

改良型不斉還元触媒

& トリフラート触媒

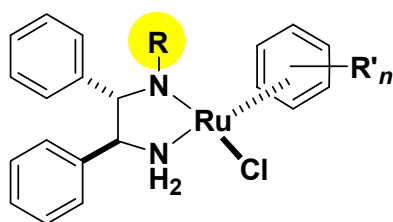


Kanto Reagents

製品概要

改良型不斉還元触媒

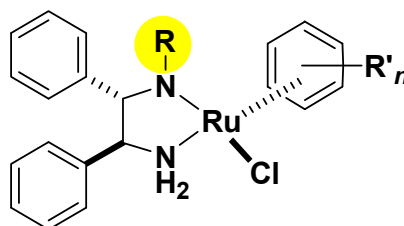
プロトタイプ触媒 (S,S)-form



R: $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-CH}_3$ (Ts)
 SO_2CH_3 (Ms)

R'_n : 1- CH_3 -4- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 1,3,5- $(\text{CH}_3)_3$
 1,2,3,4,5,6- $(\text{CH}_3)_6$

改良型触媒 (S,S)-form



R: BnSO_2
 2',6'- $(\text{CH}_3)_2\text{BnSO}_2$
 $i\text{-BuSO}_2$
 Cs (camphor sulfonyl)

R'_n : 1- CH_3 -4- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
 1,3,5- $(\text{CH}_3)_3$

弊社では、先に、科学技術振興事業団(JST) 創造科学推進事業(ERATO) 野依分子触媒プロジェクトにおいて開発されたトシルジアミン配位子をもつ水素移動型不斉還元触媒¹⁾を製品化しております。これらの触媒の性能は非常に高く、ケトン類やイミン類の汎用性のある高性能不斉還元触媒として、定評を得るに至っております。

この触媒の利用に関して詳細に検討した結果、高い反応性やエナンチオ選択性を得るためには、特に、水素源の選択が重要であることを見出しました。ギ酸/トリエチルアミンを用いる反応は不可逆反応であり高い反応効率を得られることが、開発当初に報告されております¹⁾。弊社では、この反応系を利用して、含窒素アセトフェノン類の不斉還元を検討し、高い反応性を得るためにはギ酸/トリエチルアミン比を最適化することが重要であることを見出しております²⁾。

その後、ケトン基質(必要に応じて有機溶媒を添加)と水を溶媒とする二相系中、ギ酸ナトリウムを水素源とすると、高い反応性が得られることが報告されました³⁾。弊社では、この特徴的な還元手法を、有用光学活性化合物の製造に活用しております。この反応は高活性ではありますが、アルコールの構造によってはラセミ化が進行し、生成物光学活性アルコールの光学純度が数パーセント低下することがわかりました⁴⁾。触媒と生成物のアルコールが有機相にあるのに対し、水素源であるギ酸塩が水相にあるため、反応の後半において生成物のアルコールからの脱水素が進行し、光学純度の低下が顕著になるものと推測いたしました。弊社では、触媒の近傍にギ酸塩が存在する均一系反応条件を見出し、ギ酸塩の高い反応性を維持したまま光学純度の低下を抑制することで、各種ケトン類の高効率的不斉還元反応が実現できました。

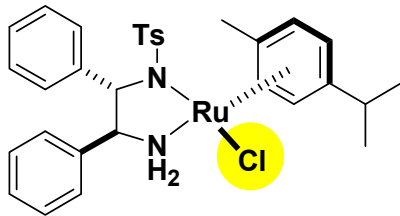
触媒の改良という点では、この触媒には、アレーン配位子、ジアミン、スルホニル基という調節可能な配位子部位が複数あります。特に、容易に調製可能な、スルホニル基を改良した触媒がより高いエナンチオ選択性を発現する場合があることを見出しております。

この度、弊社ではスルホニル基部位を改良した各種改良型水素移動型不斉還元触媒を発売開始いたしましたので、ご案内申し上げます。

トリフラート触媒

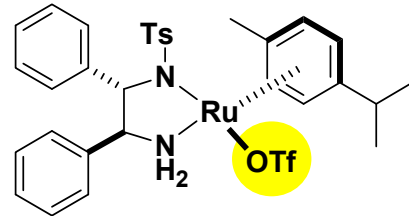
不斉還元触媒(クロロ錯体)

(S,S)-form



不斉水素化触媒(トリフラート錯体)

(S,S)-form



トシルジアミン配位子をもつ不斉ルテニウム触媒は、前頁で述べました通り各種の有機物水素源を使用できますが、水素を用いることはできませんでした。しかしながら、財団法人名古屋産業科学研究所 中部TLOでの研究において、名古屋大学 野依良治教授、北海道大学 大熊毅教授にご指導いただき検討した結果、不斉還元触媒と同一の構造をもつ触媒を使用してケトン類の不斉水素化反応が達成できました⁵⁾。

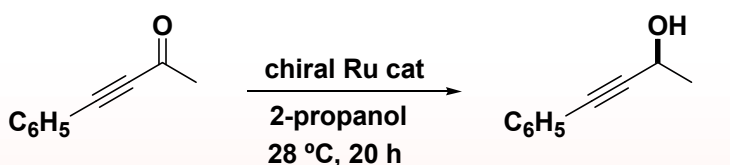
この水素化反応は、塩基を添加しないで実施するため、塩基に不安定なケトン基質に対して効力を発揮します。例えば、ギ酸/トリエチルアミン中、4-クロマノン是不斉ルテニウム触媒により高エナンチオ選択的に還元されますが、触媒効率はそのほど高くはなく、S/C (基質/触媒モル比) = 500の条件においてわずか37%収率しか得られておりません^{5a)}。これに対し、本触媒反応では、S/C = 3000でも反応は完結し、水素圧を上げることでS/Cは7000まで向上いたします^{5a)}。

この度、弊社では水素化反応に用いるトリフラート触媒を発売開始いたしました。当触媒の使用例については項目2『ケトン類の不斉水素化反応』をご参照ください。

1 ケトン類の水素移動型不斉還元反応

1-1 水素源の選択

各種反応条件(水素源、ギ酸/トリエチルアミンの場合には両者のモル比、溶媒、pH、温度、反応時間等)を最適化することで、最も好ましい結果を得ることができます。特に、反応性の観点からは、水素源の種類を最初に選択することが重要です。2-プロパノール中では可逆反応になるため濃度や反応効率に制約が見られますが、基質の安定性の観点からアセチレニックケトンのように2-プロパノールが最も好ましい水素源であると報告されている場合もあります^{1e)}。



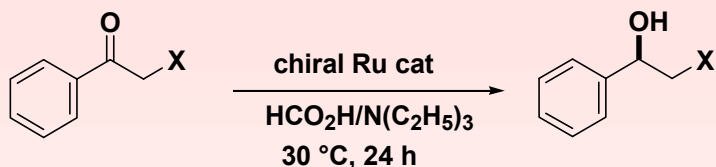
S/C = 200

[ketone] = 0.1 mol/L

chiral Ru cat:

Ru[(S,S)-Tsdpen](*p*-cymene)

これに対し、ギ酸/トリエチルアミンを用いると反応性やS/C (基質/触媒モル比)は大きく向上いたします。基質の溶解度が悪い場合には、必要に応じ、通常使用される溶媒を添加して反応を実施することが可能です。この反応系では、ギ酸/トリエチルアミンのモル比が重要になります。例えば、 α 位に窒素官能基をもつケトン類は、不斉ルテニウム触媒により高効率、高エナンチオ選択的に還元され、光学活性含窒素アルコールを与えます。 α -シアノアセトフェンの例にあるように、ギ酸/トリエチルアミンのモル比により反応は大きく影響されます²⁾。



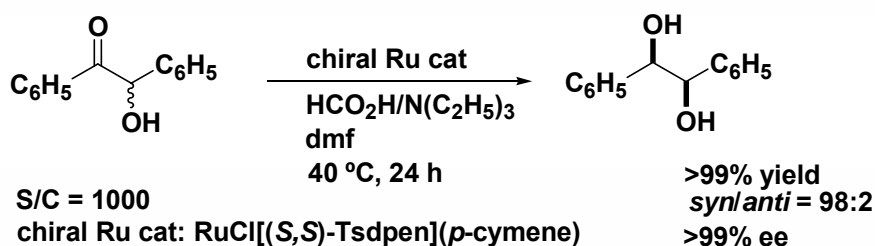
X = CN, N₃, NO₂

chiral Ru cat: RuCl[(S,S)-Tsdpen](*p*-cymene)

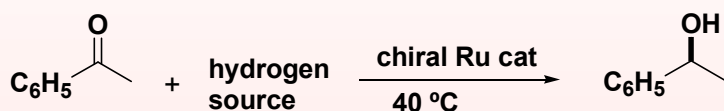
X	S/C	HCO ₂ H/N(C ₂ H ₅) ₃ /ketone	time, h	yield, %	ee, %	config
CN	1000	5/2/1	24	0	-	-
CN	1000	3.1/2.6/1	24	100	98	S
N ₃	100	3.1/2.6/1	24	65	92	R
NO ₂ ^a	200	6.0/2.4/1	16	90	98	R

^a[ketone]₀ = 1.0 mol/L in dmf.

また、ラセミ体のベンゾインから光学活性ヒドロベンゾインを合成する反応⁶⁾にも有効であることから、この反応系の極性の高い媒体は、動的速度論分割をとまなう不斉還元を利用できることがわかります。



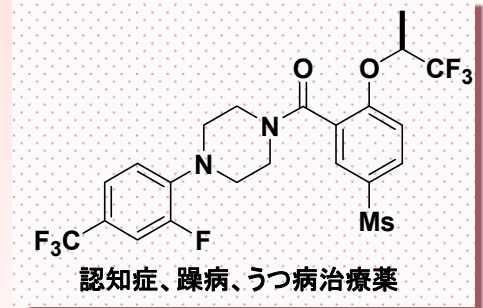
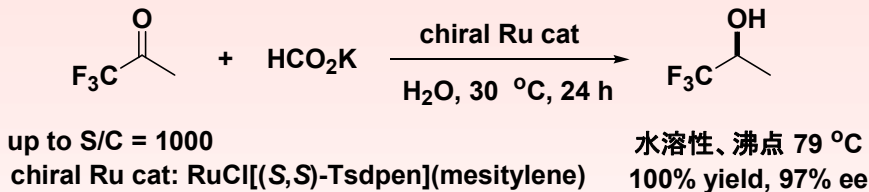
一方、2004年に有機溶媒/水の二相系条件においてギ酸塩を水素源とするケトンの不斉還元反応が、高効率的に進行することが報告されました³⁾。アセトフェンの反応において、ギ酸/トリエチルアミンを用いる反応系では、0.5時間後、わずか1%の転化率しか得られないのに対し、ギ酸ナトリウムを用いる二相系条件では、76%の転化率が報告されております。



chiral Ru cat: RuCl[(S,S)-Tsdpen](*p*-cymene),
S/C = 100.

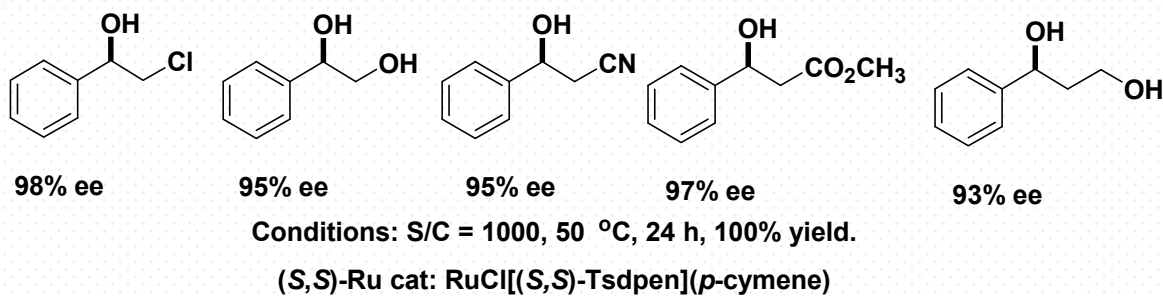
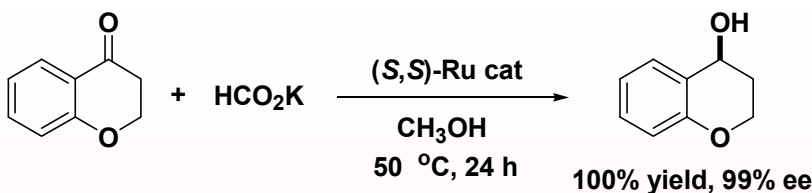
hydrogen source	time, h	conv, %	ee, %
HCO ₂ H/N(C ₂ H ₅) ₃	0.5	1	>99
	12	98	97
HCO ₂ Na	0.5	76	95

このように、この反応は非常に高速に進行します。また、基質が液体である場合には、溶媒を添加することなしに反応を実施可能であるという特徴があり、比較的沸点が低く、かつ、水溶性の高い1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノールの合成などに応用すると効力を発揮いたします。実際に、RuCl[(*S,S*)-Tsdpen](mesitylene)触媒存在下、1,1,1-トリフルオロアセトン は効率的に還元され、97% eeのアルコールを定量的に与えます。溶媒を使用しておりませんので、有機相はほぼ目的物のアルコールからなっており、溶媒留去や水洗の必要がありません。乾燥、蒸留精製により、97% eeの(*S*)-1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノールが高い回収率で取得できるようになりました。



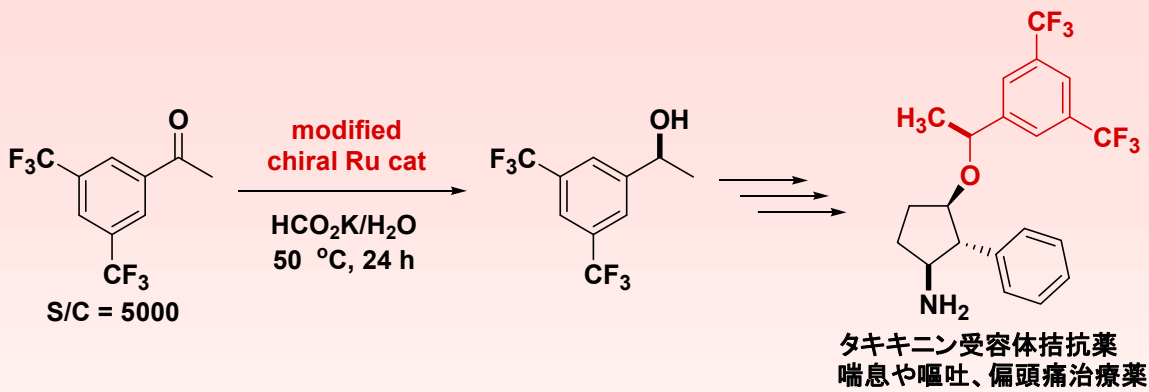
水中、ギ酸塩を水素源とする二相系反応は高い反応性をもちますが、ギ酸/トリエチルアミン反応系に比べ、生成物のアルコールの光学純度はわずかに低くなっております。反応の経時変化を追跡すると、徐々に生成物がラセミ化することがわかりました。この光学純度の低下は、アルコールの構造によっては顕著であり、数%低下する場合があります。攪拌速度を遅くし、有機相への水素源の供給を抑制すると光学純度の低下が顕著であることから、触媒と生成物のアルコールが有機相にあるのに対し、水素源であるギ酸塩が水相に存在するという二相系反応の本質的な特徴に起因するものと推測いたしました⁴⁾。

この問題を解決するために、ギ酸塩を用いる均一系反応を見出しており、各種ケトン類の高効率的な不斉還元反応が可能になりました。ギ酸塩を用いる均一系反応を利用すると、アルコールのラセミ化が抑制され、以下に示すように、各種官能基をもつケトン類から高い光学純度をもつアルコール類が効率的に得られるようになりました。例えば、フェナシルクロリドからは、キラルビルディングブロックとして重要な光学活性2-クロロ-1-フェニルエタノールが得られます。また、光学活性1-フェニルエタン-1,2-ジオールや1-フェニルプロパン-1,3-ジオールなども高エナンチオ的に得られます。このように、均一系でギ酸塩を用いる反応では、高活性を保持したまま、生成物のアルコールのラセミ化が抑制され、高い光学純度のアルコールを取得できるようになりました。



1-2. 改良型触媒による水素移動型不斉還元反応

この触媒には、アレーン配位子、ジアミン、スルホニル基という調節可能な配位子部位が複数あります。触媒の改良という点では、特に、容易に調製可能な、スルホニル基を改良した触媒が、より高いエナンチオ選択性を発現する場合があることを見出しました。例えば、3',5'-ビス(トリフルオロメチル)アセトフェンを、水中、ギ酸カリウムを水素源として二相系反応条件で還元すると、触媒の構造はエナンチオ選択性に顕著に影響いたします。特に、Rにベンジルスルホニル基や2',6'-ジメチルベンジルスルホニル基をもつ触媒を用いると不斉収率は大きく向上し、95-97% eeの(*S*)-1-[3',5'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]エタノールが得られるようになりました。本二相系反応条件で、生成物の(*S*)-1-[3',5'-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]エタノールのラセミ化は観測されませんので、これらの触媒構造の改良により、不斉認識能を向上したためと理解できます。



	R	arene	yield, %	ee, %
modified chiral Ru cat	Ts	<i>p</i> -CYMENE ^a	82	80.9
	BnSO ₂	<i>p</i> -CYMENE	94	90.7
		MESITYLENE ^b	89	94.9
	2',6'-(CH ₃) ₂ BnSO ₂	<i>p</i> -CYMENE	100	95.9
		MESITYLENE	83	96.8
	<i>i</i> -BuSO ₂	<i>p</i> -CYMENE	100	90.5
RuCl[(<i>S,S</i>)-Rdpn](arene)	(S)-Cs	MESITYLENE ^c	100	83.1
		<i>p</i> -CYMENE	92	75.5

^aS/C = 3000, ^bS/C = 4000, ^cS/C = 2000.

Cs(カンファースルホニル基)をもつ触媒は、上記の基質に対してはそれ程高い性能を示しませんが、以下に示すように、この触媒が有効なケトン基質も多くあります。

	R	yield, %, ee, % ^a	yield, %, ee, % ^b	yield, %, ee, % ^c
RuCl[(<i>S,S</i>)-Rdpn](<i>p</i> -cymene)	Ts	77, 91.3	85, 90.0	88, 81.5
	BnSO ₂	60, 93.4	100, 94.3	99, 90.7
	<i>i</i> -BuSO ₂	82, 93.3	94, 93.8	97, 91.4
	(S)-Cs	83, 95.5	98, 95.8	97, 94.9

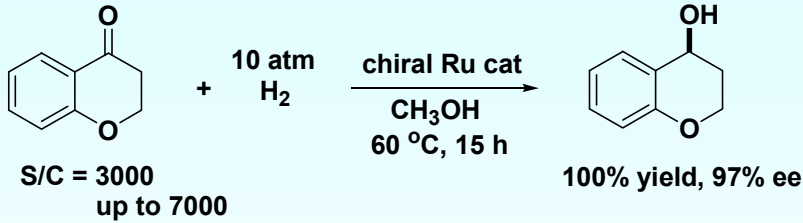
HCO₂K in water, ^aS/C = 7000, ^bS/C = 5000, ^cS/C = 1000.

2 ケトン類の不斉水素化反応

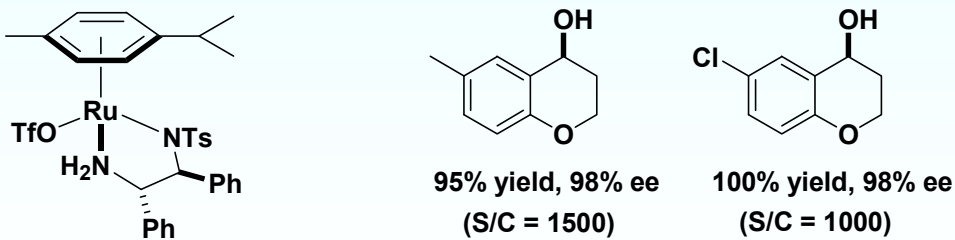
ケトンの不斉水素化触媒としてはRuCl₂(binap)(dpn)に代表されるジホスフィンとジアミンをともに配位子とする不斉ルテニウム触媒⁹⁾が高い定評を獲得しており、弊社では、これらの触媒を製品化しております。これらの触媒システムでは、触媒前駆体であるハロゲン化された錯体と強塩基とを系中で混合して触媒活性種を調製するため反応系は塩基性であり、塩基に不安定なケトン類には適用困難であるという問題点がありました。

また、学術的な観点からは、同じようにジアミン配位子をもつ不斉ルテニウム触媒RuCl(Tsdpn)(*p*-cymene)は、2-プロパノールやギ酸などの有機物水素源を用いる不斉還元触媒としてのみ働き、水素の活性化能が低いという疑問がありました。解離性のアニオン性配位子をもつ不斉ルテニウム触媒Ru(OTf)(Tsdpn)(*p*-cymene)をメタノール中で用いることで、ケトン類の効率的な不斉水素化が進行することを見出しました⁵⁾。

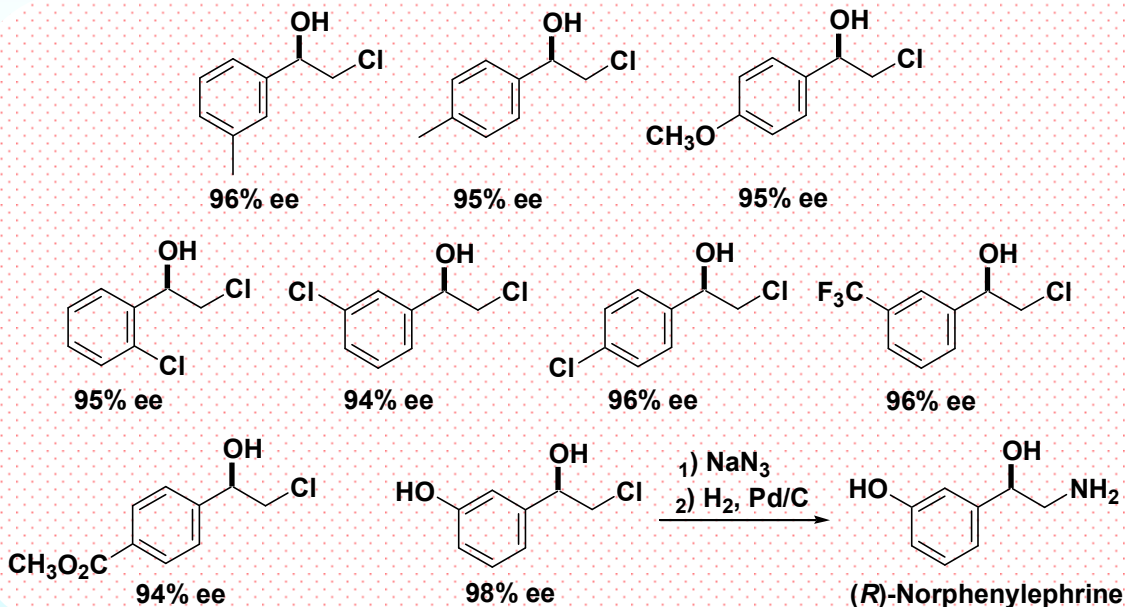
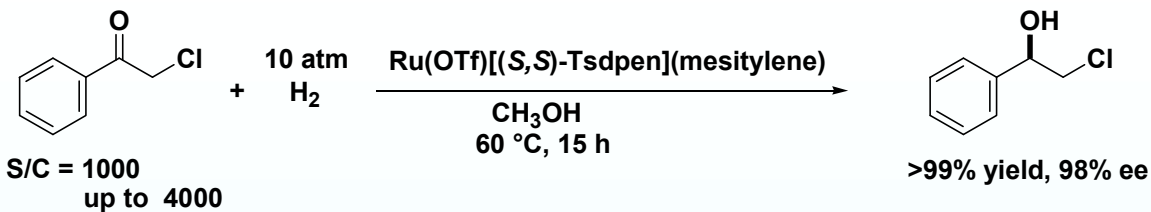
この触媒は塩基を添加することなしに反応するため、これまで困難であったケトン類の不斉水素化が可能になります。例えば、4-クロマノン塩基性条件で不安定であり効率的な不斉水素化触媒は限られていましたが⁹⁾、本触媒系を用いると、4-クロマノンは、メタノール中、Ru(OTf)[(S,S)-Tsdpen](*p*-cymene)存在下(S/C = 3000、60 °C、15 h)効率的に水素化され、97% eeの(*S*)-4-クロマノールを定量的に与えることがわかりました^{5a)}。



chiral Ru cat: Ru(OTf)[(S,S)-Tsdpen](*p*-cymene)



この触媒系は、4-クロマノン以外の塩基性条件で不安定なケトン類の反応にも効力を発揮いたします。例えば、フェナシルクロリドは、S/C = 1000の条件ではありますが、本触媒により定量的に水素化され、98% eeのクロロフェニルエタノールを定量的に与えます^{5b)}。メチル基、メキシ基などの電子供与性基、塩素基をもつケトン基質も問題なく高効率に反応し、高い純度の光学活性クロロフェニルエタノールを定量的に与えます。フェノール水酸基も保護することなく反応は進行し、3'-ヒドロキシフェナシルクロリドから短工程で(*R*)-ノルフェニレフリンが得られます。



3

引用文献及び関連特許

A. 引用文献

- 1 (a) Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Takehara, J.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562.
(b) Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521.
(c) Uematsu, N.; Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916.
(d) Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.
(e) Matsumura, K.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8738.
(f) Watanabe, M.; Murata, K.; Ikariya, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1712.
(g) Murata, K.; Okano, K.; Miyagi, M.; Iwane, H.; Noyori, R.; Ikariya, T. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1119.
(h) Ikariya, T.; Murata, K.; Noyori, R. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393.
(i) Ikariya, T.; Blacker, A. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300.
- 2 Watanabe, M.; Murata, K.; Ikariya, T. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1712.
- 3 Wu, X.; Li, X.; Hems, W.; King, F.; Xiao, J. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1818.
- 4 Murata, K. P41 Novel Chiral Chemistry Japan (2009)
- 5 (a) Ohkuma, T.; Utsumi, N.; Tsutsumi, K.; Murata, K.; Sandoval, C.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8724.
(b) Ohkuma, T.; Tsutsumi, K.; Utsumi, N.; Arai, N.; Noyori, R.; Murata, K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 255.
(c) Sandoval, C. A.; Ohkuma, T.; Utsumi, Tsutsumi, Murata, K, Noyori, R. *Chem. Asian. J.* **2006**, *1-2*, 102.
- 6 Murata, K.; Okano, K.; Miyagi, M.; Iwane, H.; Noyori, R.; Ikariya, T. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1119.
- 7 Cs触媒 Li, X.; Blacker, J.; Houson, I.; Wu, X.; Xiao, J. *Synlett* **2006**, 1155.など
- 8 (a) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675.
(b) Ohkuma, T.; Ooka, H.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10417.
(c) Doucet, H.; Ohkuma, T.; Murata, K.; Yokozawa, T.; Kozawa, M.; Katayama, E.; England, A. E.; Ikariya, T.; Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1703.
(d) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 40.
- 9 Zhang, X.; Takemoto, T.; Yoshizumi, T.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S.; Mashima, K.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3318.

B. 関連特許

1. 光学活性アルコール類の製造方法 2962668
2. ルテニウム-ジアミン錯体及びこれを触媒とする光学活性アルコールの製造方法 3040353
3. 光学活性1,2-ジオール類の製造方法 3630002
4. 不斉触媒およびこれを用いた光学活性アルコール類の製造方法 特開2010-248091
5. 光学活性アルコールの製造方法 特願2010-111120
6. 脂肪族光学活性フルオロアルコールの製造方法 特願2010-146219
7. スルホナート触媒及びそれを利用したアルコール化合物の製法 WO2006-137195

4

受託合成・受託開発

弊社では各種触媒をご提供する以外にも、水素源の選択、および、最適な反応条件を確立するノウハウを所有しております。触媒の使用法や反応条件最適化等について疑問点があればお気軽にご相談下さい。また、これら不斉還元触媒を用いる還元プロセスの開発検討や受託製造についてもお受けすることが可能です。

製品リスト

改良型不斉還元触媒

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-N-(isobutanesulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II)	07710-95	200mg	13,000
RuCl[(<i>R,R</i>)-<i>i</i>-BuSO₂dpen](<i>p</i>-cymene) C ₂₈ H ₃₆ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 601.29	07710-65	1g	35,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-N-(isobutanesulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II)	07711-95	200mg	13,000
RuCl[(<i>S,S</i>)-<i>i</i>-BuSO₂dpen](<i>p</i>-cymene) C ₂₈ H ₃₆ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 601.29	07711-65	1g	35,000
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-N-(isobutanesulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](mesitylene)ruthenium(II)	07721-95	200mg	15,000
RuCl[(<i>R,R</i>)-<i>i</i>-BuSO₂dpen](mesitylene) C ₂₇ H ₃₄ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 587.16	07721-65	1g	40,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-N-(isobutanesulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](mesitylene)ruthenium(II)	07722-95	200mg	15,000
RuCl[(<i>S,S</i>)-<i>i</i>-BuSO₂dpen](mesitylene) C ₂₇ H ₃₄ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 587.16	07722-65	1g	40,000
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-N-[(1 <i>R</i>)-camphorsulfonyl]-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II)	07715-95	200mg	13,000
RuCl[(<i>R</i>)-Cs-(<i>R,R</i>)dpen](<i>p</i>-cymene) C ₃₄ H ₄₂ ClN ₂ O ₃ RuS F.W : 695.30	07715-65	1g	35,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-N-[(1 <i>S</i>)-camphorsulfonyl]-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II)	07716-95	200mg	13,000
RuCl[(<i>S</i>)-Cs-(<i>S,S</i>)dpen](<i>p</i>-cymene) C ₃₄ H ₄₂ ClN ₂ O ₃ RuS F.W : 695.30	07716-65	1g	35,000
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-N-(benzylsulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II)	07717-95	200mg	13,000
RuCl[(<i>R,R</i>)-BnSO₂dpen](<i>p</i>-cymene) C ₃₀ H ₃₂ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 621.18	07717-65	1g	35,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-N-(benzylsulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II)	07718-95	200mg	13,000
RuCl[(<i>S,S</i>)-BnSO₂dpen](<i>p</i>-cymene) C ₃₀ H ₃₂ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 621.18	07718-65	1g	35,000
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-N-(benzylsulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](mesitylene)ruthenium(II)	07719-95	200mg	15,000
RuCl[(<i>R,R</i>)-BnSO₂dpen](mesitylene) C ₂₉ H ₃₀ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 607.15	07719-65	1g	40,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-N-(benzylsulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](mesitylene)ruthenium(II)	07720-95	200mg	15,000
RuCl[(<i>S,S</i>)-BnSO₂dpen](mesitylene) C ₂₉ H ₃₀ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 607.15	07720-65	1g	40,000

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-N-(2',6'-dimethylbenzylsulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II)	07734-95	200mg	13,000
RuCl[(<i>R,R</i>)-2',6'-(CH₃)₂BnSO₂dpen](<i>p</i>-cymene) C ₃₂ H ₃₆ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 649.23	07734-65	1g	35,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-N-(2',6'-dimethylbenzylsulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II)	07735-95	200mg	13,000
RuCl[(<i>S,S</i>)-2',6'-(CH₃)₂BnSO₂dpen](<i>p</i>-cymene) C ₃₂ H ₃₆ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 649.23	07735-65	1g	35,000
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-N-(2',6'-dimethylbenzylsulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](mesitylene)ruthenium(II)	07736-95	200mg	15,000
RuCl[(<i>R,R</i>)-2',6'-(CH₃)₂BnSO₂dpen](mesitylene) C ₃₁ H ₃₄ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 635.20	07736-65	1g	40,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-N-(2',6'-dimethylbenzylsulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](mesitylene)ruthenium(II)	07737-95	200mg	15,000
RuCl[(<i>S,S</i>)-2',6'-(CH₃)₂BnSO₂dpen](mesitylene) C ₃₁ H ₃₄ ClN ₂ O ₂ RuS F.W : 635.20	07737-65	1g	40,000

トリフラート触媒

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-N-(<i>p</i> -toluenesulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) triflate	41068-95	200mg	10,000
Ru(OTf)[(<i>R,R</i>)-Tsdpen](<i>p</i>-cymene) C ₃₂ H ₃₅ F ₃ N ₂ O ₅ RuS ₂ F.W : 749.83	41068-65	1g	30,000
[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)-N-(<i>p</i> -toluenesulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine](<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) triflate	41069-95	200mg	10,000
Ru(OTf)[(<i>S,S</i>)-Tsdpen](<i>p</i>-cymene) C ₃₂ H ₃₅ F ₃ N ₂ O ₅ RuS ₂ F.W : 749.83	41069-65	1g	30,000

弊社では上記触媒のバルク供給も承っております。
最寄の弊社営業所にご相談下さい。

関連製品

水素移動型不斉還元触媒 (プロトタイプ触媒)

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluensulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) RuCl[(<i>R,R</i>)-Tsdpen](<i>p</i> -cymene)	08154-95	200mg	7,000
	08154-65	1g	22,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluensulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) RuCl[(<i>S,S</i>)-Tsdpen](<i>p</i> -cymene)	08153-95	200mg	7,000
	08153-65	1g	22,000
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluensulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (mesitylene)ruthenium(II) RuCl[(<i>R,R</i>)-Tsdpen](mesitylene)	08173-95	200mg	8,000
	08173-65	1g	25,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluensulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (mesitylene)ruthenium(II) RuCl[(<i>S,S</i>)-Tsdpen](mesitylene)	08174-95	200mg	8,000
	08174-65	1g	25,000
Chloro[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> -(methanesulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) RuCl[(<i>R,R</i>)-Msdpen](<i>p</i> -cymene)	08175-95	200mg	7,000
	08175-65	1g	22,000
Chloro[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N</i> -(methanesulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) RuCl[(<i>S,S</i>)-Msdpen](<i>p</i> -cymene)	08176-95	200mg	7,000
	08176-65	1g	22,000
[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluensulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) Ru[(<i>R,R</i>)-Tsdpen](<i>p</i> -cymene)	41066-95	200mg	6,500
	41066-65	1g	21,000
[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluensulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (<i>p</i> -cymene)ruthenium(II) Ru[(<i>S,S</i>)-Tsdpen](<i>p</i> -cymene)	41067-95	200mg	6,500
	41067-65	1g	21,000
[(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluensulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (mesitylene)ruthenium(II)hydride RuH[(<i>R,R</i>)-Tsdpen](mesitylene)	☆	☆	☆
[(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)- <i>N</i> -(<i>p</i> -toluensulfonyl)-1,2-diphenylethanediamine]- (mesitylene)ruthenium(II)hydride RuH[(<i>S,S</i>)-Tsdpen](mesitylene)	☆	☆	☆

不斉水素化触媒 (プロトタイプ触媒)

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
Dichloro[(<i>R</i>)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [(<i>R,R</i>)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl ₂ [(<i>R</i>)-binap][(R,R)-dpen]	11404-95	200mg	22,000
	11404-65	1g	80,000
Dichloro[(<i>R</i>)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [(<i>S,S</i>)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl ₂ [(<i>R</i>)-binap][(S,S)-dpen]	11405-95	200mg	22,000
	11405-65	1g	80,000

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
Dichloro[(<i>S</i>)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [(<i>R,R</i>)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl₂[(<i>S</i>)-binap][(<i>R,R</i>)-dpen]	11402-95	200mg	22,000
	11402-65	1g	80,000
Dichloro[(<i>S</i>)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [(<i>S,S</i>)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl₂[(<i>S</i>)-binap][(<i>S,S</i>)-dpen]	11403-95	200mg	22,000
	11403-65	1g	80,000
Dichloro[(<i>R,R</i>)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [(<i>R,R</i>)-1,1-bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-2-isopropylethane-1,2-diamine]- ruthenium(II) RuCl₂[(<i>R,R</i>)-binap][(<i>R,R</i>)-daipen]	11408-95	200mg	25,000
	11408-65	1g	90,000
Dichloro[(<i>S</i>)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [(<i>S</i>)-1,1-bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-2-isopropylethane-1,2-diamine]- ruthenium(II) RuCl₂[(<i>S</i>)-binap][(<i>S,S</i>)-daipen]	11409-95	200mg	25,000
	11409-65	1g	90,000

高選択的水素化触媒 XyISKEWPHOS触媒

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
Dibromo[(<i>R,R</i>)-2,4-bis(di-3',5'-xylylphosphino)pentane]- [(<i>R,R</i>)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuBr₂[(<i>R,R</i>)-xylskewphos][(<i>R,R</i>)-dpen]	10535-68	100mg	16,000
	10535-95	500mg	55,000
Dibromo[(<i>R,R</i>)-2,4-bis(di-3',5'-xylylphosphino)pentane]- [(<i>S</i>)-1,1-bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine]- ruthenium(II) RuBr₂[(<i>R,R</i>)-xylskewphos][(<i>S</i>)-daipen]	10537-68	100mg	18,000
	10537-95	500mg	60,000
Dibromo[(<i>S,S</i>)-2,4-bis(di-3',5'-xylylphosphino)pentane]- [(<i>S,S</i>)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuBr₂[(<i>S,S</i>)-xylskewphos][(<i>S,S</i>)-dpen]	10536-68	100mg	16,000
	10536-95	500mg	55,000
Dibromo[(<i>S,S</i>)-2,4-bis(di-3',5'-xylylphosphino)pentane]- [(<i>R</i>)-1,1-bis(<i>p</i> -methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine]- ruthenium(II) RuBr₂[(<i>S,S</i>)-xylskewphos][(<i>R</i>)-daipen]	10538-68	100mg	18,000
	10538-95	500mg	60,000

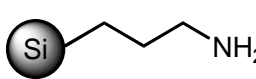
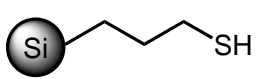
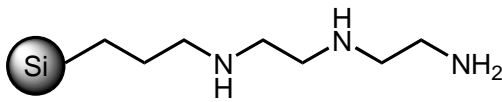
光学活性アルコール類

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
(<i>R</i>)-4-Chromanol	08288-55	5g	24,000
	08288-35	25g	70,000
(<i>S</i>)-4-Chromanol	08347-55	5g	24,000
	08347-35	25g	70,000
(<i>R,R</i>)-(+)-Hydrobenzoin	18617-55	5g	8,000
	18617-35	25g	20,000
(<i>S,S</i>)-(-)-Hydrobenzoin	18618-55	5g	8,000
	18618-35	25g	20,000
(<i>R</i>)-(-)-1-Indanol	20318-65	1g	7,400
	20318-35	25g	80,000

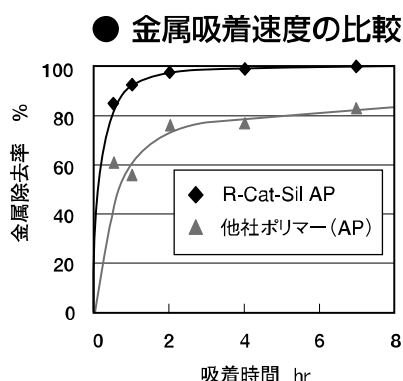
製品名	製品番号	包装	価格(¥)
(S)-(+)-1-Indanol	20342-65	1g	6,200
	20342-35	25g	65,000
(R)-(+)-Phenylethanol	32123-35	25g	16,000
(S)-(+)-Phenylethanol	32124-35	25g	16,000
(R)-1,1,1-Trifluoro-2-propanol	41181-35	25g	80,000
(S)-1,1,1-Trifluoro-2-propanol	41182-35	25g	80,000
(R)-1-[3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl]ethanol	☆	☆	☆
(S)-1-[3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl]ethanol	☆	☆	☆

弊社では上記化合物のバルク供給も承っております。
また、類似構造の化合物についても供給可能なものがありますので、お問い合わせ下さい。
お見積り等については最寄の営業所にご用命下さい。

金属スカベンジャー (R-Cat-Sil)

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
R-Cat-Sil AP Loading : 2.0mmol/g <Metals removed> Pd, Ru, Rh, Co, Cu, Fe, Ni 	36044-55	5g	6,000
	36044-35	25g	15,000
	36044-25	100g	44,000
R-Cat-Sil MP Loading : 1.2mmol/g <Metals removed> Pd, Ru, Rh, Cu, Pt, Pb, Ag, Hg 	36045-55	5g	6,000
	36045-35	25g	15,000
	36045-25	100g	44,000
R-Cat-Sil TA Loading : 1.0mmol/g <Metals removed> Pd, Rh, Co, Cu, Fe, Zn, Pt 	36046-55	5g	7,000
	36046-35	25g	17,000
	36046-25	100g	50,000

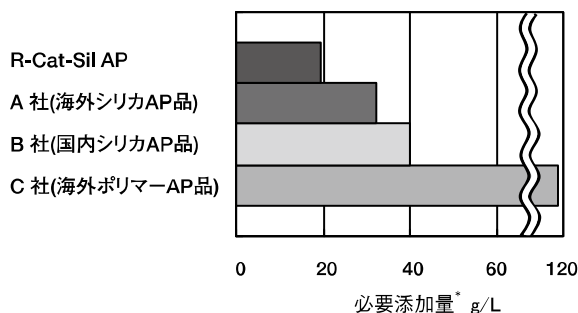
<参考データ> 粒子径: 50µm、比表面積: 730m²/g



Scavenger添加量: 15 g/L

金属溶液: 1000ppm Pd (Pd(OAc)₂ in CH₂Cl₂)

● 必要添加量の比較



* Freundlich式より算出したPd濃度を1000ppmから
0.1ppmまで低減する際の必要添加量
(Pd(OAc)₂ in CH₂Cl₂の場合)



関東化学株式会社
試薬事業本部 化学品開発部

103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 (03) 6214-1090
541-0048 大阪市中央区瓦町2丁目5番1号 (06) 6231-1672
812-0007 福岡市博多区東比恵2丁目22番3号 (092) 414-9361

<< <http://www.kanto.co.jp> E-mail: reag-info@gms.kanto.co.jp >>