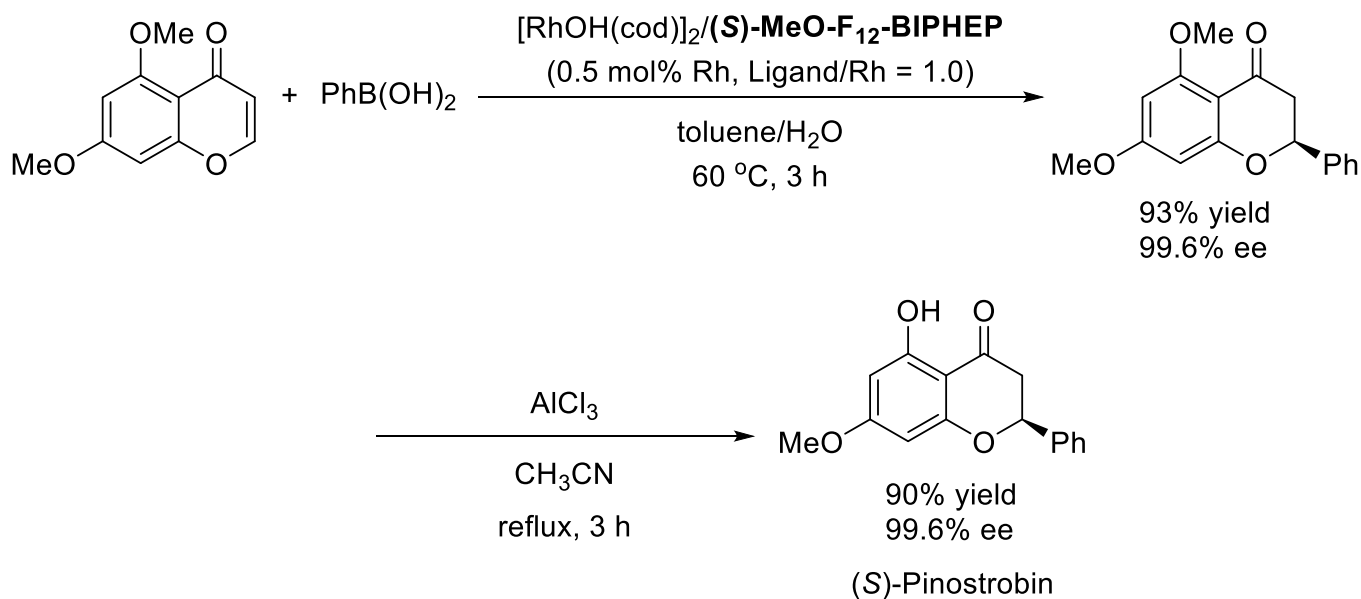
反応例3⁴⁾

比較的分子量の大きい基質を用いた不斉1,4-付加反応でも、従来の不斉配位子を用いた触媒に比べ、より少ない触媒量、穏和な条件で短時間での反応が可能になります。



反応例4⁵⁾

生理活性物質の不斉合成に適しています。塩基に不安定な基質を用いた反応では $[\text{RhOH(cod)}]_2$ を触媒前駆体に用いることで、アルカリ水溶液を用いずに反応を行うことも可能です。

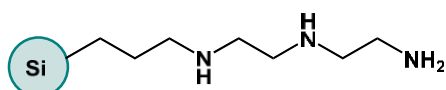
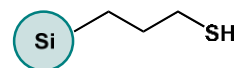
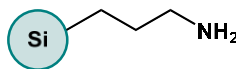


参考文献

- 新規ジホスフィン化合物、その製造方法及びそれを含む金属錯体 特開2010-173958
- Korenaga, T.; Osaki, K.; Maenishi, R.; Sakai, T. *Org. Lett.* **2009**, 11, 2325.
- Korenaga, T.; Maenishi, R.; Hayashi, K.; Sakai, T. *Adv. Synth. Cat.* **2010**, 352, 3247.
- Korenaga, T.; Maenishi, R.; Osaki, K.; Sakai, T. *Heterocycles* **2010**, 80, 157.
- Korenaga, T.; Hayashi, K.; Maenishi, R.; Sakai, T. *Org. Lett.* **2011**, 13, 2022.

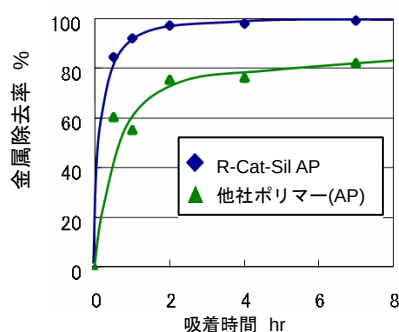
金属スカベンジャー (R-Cat-Sil)

製品名	製品番号	包装
R-Cat-Sil AP Loading : 2.0 mmol/g <Metals removed> Pd, Ru, Rh, Co Cu, Fe, Ni	36044-55	5 g
	36044-35	25 g
	36044-25	100 g
R-Cat-Sil MP Loading : 1.2 mmol/g <Metals removed> Pd, Ru, Rh, Cu Pt, Pb, Ag, Hg	36045-55	5 g
	36045-35	25 g
	36045-25	100 g
R-Cat-Sil TA Loading : 1.0 mmol/g <Metals removed> Pd, Rh, Co, Cu Fe, Zn, Pt	36046-55	5 g
	36046-35	25 g
	36046-25	100 g



《参考データ》 粒子径 : 50 μm 、比表面積 : 730 m^2/g

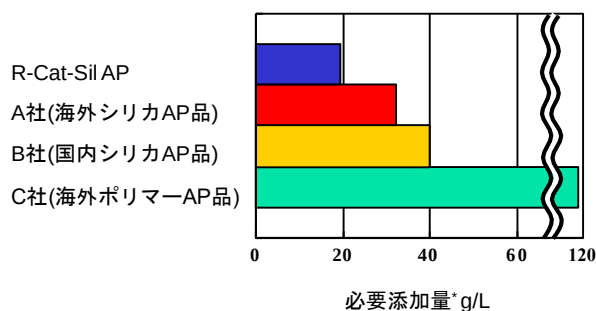
金属吸着速度の比較



Scavenger添加量 : 15 g/L

金属溶液 : 1000 ppm Pd ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in CH_2Cl_2)

必要添加量の比較



* Freundlich式より算出したPd濃度を1000 ppmから0.1 ppmまで低減する際の必要添加量 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in CH_2Cl_2 の場合)

関連製品

弊社では、本リーフレットに記載した品目に加えて下記の不斉合成用試薬を取り扱っています。
カタログ、パンフレット等の資料もご用意しておりますので、ご請求下さい。

- ◇ 有機金属触媒カタログ
- ◇ キラルアミン合成用Ir触媒
- ◇ 不斉水素化触媒 s-PICA触媒
- ◇ 改良型不斉還元触媒 & トリフラート触媒

- 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。

Cica 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>