

# 高選択的不斉水素化触媒

## XyISKEWPHOS触媒



弊社は、先に科学技術振興事業団 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、同事業団 先端技術展開試験によって確立した調製済みルテニウム触媒を製品化しております。この触媒は、ジホスフィン配位子とジアミン配位子をもつものであり、触媒の性能は、これらの配位子によって調節可能です。BINAPを配位子とする不斉ルテニウム触媒は、ケトン類の不斉水素化において極めて高い触媒活性、高いエナンチオ選択性を示しますが、基質の構造によってはより高いエナンチオ選択性が望まれる場合もあります<sup>1)</sup>。

弊社では、ジホスフィン配位子の構造について検討を加え、1,3-ジホスフィンであるXyISKEWPHOS [(2,4-bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane)] を配位子とする触媒がケトン基質やイミン基質を高効率に水素化し、高いエナンチオ選択性で光学活性アルコールや光学活性アミン化合物を与えることを見出しました。今回新たに、下記水素化触媒を販売開始いたしましたので、ご案内申し上げます。

### 製品リスト

製品名	製品番号	容量	価格(¥)	
<b>Dibromo[(R,R)-XyISKEWPHOS][(R,R)-DPEN]ruthenium(II)</b> Dibromo[(R,R)-2,4-bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane]- [(R,R)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) <b>[RuBr<sub>2</sub>[(R,R)-xylskewphos][(R,R)-dpen]]</b> C <sub>51</sub> H <sub>62</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru F.W : 1025.88	 Ar = 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	10535-68	100mg	16,000
		10535-95	500mg	55,000
<b>Dibromo[(R,R)-XyISKEWPHOS][(S)-DAIPEN]ruthenium(II)</b> Dibromo[(R,R)-2,4-bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane]- [(S)-1,1-bis(p-methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine]- ruthenium(II) <b>[RuBr<sub>2</sub>[(R,R)-xylskewphos][(S)-daipen]]</b> C <sub>56</sub> H <sub>72</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru F.W : 1128.01	 Ar = 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	10537-68	100mg	18,000
		10537-95	500mg	60,000
<b>Dibromo[(S,S)-XyISKEWPHOS][(S,S)-DPEN]ruthenium(II)</b> Dibromo[(S,S)-2,4-bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane]- [(S,S)-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) <b>[RuBr<sub>2</sub>[(S,S)-xylskewphos][(S,S)-dpen]]</b> C <sub>51</sub> H <sub>62</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru F.W : 1025.88	 Ar = 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	10536-68	100mg	16,000
		10536-95	500mg	55,000
<b>Dibromo[(S,S)-XyISKEWPHOS][(R)-DAIPEN]ruthenium(II)</b> Dibromo[(S,S)-2,4-bis(di-3,5-xylylphosphino)pentane]- [(R)-1,1-bis(p-methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine]- ruthenium(II) <b>[RuBr<sub>2</sub>[(S,S)-xylskewphos][(R)-daipen]]</b> C <sub>56</sub> H <sub>72</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru F.W : 1128.01	 Ar = 3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	10538-68	100mg	18,000
		10538-95	500mg	60,000

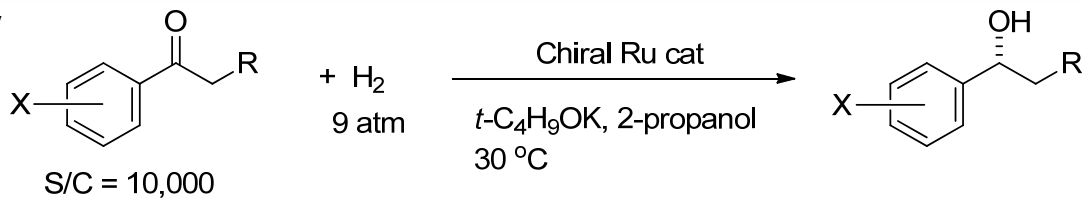
## 水素化反応例

## 1 芳香族ケトン類の水素化

XyISKEWPHOSを配位子とする触媒は、芳香族ケトン類の水素化反応により高効率、高エナンチオ選択的に光学活性アルコールを与えます<sup>2)</sup>。例えば、RuCl<sub>2</sub>(tolbinap)(daipen)触媒によるアセトフェノンの水素化反応では、91% eeの1-フェニルエタノールを与えるのみでした。一方、RuBr<sub>2</sub>(xylskewphos)(daipen)錯体を触媒に用いると、エナンチオ選択性は98% eeまで向上いたします。

芳香環に種々の置換基をもつケトン類も効率的に水素化され、高エナンチオ選択的に光学活性アルコールを与えます。高い光学純度のアルコールを得るためには、基質の構造により、適切な触媒を選ぶ必要があります。オルト置換の芳香族ケトン類は、DPEN錯体の方がDAIPEN錯体よりも高い触媒性能を示す傾向があります。例えば、*o*-クロロアセトフェノンは、DPEN錯体とDAIPEN錯体により、それぞれ、97% ee、94% eeで水素化され、DPEN錯体が高いエナンチオ選択性を示します。*o*-プロモアセトフェノンは、両錯体で>99% eeとほぼ完璧な立体制御ができます。一方、メタ位、あるいは、パラ位置換の芳香族ケトン類は、DAIPEN錯体の方がDPEN錯体よりも優れている場合が多いことがわかっています。例えば、メタ位に塩素、臭素を置換したアセトフェノンの水素化反応は、DAIPEN錯体でそれぞれ、97% ee、99% eeの光学活性アルコールを与え、DPEN錯体のエナンチオ選択性を上回ります。また、パラ位にふっ素、塩素、臭素を置換したアセトフェノンの場合も、DAIPEN錯体でそれぞれ、97% ee、97% ee、99% eeの光学活性アルコールを与え、DPEN錯体のエナンチオ選択性を上回ります。

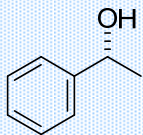
## 反応例



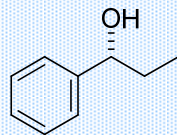
Chiral Ru cat: RuBr<sub>2</sub>[(S,S)-xylskewphos][(S,S)-dpn] (cat A)

RuBr<sub>2</sub>[(S,S)-xylskewphos][(R)-daipen] (cat B)

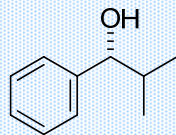
Conditions: ketone/Ru/*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK = 10,000:1:40, [ketone]<sub>0</sub> = 2.0-2.5 mol/L



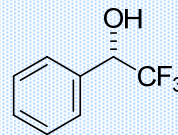
95% ee (cat A)  
98% ee (cat B)



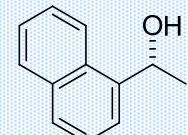
96% ee (cat A)  
>99% ee (cat B)



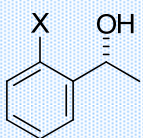
82% ee (cat A)  
3% ee (cat B)



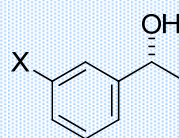
78% ee (cat B)



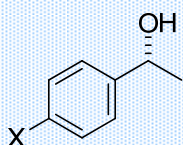
96% ee (cat A)  
73% ee (cat B)



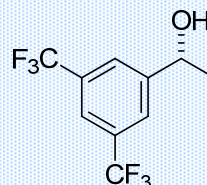
	A, % ee	B, % ee
X = CH <sub>3</sub>	95	77
F	92	78
Cl	97	94
Br	>99	>99
CH <sub>3</sub> O	90	40



	A, % ee	B, % ee
X = CH <sub>3</sub>	96	96
F	95	93
Cl	94	97
Br	95	99



	A, % ee	B, % ee
X = CH <sub>3</sub>	88	92
F	96	97
Cl	94	97
Br	97	99

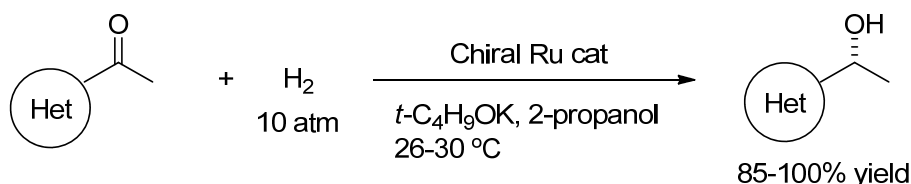


38% ee (cat A)  
91% ee (cat B)

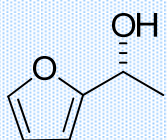
## 2 ヘテロ芳香族ケトン類の水素化

RuCl<sub>2</sub>(binap)(diamine)錯体を触媒に用いる複素環をもつケトン類の水素化反応は、高いエナンチオ選択性を発現しませんでした。下記に示すように、RuBr<sub>2</sub>(xylskewphos)(daipen)錯体を触媒に用いると、2-アセチルフランや2-アセチルチオフェンは高効率、高エナンチオ選択的に水素化され、97% ee の1-(2-フランイル)エタノールと96% ee の1-(2-チエニル)エタノールを収率よく与えます。

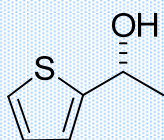
### 反応例



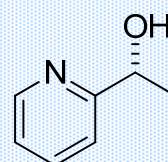
Chiral Ru cat: RuBr<sub>2</sub>[(S,S)-xylskewphos][(R)-daipen]  
 Conditions: ketone/Ru/ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$  = 2,000-10,000:1:40, [ketone]<sub>0</sub> = 2.5 mol/L



S/C = 5,000  
 100% yield  
 97% ee



S/C = 10,000  
 85% yield  
 96% ee

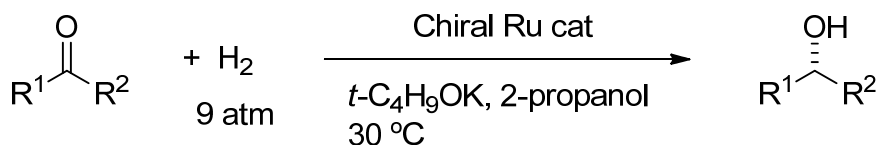


S/C = 2,000  
 100% yield  
 83% ee

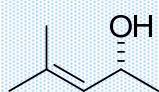
## 3 その他ケトン類の水素化

分子内に炭素-炭素二重結合、または、三重結合をもつカルボニル化合物が、温和な条件下、高速で定量的に不飽和アルコールに変換されます。シクロヘキシルメチルケトンの水素化反応は、従来のジアミン錯体を触媒に用いた反応では高いエナンチオ選択性が発現しにくいものでしたが、当触媒を用いることで94% eeが得られるようになりました。 $\alpha$ -*N,N*-ジメチルアミノアセトフェンのようなアミノケトンの水素化反応も97% eeと高エナンチオ選択的に進行します。

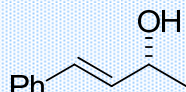
### 反応例



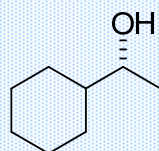
S/C = 2,000-10,000  
 Chiral Ru cat: RuBr<sub>2</sub>[(S,S)-xylskewphos][(R)-daipen]  
 Conditions: ketone/Ru/ $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OK}$  = 2,000-10,000:1:10-40, [ketone]<sub>0</sub> = 2.0-2.5 mol/L



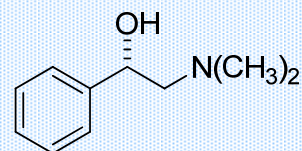
91% ee



94% ee



94% ee

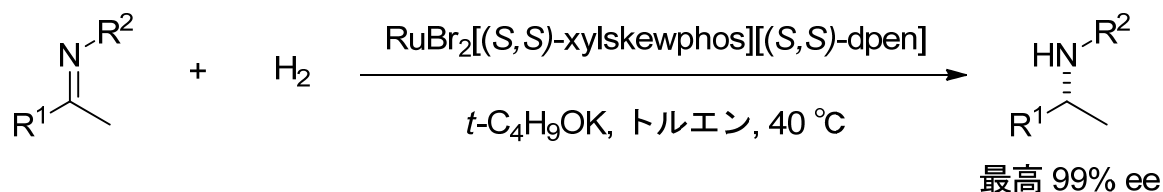


97% ee

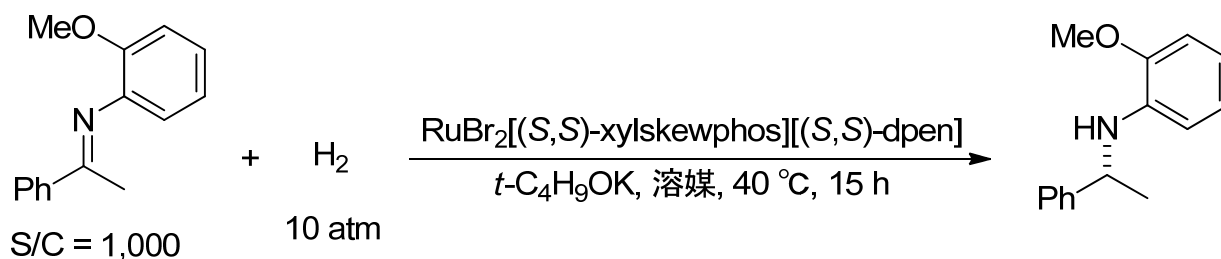


## 4 イミン類の水素化

イミン化合物の触媒的不斉水素化反応は、本質的に副生成物を生じない原子効率の高い光学活性アミン化合物の合成法です。弊社では北海道大学 大熊教授らと共同で、 $\text{RuBr}_2(\text{xylskewphos})(\text{dpen})$ 錯体が、イミン化合物の触媒的不斉水素化反応において、極めて優れた触媒能を示すことを見出しました<sup>3)</sup>。本触媒を用いると、多岐に渡るイミンが効率的に水素化され、高い光学純度のアミン化合物が高い収率で得られます。

反応例（反応溶媒）

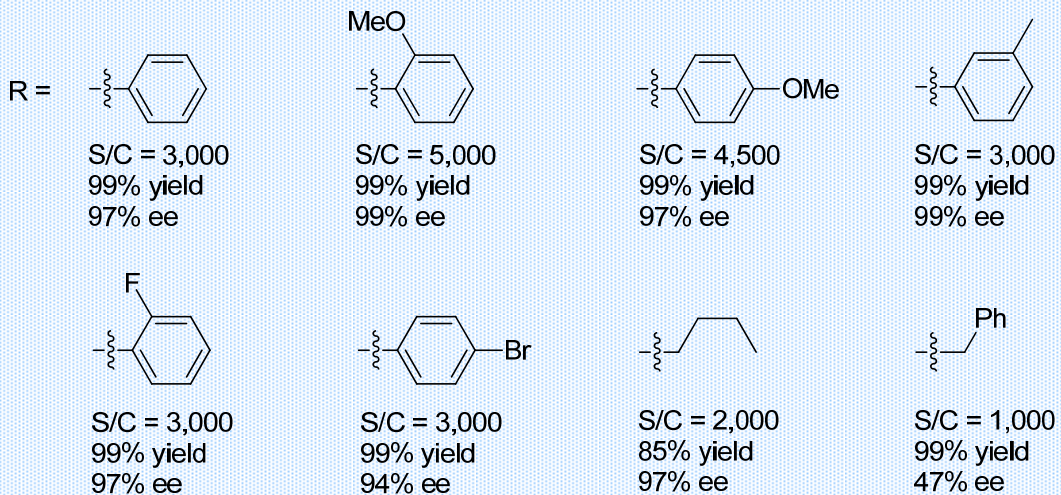
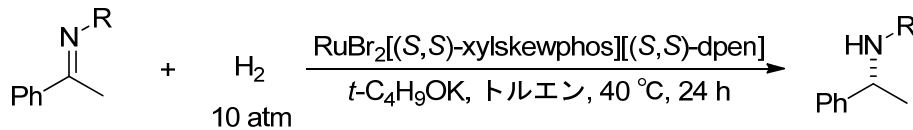
本反応では、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル系溶媒といった種々の非プロトン性溶媒を用いることができます。例えば、以下に示すように、アセトフェノンの2-メトキシフェニル基（OMP基）イミンの反応は、各種溶媒中、10気圧の水素雰囲気下、カリウム *tert*-ブトキシド存在下、S/C（基質/触媒モル比）= 1,000、15時間の条件で完結し、99% eeの光学活性アミンを定量的に与えます。



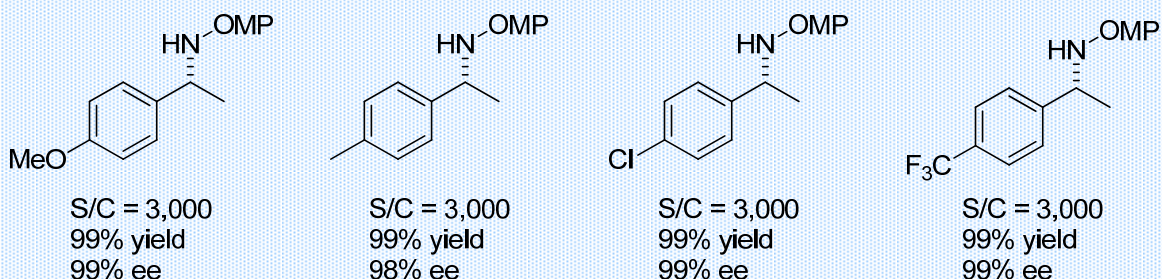
溶媒	yield (%)	ee (%)
toluene	>99	99
benzene	>99	99
THF	>99	99
MTBE	>99	99
2-propanol	<1	-
<i>t</i> -BuOH	<1	-

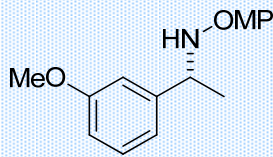
## 反応例（基質適用範囲）

窒素上に無置換のフェニル基、電子供与性のメトキシ基や電子求引性のハロゲン基が置換したフェニル基、アルキル基をもつイミンの反応も効率的に進行いたします。例えば、窒素上に2-メトキシフェニル基（OMP基）をもつアセトフェノンイミンは、10気圧の水素雰囲気下、S/C = 5,000の条件において定量的に水素化され、99% eeの光学活性アミンを与えます。メトキシフェニル基を脱保護することにより<sup>2)</sup>、光学活性1級アミンを合成することもできます。*N*-アルキル置換基質の場合では、速度が多少低下するものの、反応は高エナンチオ選択的に進行いたします。例えば、*n*-ブチル基をもつイミンでは、S/C = 2,000の条件で97% eeのアミンが85%の収率で得られます。ベンジル基をもつイミンでは生成物の光学純度が大きく低下いたします。

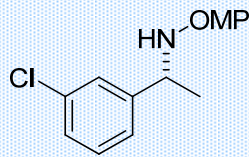


本反応は、様々なイミン化合物に適用することができます。ベンゼン環上に、メトキシ基、メチル基などの電子供与性基や、ハロゲン基、トリフルオロメチル基などの電子求引性基をもつアセトフェノンから誘導された*N*-OMPイミンは、いずれも10気圧の水素雰囲気下、S/C = 1,500~3,000の条件において定量的に水素化され、最高99% eeの光学活性アミンを与えます。ナフタレン環をもつイミンやプロピオフェノンイミン、ブチロフェノンイミンの反応も効率的に進行いたします。また、複素芳香環であるピリジル基をもつイミンや、フェロセン環をもつイミン、および、 $\alpha,\beta$ -不飽和イミンも水素化され高い光学純度のアミンが得られます。1,3-ジアセチルベンゼンのジイミンの水素化反応では、高ジアステレオ (*dl/meso* = 96:4)、および、高エナンチオ選択的(>99% ee)に反応が進行し、光学的にほぼ純粋なジアミンを与えます。

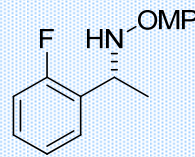




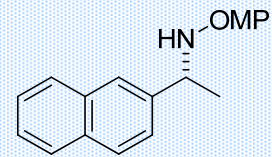
S/C = 3,000  
99% yield  
98% ee



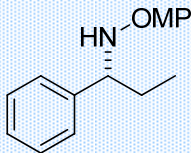
S/C = 3,000  
99% yield  
99% ee



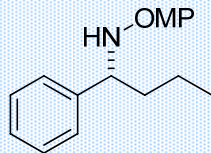
S/C = 1,500  
99% yield  
91% ee



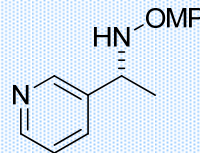
S/C = 3,000  
99% yield  
98% ee



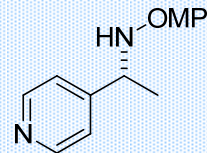
S/C = 3,000  
99% yield  
96% ee



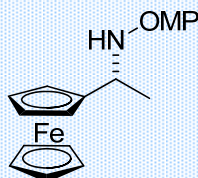
S/C = 3,000  
98% yield  
95% ee



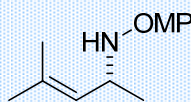
S/C = 500  
99% yield  
98% ee



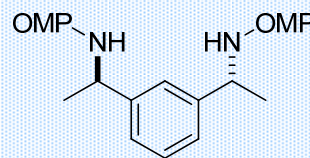
S/C = 500  
98% yield  
93% ee



S/C = 500  
99% yield  
96% ee

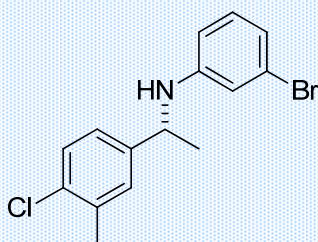


S/C = 3,000  
99% yield  
85% ee

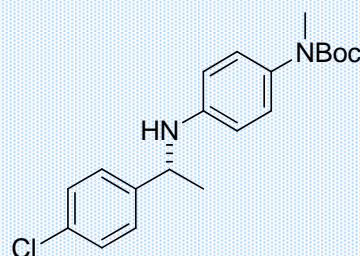


S/C = 1,000  
99% yield  
*dl:meso* = 96:4  
>99% ee for *dl*

窒素上に3-ブロモフェニル基をもつ4'-クロロ-3'-メチルアセトフェノンイミンや、窒素上にBoc保護された4-アミノフェニル基をもつ4'-クロロアセトフェノンイミンの反応も効率的に進行し、それぞれ96% ee、93% eeの光学活性アミンが得られます。これらの光学活性アミンは生理活性化合物へ誘導することも可能です<sup>5) 6)</sup>。



S/C = 2,500  
99% yield  
96% ee



S/C = 3,000  
99% yield  
93% ee

## 5 ケトン不斉水素化の標準的操作例

RuBr<sub>2</sub>(xylskewphos)(dpen)錯体を用いて、基質/触媒比 = 2,000の条件で水素化する場合の操作例を以下に示します。

耐圧反応容器（内容量100 mL）<sup>注1)</sup>

← ルテニウム錯体：約10 mg (0.01 mmol)<sup>注2)</sup>  
 （ケトン基質が固体の場合には、この段階で錯体と一緒に仕込む、基質：20 mmol）

反応容器内を不活性ガスで置換する（1回）。

← ケトン基質：20 mmol<sup>注3)</sup>  
 ← 0.01 mol/Lカリウムアルコキシドの2-プロパノール溶液：10 mL(0.1 mmol)<sup>注4)、注5)、注6)</sup>

反応容器内を不活性ガスで置換する<sup>注7)</sup>。

攪拌下、反応容器内を水素で置換する。

（水素ガスで加圧した後、水素を抜く操作を3~5回行う）<sup>注8)、注9)</sup>

水素加圧（10気圧）

反応（攪拌下、30~60 °C）<sup>注10)、注11)</sup>

アルコール生成物の単離<sup>注12)</sup>



注1：ステンレスの圧力反応容器の他、耐圧ガラス製の容器も使用でき

ます。なお、ガラス製容器使用の場合は、安全確保のため防護ジャケット付き耐圧反応容器（別売り）のご使用をお勧めいたします。

反応が進行しない場合は、反応容器の前処理をして下さい。ステンレスの圧力反応容器は、300 °Cで24時間焼いた後、5 %過酸化水素（4時間）と1N NaOH（24時間）にし浸漬し、水洗、アセトン洗浄、乾燥します。ガラス製容器の場合は、ベースバス（KOH/2-プロパノール溶液）に浸漬後、水洗、アセトン洗浄、乾燥します。

注2：ルテニウム錯体は、固体状態では空気中で取り扱うことができます。使い残しの錯体を長期保存する場合には、試薬瓶内を不活性ガスで置換して下さい。

注3：本水素化反応は、微量の酸の影響を受けやすいため、ケトン基質に、酸不純物が混入している場合には、それを除く必要があります。基質を溶媒に溶解して、水酸化カリウム水溶液で数回洗浄後、硫酸ナトリウムで乾燥した後、精製して下さい。

注4：弊社にて0.01 mol/Lカリウム *tert*-ブトキシド/2-プロパノール溶液を販売しておりますのでご利用下さい。自家調製する場合は弊社で販売している脱水2-プロパノール（または同等のグレードのもの）にカリウムアルコキシドを溶解させて下さい。

注5：ケトン基質を水素化する場合は、強塩基はルテニウム錯体の2倍モル量以上必要です。塩基に対して不安定なエノン類などの場合には、例示の強塩基濃度では重合が併発する可能性があります。その場合には、濃度を下げて最適な濃度をご検討下さるか、強塩基のかわりに炭酸カリウムを使用すると重合が抑制されます。

注6：ケトン基質が2-プロパノールに溶けにくい場合には、共溶媒としてトルエンやテトラヒドロフランを使用することができます。

注7：耐圧ガラス反応容器をご使用の場合には次のような操作が可能です。

- ・容器を減圧した後、不活性ガスで置換する操作を10回程度行って下さい。

注8：耐圧反応容器を水素置換する操作は、安全のため、ドラフト内で行って下さい。

（操作法は、M. Kitamura, M. Tokunaga, T. Ohkuma and R. Noyori, *Org. Synth.* 1993, 71, 1-13. をご参照下さい）。

注9：空気の混入を防ぐため、水素ガスを抜く際は、水素圧を1気圧以下にしないようにして下さい。

注10：攪拌速度が速い方が効率的に反応が進行します。

注11：反応が完全に完結すると、水素圧が約4~5気圧減少します。

注12：反応液を濃縮後、シリカゲルパット等でろ過することで触媒は取り除けます。

基質/触媒を3,000以上の条件で水素化する場合も、同じ方法で操作できます。さらに、基質/触媒が100,000でも、強塩基の濃度や水素圧を最適化し、収率100%を達成しております。

（強塩基/ルテニウム錯体 = 625/1、水素圧10気圧）

詳しい反応操作に関しては、弊社にお問い合わせ下さい。

## 常圧水素条件下での反応

ここには耐圧反応容器を用いる標準的な方法を示しましたが、本触媒を用いると、常圧でも水素化反応が進行するため、ガスビュレットや市販のガスバックに水素を満たし、ナスフラスコ等のガラス容器に接続して反応することができます。常圧で水素化を行うと多くの場合、反応速度が低下しますので、初めての基質で実験を行う場合には基質/触媒比(S/C) = 500~1,000で行うことを推奨いたします。



## 6 イミン不斉水素化の標準的操作例

RuBr<sub>2</sub>[(*S,S*)-xylskewphos][(*S,S*)-dpen]錯体を用いて、S/C（基質/触媒モル比）= 3,000の条件で*N*-OMPアセトフェノンイミンを水素化する場合の操作例を示します。

耐圧反応容器（内容量100 mL）<sup>注1)</sup>

- ← イミン基質：6.8 g (30 mmol)<sup>注2)</sup>  
（イミン基質が液体の場合には、この段階では仕込まない）
- ← ルテニウム錯体：10 mg (0.01 mmol)<sup>注3)</sup>
- ← カリウム *tert*-ブトキシド：110 mg (1.0 mmol)

↓  
反応容器内を不活性ガスで置換する。

- ← トルエン：7.5 mL<sup>注4)</sup>  
（イミン基質が液体の場合には、この段階で一緒に仕込む。イミン基質：30 mmol）

↓  
反応容器内を不活性ガスで置換する<sup>注5)</sup>。

↓  
攪拌下、反応容器内を水素で置換する。

（水素ガスで加圧した後、水素を抜く操作を3~5回行う）<sup>注6)、注7)</sup>

↓  
水素加圧（10~50気圧）<sup>注8)</sup>

↓  
反応（攪拌下、30~60 °C）<sup>注9)</sup>

↓  
アミン生成物の単離

注1：目的の水素圧に応じて、ステンレス製（~50気圧）または耐圧ガラス製（~10気圧）の耐圧反応容器をご使用下さい。

注2：本水素化反応はアルコール化合物の存在下では進行いたしません。イミン基質中にその原料であるケトン化合物が混入していると、ケトン化合物の水素化により生成したアルコール化合物が本水素化反応を阻害します。十分にイミン基質の精製を行い、ケトン化合物の含量を1%以下にしてください。

注3：ルテニウム錯体は、固体状態では空気中で取り扱うことができます。使い残しの錯体を長期保存する場合には、試薬瓶内を不活性ガスで置換して下さい。

注4：前述の通り、トルエンの他にベンゼン、THF、MTBEなど様々な非プロトン性溶媒をご使用いただけます。

注5：耐圧ガラス反応容器をご使用の場合には次のような操作が可能です。

- ・ 容器を減圧した後、不活性ガスで置換する操作を10回程度行って下さい。

注6：耐圧反応容器を水素置換する操作は、安全のため、ドラフト内で行ってください。

（操作法は、M. Kitamura, M. Tokunaga, T. Ohkuma and R. Noyori, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 1-13. をご参照下さい）。

注7：空気の混入を防ぐため、水素ガスを抜く際は、水素圧を1気圧以下にしないようにして下さい。

注8：水素圧が高い程反応性は増大しますが、エナンチオ選択性は変化しません。

注9：反応温度が高い程反応性は増大しますが、エナンチオ選択性はわずかに低下いたします。目的に応じて最適な反応温度をご選択いただけます。

#### [関連文献]

- 1) R. Noyori, T. Ohkuma, *Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40.
- 2) 特許番号 第3566955号「新規ルテニウム錯体およびこれを触媒として用いるアルコール化合物の製造方法」
- 3) N. Arai, N. Utsumi, Y. Matsumoto, K. Murata, K. Tsutsumi, T. Ohkuma, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2089.
- 4) a) J. M. M. Verkade, L. J. C. van Hemert, P. J. L. M. Quaedflieg, P. L. Alsters, F. L. van Delft, F. P. J. T. Rutjes, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 8109. b) N. Mršić, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8358. c) D. Xiao, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3425. d) J. M. M. Verkade, F. van der Pijl, M. M. J. H. P. Willems, P. J. L. M. Quaedflieg, F. L. van Delft, F. P. J. T. Rutjes, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3207. e) J. R. Porter, J. F. Traverse, A. H. Hoveyda, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 984. f) M. Ohara, S. Nakamura, N. Shibata, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3285.
- 5) D. Angst, B. Bollbuck, P. Janser, J. Quancard, (Novartis AG.), PCT Int. WO2010/072712 A1, **2010**.
- 6) K. Schnatbaum, D. Scharn, E. Locardi, T. Polaakowski, U. Richter, U. Reineke, G. Hummel, (Jerini AG.), PCT Int. WO2006/128670 A1, **2006**.

## 錯体の組成の説明

DMF中、 $\text{RuBr}_2(\text{xylskewphos})$ と当モル量のジアミン配位子 (DPEN、あるいは、DAIPEN) を反応後、溶媒留去し、 $\text{RuBr}_2(\text{xylskewphos})(\text{diamine})$ 錯体を調製しました。

$^{31}\text{P}$  NMRより、各錯体は2種類のジアステレオマー混合物であることが示唆されます。

### ● $\text{RuBr}_2[(S,S)\text{-xylskewphos}][(S,S)\text{-dpn}]$ と $\text{RuBr}_2[(R,R)\text{-xylskewphos}][(R,R)\text{-dpn}]$

$^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $-25^\circ\text{C}$ ) major: 65.0 (d,  $J = 42.6$  Hz), 41.6 (d,  $J = 43.6$  Hz)

minor: 59.8 (d,  $J = 43.6$  Hz), 48.0 (d,  $J = 48.0$  Hz) 強度比 major:minor = 10:9

### ● $\text{RuBr}_2[(S,S)\text{-xylskewphos}][(R)\text{-daipen}]$ と $\text{RuBr}_2[(R,R)\text{-xylskewphos}][(S)\text{-daipen}]$

$^{31}\text{P}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ ,  $-25^\circ\text{C}$ ) major: 60.0 (d,  $J = 48.0$  Hz), 46.8 (d,  $J = 43.6$  Hz)

minor: 60.6 (d,  $J = 48.0$  Hz), 48.2 (d,  $J = 48.0$  Hz) 強度比 major:minor = 10:3

## 関連製品 不斉水素化触媒

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 <sub>2</sub> [( <i>R</i> )-binap][(R,R)-dpen]	11404-65	1g	80,000
	11404-95	200mg	22,000
Dichloro[( <i>S</i> )-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [( <i>S,S</i> )-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl <sub>2</sub> [( <i>S</i> )-binap][(S,S)-dpen]	11405-65	1g	80,000
	11405-95	200mg	22,000
Dichloro[( <i>S</i> )-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [( <i>R,R</i> )-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl <sub>2</sub> [( <i>S</i> )-binap][(R,R)-dpen]	11402-65	1g	80,000
	11402-95	200mg	22,000
Dichloro[( <i>S</i> )-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [( <i>S,S</i> )-1,2-diphenylethanediamine]ruthenium(II) RuCl <sub>2</sub> [( <i>S</i> )-binap][(S,S)-dpen]	11403-65	1g	80,000
	11403-95	200mg	22,000
Dichloro[( <i>R</i> )-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [( <i>R</i> )-1,1-bis( <i>p</i> -methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine]- ruthenium(II) RuCl <sub>2</sub> [( <i>R</i> )-binap][(R)-daipen]	11408-65	1g	90,000
	11408-95	200mg	25,000
Dichloro[( <i>S</i> )-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl]- [( <i>S</i> )-1,1-bis( <i>p</i> -methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine]- ruthenium(II) RuCl <sub>2</sub> [( <i>S</i> )-binap][(S)-daipen]	11409-65	1g	90,000
	11409-95	200mg	25,000
Dichloro[( <i>S</i> )-binap][(R)-iphan]Ruthenium(II) RuCl <sub>2</sub> [( <i>S</i> )-binap][(R)-iphan]	10532-68	100mg	18,000
	10532-95	500mg	70,000
Dichloro[( <i>R</i> )-tolbinap][(S)-dmapen]Ruthenium(II) RuCl <sub>2</sub> [( <i>R</i> )-tolbinap][(S)-dmapen]	10533-68	100mg	16,000
	10533-95	500mg	60,000
Dichloro[( <i>S</i> )-tolbinap][(R)-dmapen]Ruthenium(II) RuCl <sub>2</sub> [( <i>S</i> )-tolbinap][(R)-dmapen]	10534-68	100mg	16,000
	10534-95	500mg	60,000

※日本曹達特製

※日本曹達特製

※日本曹達特製

## 関連製品 不斉触媒配位子

製品名	製品番号	包装	価格(¥)
(R)-(+)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (R)-(+)-BINAP	04969-35	25g	95,000
	04969-55	5g	27,000
	04969-65	1g	8,000
(S)-(-)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (S)-(-)-BINAP	04970-35	25g	95,000
	04970-55	5g	27,000
	04970-65	1g	8,000
rac-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl rac-BINAP	05069-35	25g	70,000
	05069-55	5g	22,000
	05069-65	1g	7,000
(R)-(+)-2,2'-Bis(di- <i>p</i> -tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl (R)-(+)-Tol-BINAP	41105-55	5g	60,000
	41105-65	1g	17,000
(S)-(-)-2,2'-Bis(di- <i>p</i> -tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl (S)-(-)-Tol-BINAP	41106-55	5g	60,000
	41106-65	1g	17,000
(R)-1,1-Bis( <i>p</i> -methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine (R)-DAIPEN	11407-65	1g	32,000
	11407-95	200mg	13,000
(S)-1,1-Bis( <i>p</i> -methoxyphenyl)-2-isopropyl-1,2-ethanediamine (S)-DAIPEN	11406-65	1g	37,000
	11406-95	200mg	14,000
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )-(+)-1,2-Diphenyl-1,2-ethanediamine ( <i>R,R</i> )-DPEN	11444-35	25g	44,000
	11444-55	5g	15,000
	11444-65	1g	4,500
(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )-(-)-1,2-Diphenyl-1,2-ethanediamine ( <i>S,S</i> )-DPEN	11445-35	25g	44,000
	11445-55	5g	15,000
	11445-65	1g	5,000

### ●関連製品

弊社では、本リーフレットに記載した品目以外に下記の不斉合成用試薬を扱っております。

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。

- ◇ 高選択的不斉水素化触媒(野依触媒)
- ◇ 水素移動型不斉還元触媒(野依触媒)
- ◇ 不斉分子触媒(日本曹達(株)製)
- ◇ 不斉有機触媒(丸岡触媒™)
- ◇ 不斉ホスフィン配位子
- ◇ 光学活性アミノ酸
- ◇ 光学活性化合物(キラルビルディングブロック)



**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](mailto:reag-info@gms.kanto.co.jp) >>