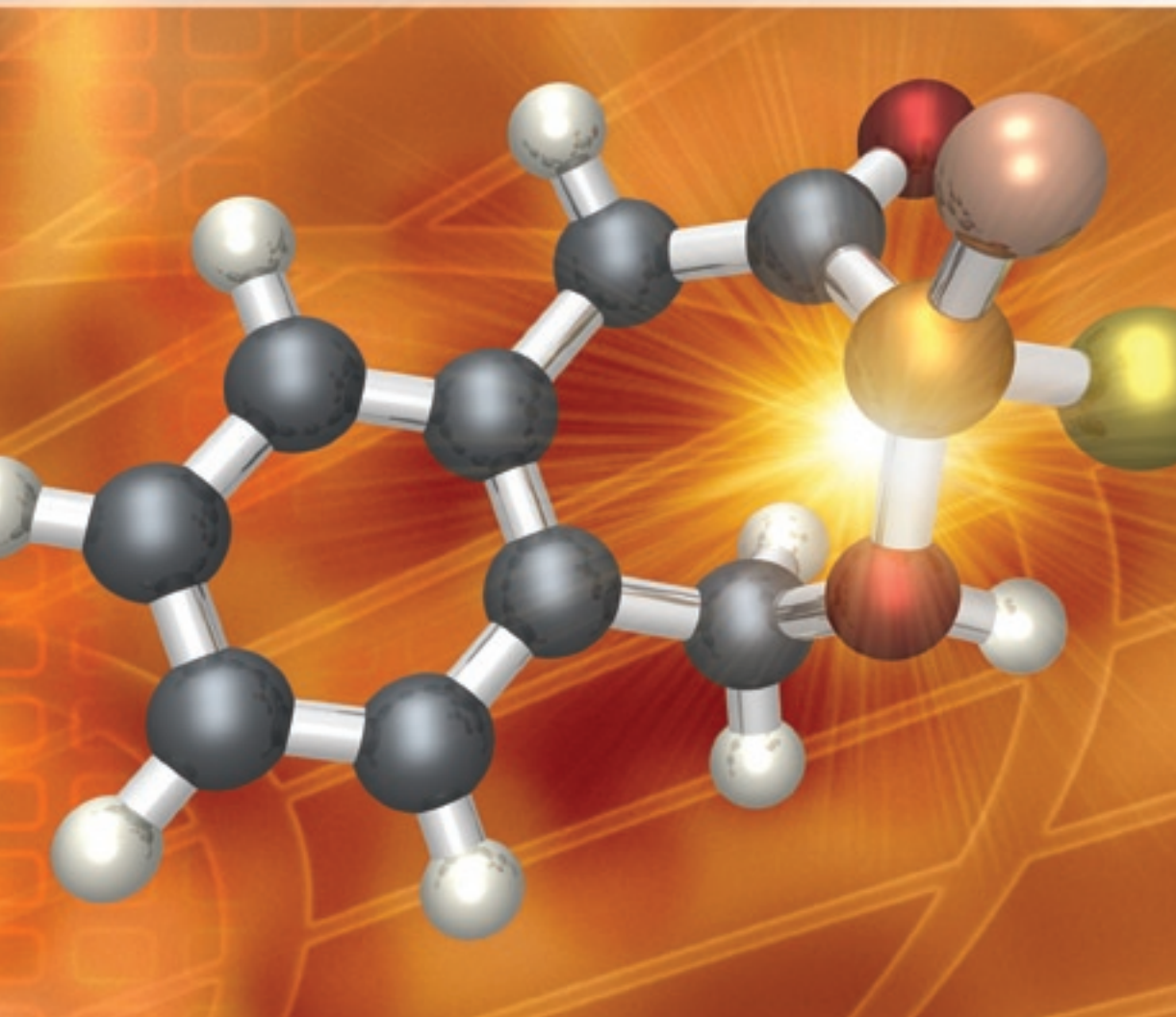


新しい触媒 vol.2
Synthetic Methods
Catalysis



Rhenium-Oxo Catalysts

1,5-Diazadecalin
Copper(II) Catalysts

Pd Catalysts for Carbonylation

NHC-Based Pd Catalysts
and Ligands for C-C Bond
Formation

Hydrogenation Catalysts
and Ligands

2005 Nobel Prize Award
Winning Metathesis
Catalyst Technology

Introduction

触媒反応は、大量の化学物質を工業的に生産する場合に重要な役割を果たします。触媒プロセスによる生成物は、生理活性物質の合成の鍵となるビルディングブロックから、さらには生分解性のポリマーまでさまざまです。触媒による化学反応の発展が、我々の生活を豊かにするとも言えます。ファインケミカル工業における触媒反応は、化学メーカーの過去20年にわたる研究開発の強化により開発された革新的なテクノロジーと、新しい発見を可能にする種々の触媒の開発と迅速な市販供給、の主として2点から発展してきました。

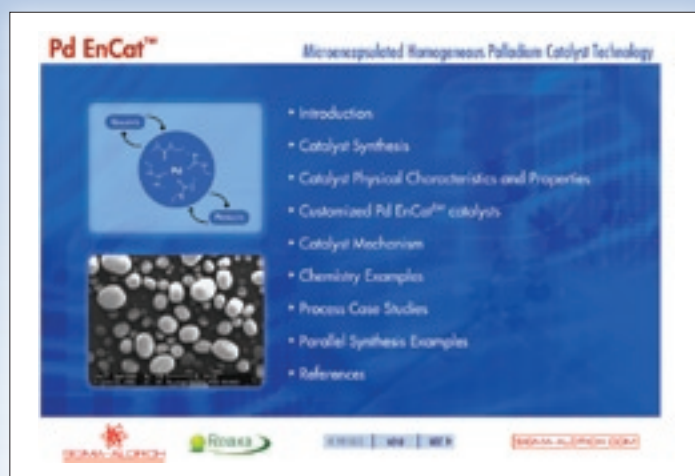
Sigma-Aldrichは、ターゲット分子の合成に利用される触媒や配位子のサプライヤーとしてこの分野に関わっています。私共は各種試薬、触媒など、研究開発の計画を統合する広範な材料を一つの共通のソースから提供しています。

触媒反応に関する製品は sigma-aldrich.com/catalysis で常に最新の全製品の情報をご覧になれます。もし、研究に必要な試薬が見あたらない場合には、sialjpts@sial.comまで日本語でお気軽にお問い合わせください。

Sigma-Aldrich's New Web-Based Chemistry Seminars

Cheminars™

- Featuring the latest innovative chemical synthesis technologies and products
- Access directly via your desktop browser
- Convenient navigation
- Highly interactive



To check out Sigma-Aldrich's new Web-based chemistry seminar series, please visit sigma-aldrich.com/cheminars.

About Our Cover

The cover illustration depicts the likely active catalyst structure employed in the carbonylation reaction of benzyl halides under mild conditions. The acyl intermediate shown is generated via the reaction of a palladacycle "pre-catalyst" with carbon monoxide. Presumably the carbonyl group inserts into a Pd-C bond effectively forming a seven-membered palladium complex, which is stabilized by a donating benzyl alcohol ligand. (Note that the Pd center has triphenylphosphine bound to it, represented pictorially as the bronze globe.)

“Open-Flask” Rhenium-Oxo Catalysts

レニウム(V)は酸素との多価結合により多様で安定な八面体錯体を形成し、レニウムを用いた系としては、従来、ホスフィンやアルケン、スルフィドなどに酸素原子を化学量論的に付加する反応が注目されていました。単純な有機化合物から官能基を持つ中間体へと変換し、全合成にも応用できるような触媒としてレニウムを利用する方法については、あまり開発が進んでいませんでしたが、最近BerkeleyのTosteの研究グループが、さまざまな有機合成反応に高酸化状態のレニウム錯体を用いています (**Scheme 1**)²。金属による触媒作用において、Re-oxo錯体には、1)高酸化状態の金属は、触媒を不活性化する水分に対して元来安定であること、そして、2)ほとんどの反応において、その穏和な条件により不安定な官能基を含む基質でも活性化が可能であること、の主に2つの利点があります。Sigma-Aldrichは、水分を除去する必要がなく、かつ穏和な条件下で、C-C、C-O、C-N結合の形成反応を可能にする2つのRe-oxo錯体**1**、**2**を提供しています。

[Re(O)Cl₃(SMe₂)(Ph₃PO)] (**1**)

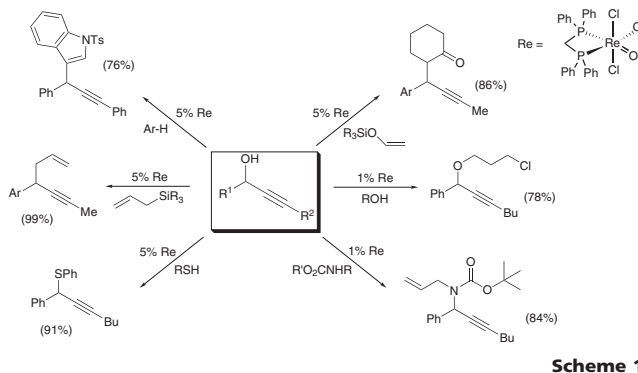
レニウム触媒**1**を用いれば、求核剤をオレオサッカライドに付加する反応を容易に行うことができます。グリカルに対する求核剤のO-グリコシル化反応は様々な溶媒中で良好に進行しますが、非極性溶媒がもっとも適しています。様々なグリコシル基の供与体とその受容体(例えば、オレフィン)を用いて反応を行いました。Re(V)-oxo錯体は、アセタールやシリルエーテル、エステルなど多数の保護基に対して使用可能でした。レニウム触媒の穏和な反応条件により、2つのグリカルをカップリングさせ、新しく生じた2-デオキシサッカライドとチオグリコシル受容体とをさらに反応させるとい、繰り返し反応によるトリサッカライドの合成も可能になります。興味深いことに、例えば、ガラクターールに対するチオフェノールの付加反応というような、この触媒による単純なチオール化合物の付加反応では2-チオグリコシルを高収率で得ることができ、触媒の被毒現象も見られませんでした。また、この比較的単純な構造のレニウム(V)錯体は、配位子のメタセシス反応によりキラルなレニウム錯体を生成する際に有用な前駆体であることも挙げておくべきでしょう (**Scheme 3**)⁴。

[(dppm)Re(O)Cl₃] (**2**)

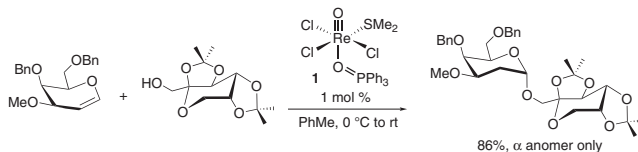
dppm = bis(diphenylphosphino)methane

レニウム錯体**2**は結合力の強い二配位座のホスフィン配位子がベースとなっていますが、プロパルギルアルコールとアリルシランをカップリングさせて1,5-エンイン体を形成する反応を触媒します (**Scheme 4**)^{2b}。Tosteらは、この触媒によるプロパルギル基のsp³-sp³の炭素-炭素結合形成を利用して、さまざまな1,5-エンイン体を合成しました (**Table 1**)。この方法では、少量の触媒の添加(1-5 mol %)、低温条件下(RT ~ 65 °C)で高い収率が得られました。触媒量(5 mol %)のヘキサフルオロリン酸アンモニウム⁺の添加により、競合する転移反応によるエノン副生成物の生成は完全に抑えられました。電子供与基もしくは電子吸引基の存在が問題となることもなく、また、立体的な障害となりやすいortho-位のフェニル基の存在も、エンイン体形成の妨げとはなりませんでした。

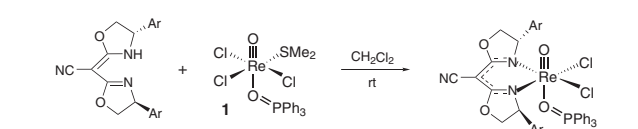
共触媒としてヘキサフルオロリン酸アンチモンを使用する必要がありますが、このレニウム触媒の利用は、芳香環を含まないプロパルギルアルコール類の反応にも広がっています。多くの場合、Re(V)触媒は回収、再利用が可能であり、その際の目立った触媒能の低下もないということも言及しておく価値があります。



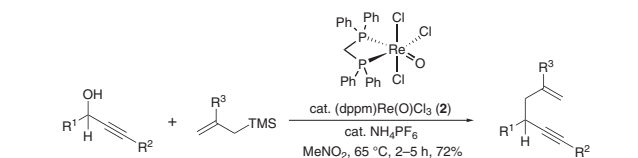
Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

Entry	R ¹	R ²	R ³	Temp (°C)	Mol% 2	Yield (%)
1		Ph	H	65	5	79
2		Ph	H	80	1	75
3		TMS	H	65	1	82
4		<i>n</i> -Bu	H	65	5	90
5		Me	H	65	4	95
6		Me	H	rt	4	96
7		CO ₂ Et	H	65	5	73
8		Me	H	65	5	99
9		TMS	H	65	5	89
10		Me	H	65	5	89
11		Me	H	65	5	90

Table 1

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpcf@sial.com

Tosteのグループは、キラルなアリルシランについても検討しています (Scheme 5)。レニウム触媒によるクロチルシラン **3** のカップリング反応は、当初のエナンチオ純度を維持したまま1.2:1のジアステレオマー比で再現性良くプロパルギル付加体を生成しました。アリルシランのortho-位にメチル基などが存在すると、このプロパルギルカップリング反応のジアステレオマー選択性は高くなります。

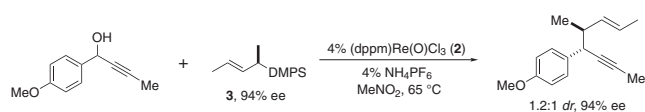
さらに、レニウム触媒 **2** は、種々のプロパルギルアルコールのエーテル化反応にも利用できることが見いだされています (Scheme 6)^{2a}。このエーテル化反応では、一級~三級アルコールは全て求核剤として働きますが、tert-ブチルアルコールの場合には、エーテル付加体の収量は低下します。極性溶媒中では、低濃度の触媒添加、反応温度65°Cの条件で反応が良好に進行しました。ここで重要なのは、レニウム触媒の穏和な反応条件のおかげで、このエーテル化反応の過程には、酸化反応、転位反応が伴わないということです。

プロパルギルアルコールのフェニル基にはさまざまな置換基が利用可能であり、特に、ケタール、アセタール、t-ブチルカルバメートなど酸に弱い官能基が、この反応条件下で開裂しませんでした。更に、プロモフェニル基を含む場合にも、エーテル化反応はスムーズに進行し、もう一方のアルケニル基も影響されませんでした。

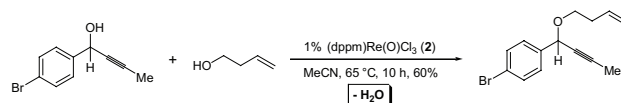
レニウム(V)触媒による穏和な反応は、プロパルギルアルコールと種々の芳香族基質との反応にも用いられています^{2c}。この方法は、アリールもしくはヘテロアリール基のC-H結合を活性化してプロパルギルアレーンを得るための、実用的かつ直接的な手段となります。この際、5 mol %のヘキサフルオロリン酸カリウムの添加がカップリング反応を高収率で得るために必要となります。これは、おそらく、レニウム錯体から配位子の塩素を分離し、アルコールの結合を促進する作用によるものです。フェノールのプロパルギル化(通常はO-アルキル化によるベンゾピランの生成と競合する)においても、副反応なしにmimosifoliolのような複雑な有機化合物を得ることが可能です⁵。アルキンが、求核試薬による攻撃に弱いメチレン基を有する場合でも、完全に選択的にプロパルギル付加体が生成することは特筆に値します (Scheme 7)。

また、Tosteらは、実験的に可能な穏和な反応条件によるプロパルギルアルコールとスルホンアミドやカルバメートとの反応についても報告しています^{2d}。適用範囲が広く反応操作が容易で、触媒により手軽にC-N結合を形成できることが、この方法を合成化学者にとって有用なツールとしています。この反応は広範なカルバメート、アルキン類、芳香族類、もしくは合成反応において広い用途を持つシリル化合物およびハロゲン化物をその基質とすることができます。この反応系の開発により、強力なリボキシゲナーゼインヒビターであるpentabromopseudilin (Scheme 8) の合成が容易になりました。

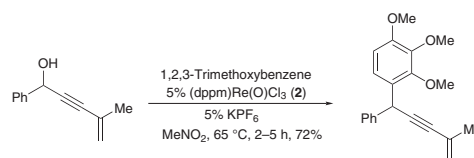
このように、レニウム(V)触媒は穏和な条件下でC-C、C-O、C-N結合を形成するための実用的な触媒であり、さまざまな化学構造の構築に利用することが可能です。



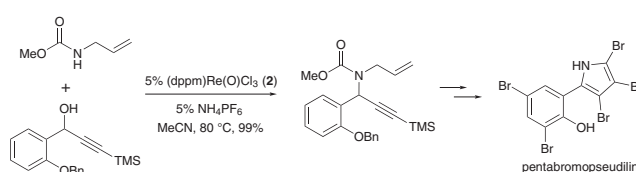
Scheme 5



Scheme 6



Scheme 7

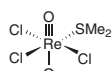


Scheme 8

Oxotrichloro(dimethylsulfoxide)(triphenylphosphineoxide)rhenium(V)

NEW

C₂₀H₂₁Cl₃O₂PReS
FW: 648.98

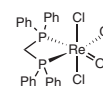


665096-250MG	250 mg	¥7,000
665096-1G	1 g	¥24,000
665096-5G	5 g	¥98,000

Oxotrichloro(bis(diphenylphosphino)methane)rhenium(V)

NEW

C₂₅H₂₂Cl₃OP₂Re
FW: 692.95



665134-250MG	250 mg	¥13,000
665134-1G	1 g	¥48,000

1,5-Diazadecalin Copper(II) Catalysts

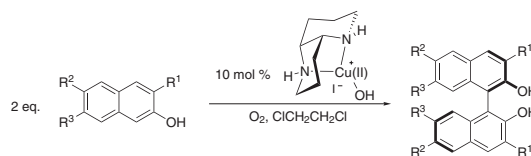
ペンシルバニア大学の Kozlowski のグループは、置換ナフトールの酸化的ビアリールカップリングの実用的な方法を開発し、高度に修飾された不斉 BINOL 誘導体を迅速に合成することを可能にしました⁷。BINOL 化合物は、ペリレンキノン類と総称される一群の天然物化合物の前駆体となります。その代表は、プロテインキナーゼCインヒビターである cercosporin, phleichrome, calphostin 類などです⁹。

これらの複雑な骨格を持つ化合物は、ガンに対する光線力学療法の有望な治療薬となる可能性があります¹⁰。

キラルな BINOL 化合物はまた、強力で特別な配位子として、均一系の不斉触媒反応で主に用いられます (Aldrich 取り扱いの BINOL 類については以降のページを参照)。Kozlowski らは、酸素存在下、1,5-diaza-*cis*-decalin copper(II) 触媒を用いたカップリング反応により、アキラルで単純な出発物質からエナンチオ選択的にさまざまな置換ナフトールを合成しています (Scheme 9, Table 2)^{7,11}。

この触媒システムの利点は次のようなものです。1) エナンチオ選択性は 53 - 94% ee まで様々ですが、多くの基質では高い選択性 (>89%) を示します。2) 結晶化によりエナンチオマーの精製が可能で、3) この触媒システムの持つ穏和な性質により、水を副生成物、O₂ を酸化剤として、通常の実験室的反応条件下、さまざまな置換基を保持しながら反応を行うことができます。4) 50mmol (~35g) 程度のスケールで反応をことが行っており、その場合でも 93% の光学純度が得られています。アキラルな出発物質から BINOL を生成する同様の反応が他にも報告されていますが¹²、Cu(II) を用いるこの方法の方がより高い選択性を示しています。

反応条件は、10 mol % の触媒、極性溶媒 (CH₃CN)、穏やかな温度条件 (通常 40 °C)、反応時間の検討により最適化されました。フェニルケトンナフトールを基質とする場合には高いエナンチオ選択性が得られますが、3位にフェニルスルホニル基を持つナフトール体の中には中程度のエナンチオ選択性となります。アプリケーションの観点から最も重要なのは、安価な出発材料から、キラルな 3,3'-ジエステル体の BINOL **4** が数グラムのスケールで得られるということです。再結晶により 99% 以上の光学純度を持つ BINOL が得られ、反応混合物をカラムクロマトグラフィで精製する必要はありません (Scheme 10)。BINOL **4** はキラルな carboxamide へと容易に変換でき、更に LiAlH₄ による還元で BINOLAM 配位子 **5** - **7** を得ることができます。これらのアミノ BINOL 誘導体は、マイケル付加、アラニンのシッフ塩基の C-アルキル化、シアノシリル化のような不斉反応を可能にします。¹³

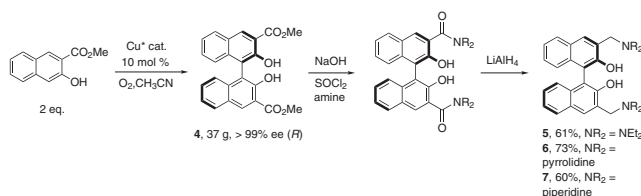


Scheme 9

Entry ^a	Ligand enantiomer	R ¹	R ²	R ³	T (h)	Yield (%)	ee (%)
1	(<i>S,S</i>)	CO ₂ Me	H	H	48	85	93 (<i>R</i>)
2	(<i>S,S</i>)	CO ₂ Bn	H	H	24	79	90 (<i>R</i>)
3	(<i>S,S</i>)	CO ₂ Me	Br	H	48	27	92 (<i>R</i>)
4	(<i>S,S</i>)	CON(CH ₂) ₂	H	H	48	48	70 (<i>R</i>)
5	(<i>S,S</i>)	COC ₆ H ₄ - <i>p</i> -OMe	H	H	24	93	90 (<i>R</i>)
6	(<i>S,S</i>)	COC ₆ H ₄ - <i>p</i> -NMe ₂	H	H	24	84	94 (<i>R</i>)

^aTrials were run with CuI as the metal source at 10 mol % loading at 40 °C.

Table 2

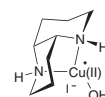


Scheme 10

[(*S,S*)-1,5-Diaza-*cis*-decalin]copper hydroxide iodide hydrate

NEW

C₈H₁₇CuI₂N₂O · xH₂O
FW: 347.68



591467-500MG

500 mg

¥28,500

Monthly Chemistry E-Newsletter

Got ChemNews?


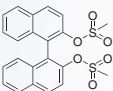
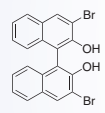
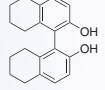
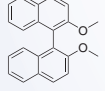
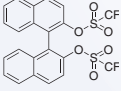
sigma-aldrich.com/chemnews

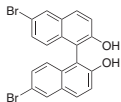
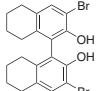
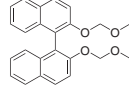
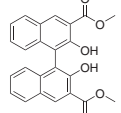
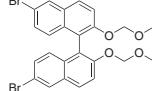
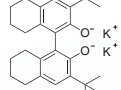
バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpfcc@sial.com

BINOLs

BINOLs are a privileged class of ligands within the field of asymmetric catalysis. These ligands have exhibited high levels of enantiocontrol in many synthetic transformations. Sigma-Aldrich is pleased to offer a comprehensive range of BINOL derivatives for your catalysis research efforts. Most products are available in both enantiomeric forms, with their respective product numbers shown.

	246948 (R)	250 mg	¥1,300	1 g	¥2,800
		5 g	¥11,200	10 g	¥20,200
	246956 (S)	250 mg	¥1,300	1 g	¥2,700
		5 g	¥11,400	10 g	¥21,900
	631795 (R)	250 mg	¥17,100		
	631787 (S)	250 mg	¥17,100		
	595721 (R)	250 mg	¥11,700	1 g	¥32,800
	595837 (S)	250 mg	¥11,700	1 g	¥32,800
	540560 (R)	100 mg	¥9,500	1 g	¥29,300
	540579 (S)	100 mg	¥3,900	1 g	¥12,200
	595403 (R)	250 mg	¥17,100		
	595519 (S)	250 mg	¥17,100		
	440590 (R)	250 mg	¥6,600	1 g	¥14,900
		5 g	¥71,200		
	431893 (S)	250 mg	¥6,800	1 g	¥15,400
		5 g	¥71,200		

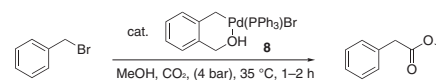
	482617 (R)	500 mg	¥13,100		
	482625 (S)	500 mg	¥13,100		
	540587 (R)	100 mg	¥9,500	1 g	¥29,300
	540595 (S)	100 mg	¥9,700	1 g	¥29,600
	631582 (R)	250 mg	¥10,000		
	631574 (S)	250 mg	¥10,000		
	579343 (R)	250 mg	¥28,000		
	579971 (S)	250 mg	¥24,700		
	631604 (R)	250 mg	¥7,700		
	631590 (S)	250 mg	¥7,700		
	77939 (R)	100 mg	¥15,000		

Additional information covering the chemistry of (R)- and (S)-BINOL can be found in a comprehensive review: Brunel, J. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 857.

Palladium Catalysts for Carbonylation

金属触媒によるカルボニル化反応は、有機分子にカルボニル基を導入するための最も基本的かつ効率的な反応経路であり、アジリジン¹⁴、エポキシド¹⁵、オキサゾリン¹⁶、一級ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリールメチル¹⁷の反応などを經由して、さまざまな有機カルボニル化合物の合成に利用されるようになっています。最後に挙げたハロゲン化アリールメチル類は、カルボニル化によりエステルを得るために、工業的なスケールで生産されている重要な中間体です。従来、アリール酢酸エステルを合成する反応は、まずハロゲン化アリールメチルを化学量論的にシアン化金属と反応させ、加水分解の後、更にエステル化するという煩雑なものでした。¹⁸パラジウムによるカルボニル化反応については、高温・高圧条件下での触媒反応が以前から知られていましたが¹⁹、今回は、Prestonらが先駆けとなって開発した穏やかな反応条件で進行するPd触媒を以下に紹介します¹⁷。

Pd触媒**8**は、1-4 barの圧力下、メタノール中で効率良くハロゲン化ベンジルをカルボニル化します(**Scheme 11**)。このカルボニル化反応は水系(二相系)のシステムでも同様によく進行しますが、臭化アリールメチルよりも塩化アリールメチルの方がより安定した収率を与えます。**Table 3**には、3.45 barのCO圧力下における触媒**8**とPdCl₂(PPh₃)₂**9**の比較を示しました。後者の系では相当量の副生成物が生成している一方、錯体**8**を用いた反応では、高い選択性で生成物が得られます。さらに重要なことに、常圧のCOの下でも反応が進行することがわかり、ここにこのカルボニル化反応の工業的な有用性が見いだされました(**Scheme 12**)。触媒とハロゲン化ベンジルを含むメタノール中にCOをバブリングすることにより、2時間でハロゲン化アリールエステル

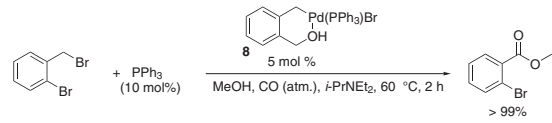


Scheme 11

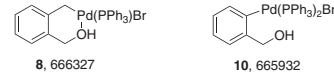
Substrate	Catalyst	Temp. (°C)	Products		SM (%)
			ArCH ₂ CO ₂ Me (%)	ArCH ₂ OMe (%)	
PhCH ₂ Cl	8	48	99	0	0
PhCH ₂ Br	8	24	99	0	0
PhCH ₂ Br	9	48	74	11	15
4-MeC ₆ H ₄ CH ₂ Br	8	48	93	7	0
4-MeC ₆ H ₄ CH ₂ Br	9	24	59	36	5

Table 3

が定量的に得られます。この条件下で還元 Pd は生じませんでした。Sigma-Aldrich では、Heriot-Watt 大学の研究チームと共同し、この革新的な Pd 触媒 **8** と、関連する 2-ベンジルアルコール錯体を開発し、供給しています (**Scheme 13**)。²⁰ これらは、一酸化炭素とハロゲン化ベンジルの反応に触媒として作用し、低圧、低温でのエステル生成を可能にします。



Scheme 12

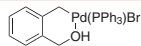


Scheme 13

Bromo[[2-(hydroxy-κO)methyl]phenyl]methyl-κC] (triphenylphosphine) palladium(II)

NEW

C₂₆H₂₄BrOPPd
FW: 569.77
[84941-73-3]

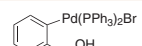


666327-250MG	250 mg	¥6,000
666327-1G	1 g	¥19,000

2-(Bis(triphenylphosphine)palladium(II)bromide) benzyl alcohol

NEW

C₄₃H₃₇BrOP₂Pd
FW: 555.74



665932-250MG	250 mg	¥6,000
665932-1G	1 g	¥19,000

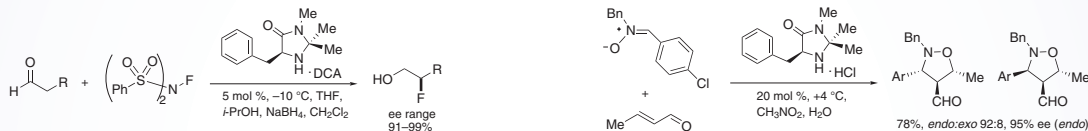
MacMillan Imidazolidinone OrganoCatalysts™

Metal-Free Asymmetric Catalysis

製品の特長

- 各種の反応における優れたエナンチオ選択性
- 高い触媒活性
- 官能基に対する汎用性
- 天然物合成における不斉フッ素化

MacMillanらは、エナミンにより触媒されるアルデヒドのα位の塩素化もしくは1,3-双極子付加環化など、様々なエナンチオ選択的な有機化学反応において要となるキラルなイミダゾリジノン有機分子触媒を開発しました。Sigma-Aldrichは、マテリア社との共同開発により、迅速かつエナンチオ特異的にC-FもしくはC-H結合を形成可能な、6種のイミダゾリジノン有機分子触媒を提供しています。C-F形成反応としては、以下の例のように、少量(5 mol %)触媒 **1** の添加により、アルデヒドのα位を高エナンチオ選択的にフッ素化し、さまざまなアルコールが得られます。



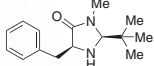
References: (a) MacMillan, D. W. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9874. (b) MacMillan, D. W. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8826.

(2S,5S)-(-)-2-tert-Butyl-3-methyl-5-benzyl-4-imidazolidinone, 97%

NEW

(2S,5S)-2-tert-Butyl-3-methyl-5-phenylmethyl-4-imidazolidinone

C₁₅H₂₂N₂O
FW: 246.35
[346440-54-8]

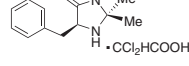


663107-500MG	500 mg	¥12,000
663107-1G	1 g	¥19,000

(5S)-2,2,3-Trimethyl-5-benzyl-4-imidazolidinone dichloroacetic acid

NEW

C₁₅H₂₀Cl₂N₂O₃
FW: 347.24

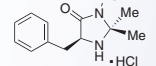


663085-500MG	500 mg	¥11,000
663085-2G	2 g	¥30,000

(5S)-2,2,3-trimethyl-5-phenylmethyl-4-imidazolidinone mono-hydrochloride, 97%

NEW

C₁₃H₁₈N₂O · HCl
FW: 254.76
[278173-23-2]

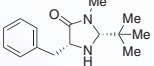


569763-500MG	500 mg	¥6,000
569763-2G	2 g	¥18,600

(2R,5R)-(-)-2-tert-Butyl-3-methyl-5-benzyl-4-imidazolidinone, 97%

NEW

C₁₅H₂₂N₂O
FW: 246.35
[390766-89-9]

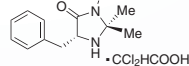


663093-500MG	500 mg	¥12,000
663093-1G	1 g	¥19,000

(5R)-2,2,3-Trimethyl-5-benzyl-4-imidazolidinone dichloroacetic acid

NEW

C₁₅H₂₀Cl₂N₂O₃
FW: 347.24

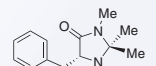


663077-500MG	500 mg	¥11,000
663077-2G	2 g	¥30,000

(5R)-2,2,3-trimethyl-5-phenylmethyl-4-imidazolidinone monohydrochloride, 97%

NEW

C₁₃H₁₈N₂O · HCl
FW: 254.76
[323196-43-6]



663069-500MG	500 mg	¥6,000
663069-2G	2 g	¥16,000

For more information, please visit us at sigma-aldrich.com/catalysis.

OrganoCatalysts is a trademark of Materia, Inc.

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@sigma.com

NHC-Based Pd Catalysts and Ligands for C-C Bond Formation

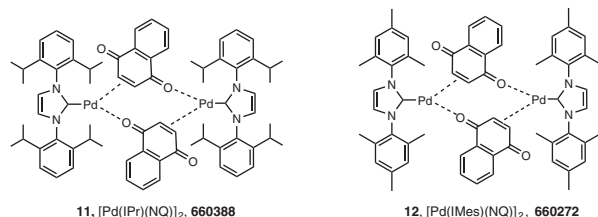
Sigma-Aldrichは、C-C結合生成反応に対し効率的に触媒作用を示す一連のPd(II), Pd(0)錯体をUmicore社との提携により提供しています。以下に紹介する高活性なPd触媒は、ラージスケールで(100g – 100t/a)、塩化アルキルもしくは塩化アリールを有機ホウ素化合物と迅速にカップリングします。²² その高いTONs、穏和な反応条件、塩化アリールの入手のしやすさと安定性に由来するその経済性のおかげで、この触媒は工業的スケールへの応用に魅力的です。触媒**11**と**12** (Scheme 14)はC-C結合生成反応において優れた活性を示します。それらは0価のPdであり、12電子錯体のモノカルベンパラジウム前駆体である珍しい例だからです。実際、Umicore社のNHC-Pd触媒により、穏和な温度条件の下、 α -アリール化のみならず、鈴木-熊田カップリングを行うことが可能です。

アリール化反応の例では、反応性の高い16電子型の錯体である(NHC)Pd(allyl)Cl (**13**)²²は、さまざまなアリールケトンの α -アリール化反応を触媒します (Scheme 15)。²³ 空気中での安定性、短い反応時間、高い変換効率は、従来のPd触媒に対するNHC触媒技術の有用性を証明しています。この系では、過剰量のハロゲン化アリールを用いることにより反応の効率を上げ、わずか15分で高い収率が得られるよう最適化されました。アルキル-アルキルケトン、アルキル-アリールケトンの反応性については、Nolanらによる初期のNHC-Pd触媒に関する論文で報告されています。

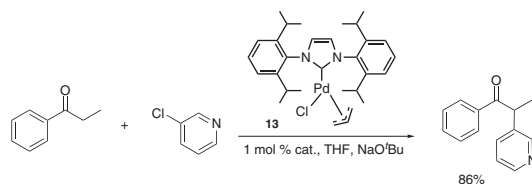
[Pd(I)Mes]NQ₂ 触媒**12**は、sp³-sp²熊田カップリングにおいて、その高い反応性と選択性が明らかになってきました。電子豊富な、もしくは電子不足なアリールマグネシウム試薬のいずれの場合にも、この方法の汎用性が認められています。さらに、さまざまな構造を有する塩化アルキルを用いて、複雑なビルディングブロックが合成されています (Scheme 16)。室温における高い収率はこの触媒システムの頑強さの表れであり、反応条件を考慮すれば、Pd(PPh₃)₄、Pd(dba)₃などのよく知られているPd-ホスフィン触媒系を凌ぐものです。

関連する[Pd(IPr)(NQ)₂]触媒**11**は、塩化アリールとフェニルボロン酸との鈴木-宮浦カップリングで高い活性を示します (Scheme 17)。0.5 mol %の触媒添加により、50°C、1時間で反応は終了し、高い収率(88%)となりました。²⁵ 興味深いことに、ビアリールのカップリングにおいて、Pd(0)触媒**11**を室温で用いた場合の収率は低いものですが、触媒**12**を用いた場合には、室温もしくは50°Cの両方で、4-メチルピフェニルが86%という高い収率で得られました。おそらく、“naked”なPd-NHC触媒と同様に、触媒**11**では、触媒サイクルに入るためにより大きな活性化エネルギーが必要なためと考えられます。立体障害のある2,6-ジメチルクロロベンゼンと1-ナフタレンボロン酸とのカップリングにおいて、[Pd(IPr)(NQ)₂]触媒の反応性が高いことについては特記すべきです (Scheme 18)。

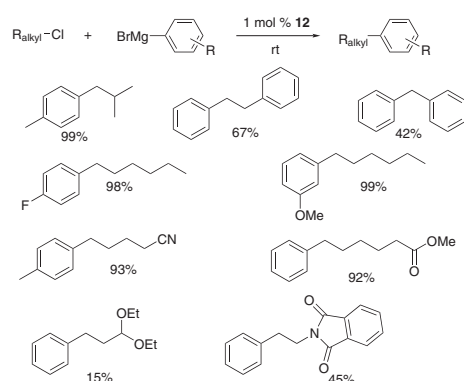
Bellerらは、Heck反応におけるNHC-Pdナフトールキノン触媒の反応性を検討し成果をあげています (Table 4)。²⁶ Scheme 19に示すように、イオン性液体中、140°Cでスチルベンが高収量で得られ、際立った触媒能を示しています。低濃度の触媒添加(0.5 mol %)と安価な塩化アリール試剤、安定化されたイオン性溶媒環境などの条件は、この技術が将来的にファインケミカルの分野で工業的に利用される際に役立つことでしょう。



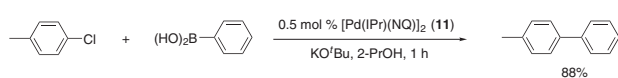
Scheme 14



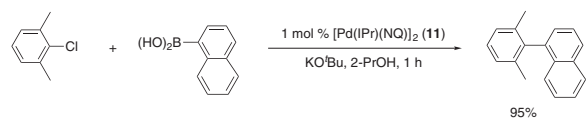
Scheme 15



Scheme 16



Scheme 17



Scheme 18

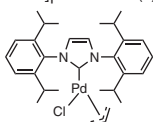
NHC Ligands

金属の活性中心の近傍に立体障害の大きな基を導入することで、Pd触媒の活性が変化することはよく知られています。Sigma-Aldrichは今回、2つの異なったかさ高い置換基を有し、より自由な触媒デザインを可能にする2種のNHC配位子を提供します。これらの非対称配位子によりNHC配位子の選択肢が増え、種々の金属と組み合わせることで、さまざまな重要な有機変換反応における高活性触媒の可能性が広がります。NHC配位子に関する詳細な情報については sigma-aldrich.com/carbeneligands をご覧ください。

Allyl[1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]palladium(II) chloride

NEW

Allylchloro[1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene]palladium(II)
 $C_{30}H_{42}ClN_2Pd$
 FW: 572.54
 [478980-03-9]

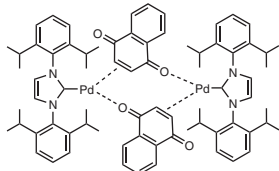


660361-250MG	250 mg	¥11,000
660361-1G	1 g	¥30,000

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene-(1,4-naphthoquinone)palladium(0) dimer

NEW

Naphthoquinone-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-imidazole-2-ylidene-palladium(0) dimer
 $C_{74}H_{84}N_4O_4Pd_2$
 FW: 1306.32
 [649736-75-4]

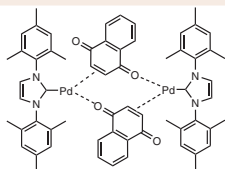


660388-250MG	250 mg	¥10,000
660388-1G	1 g	¥30,000

1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene-(1,4-naphthoquinone)palladium(0) dimer

NEW

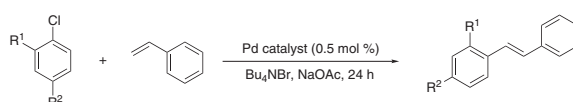
$C_{62}H_{60}N_4O_4Pd_2$
 FW: 1138.00
 [467220-49-1]



660272-250MG	250 mg	¥10,000
660272-1G	1 g	¥30,000

Entry	R1	R2	Pd Cat.	Temp. (°C)	Conversion (%)	Yield (%)
1	H	H	11	140	69	62
2	H	H	11	140	71	62
3	H	COMe	11	140	100	96
4	H	COMe	12	140	100	97
5	H	CF ₃	11	140	88	86
6	H	Me	12	160	65	62

Table 4

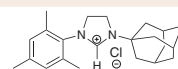


Scheme 19

1-(1-Adamantyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium chloride

NEW

$C_{22}H_{31}ClN_2$
 FW: 358.95

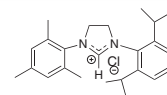


665029-100MG	100 mg	¥8,000
665029-500MG	500 mg	¥28,400

1-(2,6-Diisopropylphenyl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium chloride

NEW

$C_{24}H_{33}ClN_2$
 FW: 384.98



665045-100MG	100 mg	¥5,000
665045-500MG	500 mg	¥15,000



バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com

Hydrogenation Catalysts and Ligands

イリジウムおよびルテニウム ジアミン-ジホスフィン錯体

Sigma-Aldrichは、Kanata Chemical Technologies社との共同開発により、水素化反応のための新しい触媒を提供いたします。ここで紹介するIr及びRu錯体は、立体的に混み合ったかつ電子的に不活性なケトン、イミンに対して水素化反応の高い活性を持ち、共役系において非常に強い化学選択性を持っています (**Scheme 20**)。²⁸ 特に、Ru錯体は、1から11 atmの水素加圧下、室温で12時間以内に、数グラムレベルの様々なケトンの水素化反応を触媒することが示されています。水素加圧下での水素移動反応にはアミン部位が必要です。そのため、この反応は補助配位子による外圏反応として考えられる最適な例といえます。

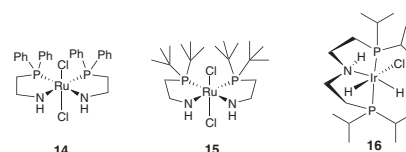
ルテニウム触媒 **14** と **15** は空気中で安定であり、穏やかな条件下でのケトンの水素化反応に対して高い活性を示します。重要なのは、水素化反応の条件下、これらのRu(II)触媒はC=O結合とC=C結合のうちC=O結合のみを選択的に還元し、C=C結合を次の変換反応に利用できる点です (**Scheme 21**)。イリジウム(III)触媒も同様に空気中で安定であり、穏やかな条件下におけるケトンへの水素移動反応に対し強い活性を示します (**Scheme 22**)。Ru、Ir触媒を用いた水素化反応では、通常の実験室的条件で数グラム単位での反応が可能です。

DuPhosおよびBPEホスホラン配位子

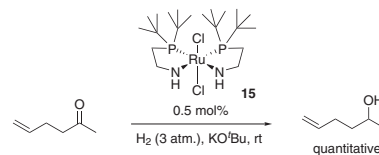
不斉水素化反応は、安定した反応により容易にスケールアップできること、副生成物の生成が少ないことから、単一エナンチオマーの工業的な合成法としては理想的です。配位子の電子的もしくは立体的性質を変化させることにより、触媒反応の効率が変わります。Burkらは、DuPhosもしくはBPEと呼ばれる、ホスホラン類の非常に効果的なキラルな配位子の開発に成功しました。これらの配位子は2,5位に置換基を持ち、金属原子の周辺の立体的環境を系統的にバリエーションを持たせることが可能です。²⁹

Sigma-Aldrichは、Kanata Chemical Technology社と共同開発したMe-DuPhos、Me-BPEホスホラン配位子を提供しています。これらの配位子はカチオン性のロジウム錯体と結合し、不斉水素化反応のための強力な触媒を生成します (**Scheme 23**)。³⁰

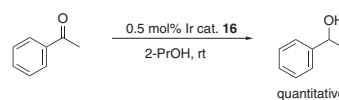
スケールアップした場合にも、これらの安定した触媒の能力の高さは、数多くのエナミド、ケトンの還元反応における効率(基質-触媒比(S/C):最大50,000)や、高い活性(TOF>5,000h⁻¹)として示されています。最適化された条件下では、(R,R)-Me-BPE-RhはN-アセチル α -アリールエナミドを95% ee以上の収率で還元し、有用な α -アリールエチルアミンを生成します (**Scheme 24**)。³¹ また、Me-DuPhos-Rhはプロキラルなエナミドの不斉還元においても同様に効率的であることもここに挙げておくべきでしょう。これらのホスホラン配位子の一般的な用途は **Scheme 25** に示されるような数多くのキラルな化合物の合成にあります。Sigma-Aldrichは、複雑な有機化合物を合成するための重要な出発物質となるビルディングブロックを数多くを提供していますが、DuPhos/BPE製品群が加わることで触媒関連試薬はより充実し、皆様の研究の一助となるものと考えます。



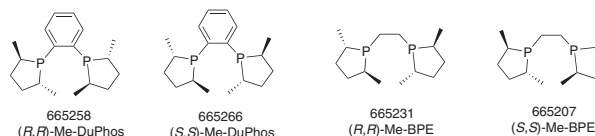
Scheme 20



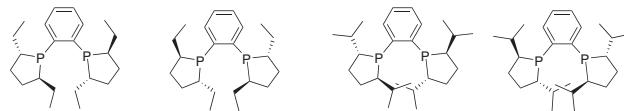
Scheme 21



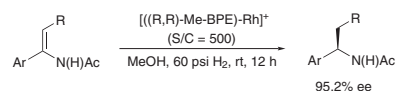
Scheme 22



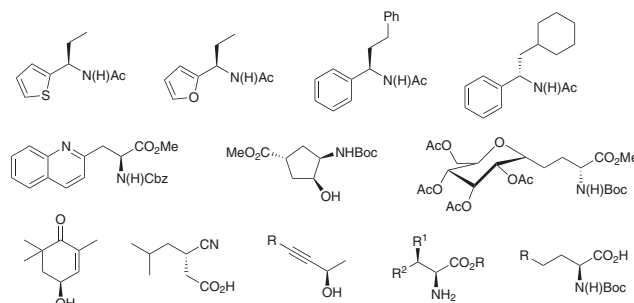
Coming soon from Sigma-Aldrich:



Scheme 23



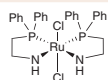
Scheme 24



Scheme 25

Dichlorobis(2-(diphenylphosphino)ethylamine)-ruthenium(II) NEW

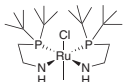
$C_{28}H_{30}Cl_2N_2P_2Ru$
FW: 630.49
[506417-41-0]



664979-250MG	250 mg	¥14,000
664979-1G	1 g	¥45,000

Dichlorobis[2-(di-tert-butylphosphino)ethylamine]-ruthenium(II) NEW

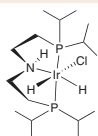
$C_{20}H_{46}Cl_2N_2P_2Ru$
FW: 550.53



664987-250MG	250 mg	¥16,400
664987-1G	1 g	¥55,000

Chlorodihydrido[bis(2-diisopropylphosphino)-ethylamine]iridium(III) NEW

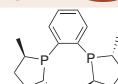
$C_{16}H_{39}ClIrNP_2$
FW: 535.10



664995-250MG	250 mg	¥19,000
664995-1G	1 g	¥64,000

(-)-1,2-Bis((2R,5R)-2,5-dimethylphospholano)benzene NEW

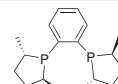
$C_{18}H_{28}P_2$
FW: 332.40
[147253-67-6]



665258-100MG	100 mg	¥8,000
665258-500MG	500 mg	¥38,000
665258-2G	2 g	¥144,000

(+)-1,2-Bis((2S,5S)-2,5-dimethylphospholano)benzene NEW

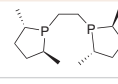
$C_{18}H_{28}P_2$
FW: 332.40
[136735-95-0]



665266-100MG	100 mg	¥8,000
665266-500MG	500 mg	¥38,000
665266-2G	2 g	¥144,000

(+)-1,2-Bis((2R,5R)-2,5-dimethylphospholano)ethane NEW

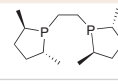
$C_{14}H_{28}P_2$
FW: 258.32
[129648-07-3]



665231-100MG	100 mg	¥8,800
665231-500MG	500 mg	¥39,800
665231-2G	2 g	¥147,000

(-)-1,2-Bis((2S,5S)-2,5-dimethylphospholano)ethane NEW

$C_{14}H_{28}P_2$
FW: 258.32
[136779-26-5]



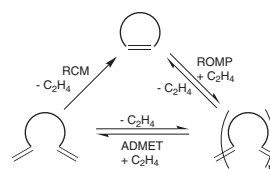
665207-100MG	100 mg	¥8,800
665207-500MG	500 mg	¥39,800
665207-2G	2 g	¥147,000

2005 Nobel Prize Award Winning Metathesis Catalyst Technology

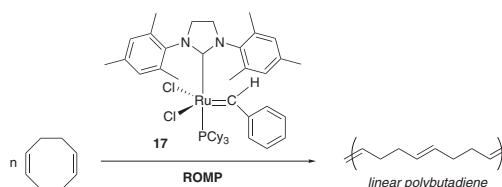
シグマアルドリッチは、2005年のノーベル化学賞を受賞したRobert Grubbs、Richard Schrock、Yves Chauvinの3氏の業績に敬意を表します。先端の科学者たちが合成有機化学において結合の新しい切断法を発見する一方で、この間メタセシス触媒の技術は、創薬、香料、ポリマーの分野の発展に貢献してきました。Materia Inc.とのパートナーシップを通じて、Grubbsのメタセシス触媒を試験研究用試薬として提供してきたことを喜ばしく思います。

オレフィンメタセシスは、オレフィン結合の組み換えによってC-C結合を形成する効率的で有用な反応です。³² 基質と活性を持つ触媒の間の反応は、メタラシクロブタン中間体の可逆的な生成を通じて進行します。オレフィンメタセシスは、カリフォルニア工科大学のGrubbsのグループが見出したRuベースの触媒により飛躍的に発展しました。Grubbsの第一世代触媒である $Cl_2(PCy_3)_2Ru=CHPh$ が空気中で安定かつ、湿気にも強く、基質の官能基に影響を与えないことから³³、メタセシスが有機合成の手法として普及しました。このRu触媒の有用性は、Scheme 26に示すような開環メタセシス重合(ROMP)、閉環メタセシス(RCM)、非環状ジエンメタセシス(ADMET)といった鍵となるメタセシス反応の組み合わせに利用できることであり、これらの変換反応により、創薬研究開発に重要な新規化合物や、高機能材料が合成されています。

最近、Grubbsらは1,5-シクロオクタジエン(COD)のROMPについて検討し、1,4-レジオイソメリック骨格のみを持つ直鎖のポリブタジエンが生成することを見いだしました(Scheme 27)。³⁴ このROMP反応は、40°C条件下、モノマーを含む塩化メチレンの溶液に第二



Scheme 26



Scheme 27

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com

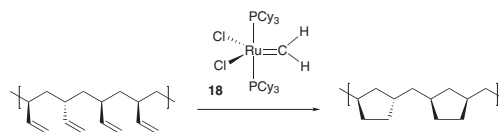
世代の触媒**17**を加えることで容易に進行します。市販の関連する1,5,9-*trans-cis-trans*-シクロドデカトリエン(CDT)モノマーも、ROMPにより1,4-ポリブタジエンを生成します。

Grubbsらは、Ruアルキリデン触媒**18**をもちいて、1,2-ポリジエンにおいて近傍のビニル基が選択的で定量的な閉環メタセシス(RCM)によりポリシクロオレフィンを生成する反応(Scheme 28)³⁵についても検討しています。特に、アタクチックな1,2-ポリブタジエンは、97%以上の収率で α,ω -ジエンの環化を起こしました。さらに、ポリシクロオレフィンの不飽和結合骨格を水素化し、アタクチックなポリ(メチレン-1,3-シクロペンタン)を得ました。その構造はNMR解析により確認されています。このメチレンベースのルテニウム触媒は、第一世代触媒である(PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPhが関与するメタセシス反応のプロセスにおいても、別のターミナルオレフィンを生ずる変換を経由して反応の活性を担う中心となっているだろうと予想されます。

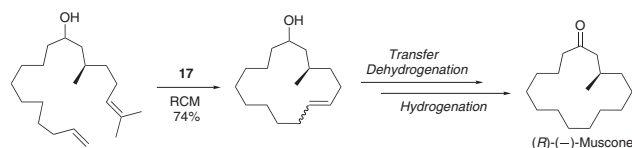
メタセシス触媒(IMes)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh(**17**)を用いれば、メタセシス-水素化のone-potタンデム反応を行うことが可能です。³⁶ RCM反応の完了をNMRにより確認した後、水素により加圧し、70°Cに保つというone-pot反応により、Grubbsらの研究チームは、良好な収率で(トータルで56%)かつ迅速に(R)-(-)-Musconeを得ました(Scheme 29)。この方法は、ビニルケトンとアリールオレフィンのクロスメタセシスの後、位置選択的な水素化をおこなう際にも応用できます。

ビスビニルケトンとシクロオレフィンにRCMを連続的に実施した環拡大反応が行なわれています。この新規な反応プロセスではGrubbsの第二世代触媒**17**が用いられており、この経路はさまざまな大きさの環状化合物の合成に対して基質汎用性の高い良い反応経路となります(Scheme 30)。興味深いことに、同じメタセシス触媒が、ある条件下では α,β -不飽和カルボニル化合物と反応し、活性なエノン型カルベン触媒となります。³⁸ Grubbsらはこの手法によるエノン型カルベンの生成と効率的なクロスメタセシス反応について報告しています(Scheme 31)。また、シクロヘキサンの開環が非常に広範な不飽和ケトンのクロスメタセシスに利用されています。反応時に生じるエノン型カルベン錯体は、電子不足な基により安定化され、効率よくgem-二置換オレフィンのクロスカップリングや、標準的なROMPの条件ではこれまで不可能だったシクロヘキサンのROMPを触媒します。

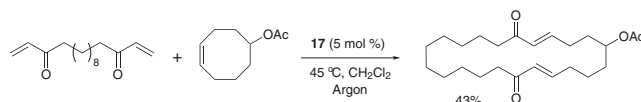
ルテニウム触媒によるオレフィンメタセシスは、数多くの医薬中間体もしくは天然物化合物を実現する合成法として今や不可欠の反応となりました。おそらく最も革新的なのは、Grubbsの触媒による閉環メタセシスにより、単純な非環状前駆体から複雑な環状構造物質の合成が可能になったという点です。Amos Smith IIIらは、新規のポリケタイドであり、強力なエンドセリンアンタゴニスト活性を持つ⁴⁰と期待されている(-)-ケンドマイシンの全合成を成功させましたが、³⁹この際、大環状化合物の合成にRCMを用いています(Scheme 32)。アルコール**19**に第二世代Grubbs触媒**17**を作用させると、大環状化合物(+)-**20**が単一のアイソマーとして得られ⁴¹、そのC(13,14)オレフィンの構造はX線解析により、Z型であることがはっきりと確認されています。立体障害の大きなオレフィンのRCMによる16員環閉環反応の最初の報告となりました。



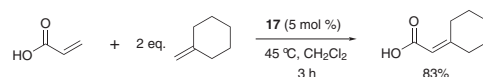
Scheme 28



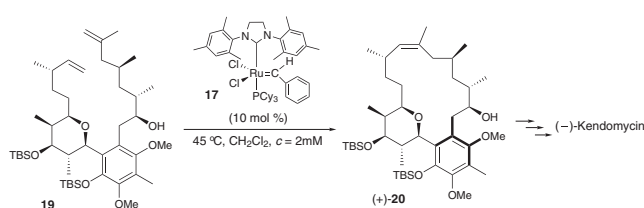
Scheme 29



Scheme 30



Scheme 31



Scheme 32

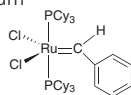
Grubbs Catalyst, 1st Generation

Benzylidene-bis(tricyclohexylphosphine)dichlororuthenium

C₄₃H₇₂Cl₂P₂Ru

FW: 822.96

[172222-30-9]



579726-1G	1 g	¥15,200
579726-5G	5 g	¥54,600

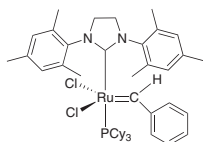
Grubbs Catalyst, 2nd Generation

(1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolindinylidene)dichloro-(phenylmethylene)(tricyclohexylphosphine)ruthenium

C₄₆H₆₅Cl₂N₂PRu

FW: 848.97

[246047-72-3]



569747-100MG	100 mg	¥10,500
569747-500MG	500 mg	¥32,500
569747-2G	2 g	¥93,000

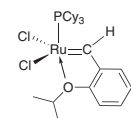
Hoveyda-Grubbs Catalyst 1st Generation

Dichloro(o-isopropoxyphenylmethylene)(tricyclohexylphosphine)ruthenium(II)

C₂₈H₄₅Cl₂OPRu

FW: 600.61

[203714-71-0]



577944-100MG	100 mg	¥8,400
577944-500MG	500 mg	¥32,900
577944-2G	2 g	¥105,200

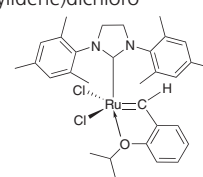
Hoveyda-Grubbs Catalyst 2nd Generation

(1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolindinylidene)dichloro-(o-isopropoxyphenylmethylene)ruthenium

C₃₁H₃₈Cl₂N₂ORu

FW: 626.62

[301224-40-8]

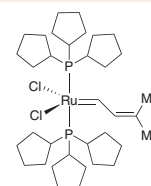


569755-100MG	100 mg	¥12,400
569755-500MG	500 mg	¥45,900
569755-2G	2 g	¥159,000

Dichloro(3-methyl-2-butenylidene)bis(tricyclopentylphosphine)ruthenium(II)C₃₅H₆₂Cl₂P₂Ru

FW: 716.79

[220883-08-9]

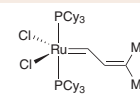


578703-1G	1 g	¥14,300
578703-5G	5 g	¥61,000

Dichloro(3-methyl-2-butenylidene)bis(tricyclohexylphosphine)ruthenium(II)C₄₁H₇₄Cl₂P₂Ru

FW: 800.95

[194659-03-5]



578681-1G	1 g	¥14,300
578681-5G	5 g	¥61,000

References

- Rouschias, G. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 531-566.
- (a) Toste, F. D. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6076. (b) Toste, F. D. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15760. (c) Toste, F. D. et al. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1325. (d) Toste, F. D. et al. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2501.
- Toste, F. D. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4510.
- Toste, F. D. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12462 and references therein.
- (a) Wall, M. E. et al. *J. Nat. Prod.* **1996**, *59*, 190. (b) Pettus, T. R. R. *Synlett* **2003**, 2234.
- Holman, T. R. et al. *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4060.
- Kozlowski, M. C. et al. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5500.
- Kozlowski, M. C. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *68*, 6856.
- (a) Kobayashi, E. et al. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **1987**, *52*, 1-71. (b) Tasler, S. et al. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **2001**, *82*, 1-249.
- Lown, J. W. *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 99.
- Kozlowski, M. C. et al. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1137.
- Reference 7 *vide supra*: footnote references 9c and 9d contained therein.
- (a) Katsuki, T. et al. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 17015. (b) Vega, M. et al. *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 699. (c) Saa, J. M. et al. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2589.
- (a) Coates, G. W. et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *41*, 2781. (b) Alper, H. et al. *J. Org. Chem.* **2001**, *166*, 5424 and references therein.
- Coates, G. W. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11426 and references therein.
- Jia, L., Xu, H. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1575.
- (a) Preston, P. N. et al. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8695. (b) Preston, P. N. et al. *Organometallics*, **2005**, *24*, 1119.
- Beller, M. et al. *J. Mol. Catal. A* **1997**, *116*, 259.
- (a) Geissler, H. Clariant Corporation. US Patent 6653502, 2003; *Chem. Abstr.* **2003**, *136*, 385941. (b) Ziolkowski, J. et al. *J. Mol. Catal. A* **2000**, *154*, 93. (c) Gardano, A. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *121*, C55.
- Manufactured by Aldrich under exclusive license from Heriot-Watt University, PCT/GB2005/002738 patent pending.
- These products are sold in collaboration with Umicore. U.S. Patent No. 6,316,380, WO 2004014550, and foreign equivalents apply. For questions please contact ALDRICH or UMICORE.
- Nolan, S. P. et al. *Organometallics* **2002**, *21*, 5470.
- Nolan, S. P. et al. *Org. Lett.* **2002**, 4053.
- Beller, M. et al. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 674.
- Nolan, S. P. et al. *J. Organometallic. Chem.* **2004**, 3722.
- Beller, M. et al. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3031.
- Ru and Ir catalysts featured above are sold in agreement with Kanata Chemical Technologies for the research market only.
- Abdur-Rashid, K. et al. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 571.
- Burk, M. J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 363.
- Sold in collaboration with Kanata Chemical Technologies Inc. for research purposes only. These phospholane compounds were made and sold under license from E.I. du Pont de Nemours and Company, which license does not include the right to use the Compounds in producing products for sale in the pharmaceutical field.
- Burk, M. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5142.
- (a) Grubbs, R. H. et al. *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446. (b) Blechert, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *109*, 2124. (c) Grubbs, R. H. et al. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413. (d) Blechert, S. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1393. (e) Furstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3013.
- Zuercher, W. J. et al. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4291.
- Grubbs, R. H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8424.
- Grubbs, R. H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 229.
- Grubbs, R. H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11312.
- Grubbs, R. H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3224.
- Grubbs, R. H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10417.
- Smith, A. B. III et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6948.
- Ishimaru, T. et al. 1996; *Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 6553; *Chem. Abstr.* **1996**, *125*, 326518.
- (a) Grubbs, R. H. et al. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18. (b) Grubbs, R. H. et al. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7155.

バルク供給/スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com

NEW SOLVIAS® CHIRAL PHOSPHINE LIGANDS

The Ultimate Toolkit for Asymmetric Catalysis



- 80 air-stable, non-hygroscopic ligands and catalysts
- Modular and tunable ligand design
- Industrially proven applications
- CD-ROM including CoA's and MSDS for each product

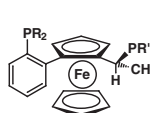
All in one convenient kit!

Solvias社のChiral Ligands Kit は、

40種の配位子・触媒について、それぞれの両異性体を揃え、あわせて80種(各100mg)を含む不斉触媒のスクリーニングキットです。



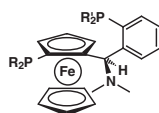
Josiphos



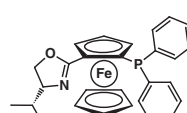
Walphos



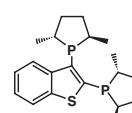
Mandyphos



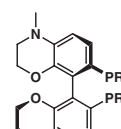
Taniaphos



Naud



Butiphane



Solphos

【キット内容】・触媒・配位子80種(各100mg) ・ CD-ROM(各試薬の分析表とMSDSを収載)

※80種の触媒・配位子は、100mg, 500mg, 1g, 5g 容量で個別販売もしていますので、追加購入が可能です。

Solvias® Chiral Ligands Kit

12000-1KT

1 Kit

¥425,000

For detailed information about the ligand kit and individual components, please visit sigma-aldrich.com/solviasligands.

More Innovative Products from Sigma-Aldrich

Sigma-Aldrich is pleased to offer the following building blocks and reagents for chemical synthesis, expanding your world of research possibilities.

***N,N*-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]dibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphin-6-amine, 99%**

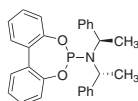
NEW

(*R,R*)-*N*-(5,7-Diox-6-phosphadibenzo[*a,c*]cyclohepten-6-yl)bis(1-phenylethyl)amine

$C_{28}H_{26}NO_2P$

FW: 439.49

[500103-26-4]



04907-100MG-F	100 mg	¥21,900
04907-500MG-F	500 mg	¥86,600

***N,N*-Bis-[(*S*)-1-phenylethyl]dibenzo[*d,f*][1,3,2]dioxaphosphin-6-amine**

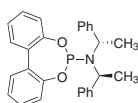
NEW

(*S,S*)-*N*-(5,7-Diox-6-phosphadibenzo[*a,c*]cyclohepten-6-yl)bis(1-phenylethyl)amine

$C_{28}H_{26}NO_2P$

FW: 439.49

[376355-58-7]



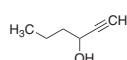
07033-100MG-F	100 mg	¥21,900
07033-500MG-F	500 mg	¥86,600

1-Hexyn-3-ol, tech. 90%

$C_6H_{10}O$

FW: 98.14

[105-31-7]



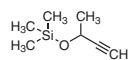
537764-5G	5 g	¥6,500
537764-25G	25 g	¥21,500

3-(Trimethylsilyloxy)-1-butyne, 97%

$C_7H_{14}OSi$

FW: 142.27

[17869-76-0]

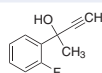


632031-5G	5 g	¥6,100
632031-25G	25 g	¥21,500

2-(2-Fluorophenyl)-3-butyn-2-ol, 96%

$C_{10}H_9FO$

FW: 164.18

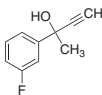


648949-1G	1 g	¥13,500
-----------	-----	---------

2-(3-Fluorophenyl)-3-butyn-2-ol, 90%

$C_{10}H_9FO$

FW: 164.18

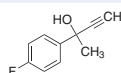


648930-1G	1 g	¥16,500
-----------	-----	---------

2-(4-Fluorophenyl)-3-butyn-2-ol, 90%

$C_{10}H_9FO$

FW: 164.18



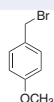
648922-1G	1 g	¥13,500
-----------	-----	---------

4-Methoxybenzyl bromide

C_8H_9BrO

FW: 201.06

[2746-25-0]



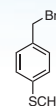
561282-5G	5 g	¥5,700
-----------	-----	--------

4-(Methylthio)benzyl bromide

C_8H_9BrS

FW: 217.13

[38185-19-2]



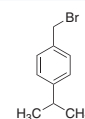
634816-1G	1 g	¥3,800
634816-5G	5 g	¥13,000

4-Isopropyl benzyl bromide

$C_{10}H_{13}Br$

FW: 213.11

[73789-86-3]



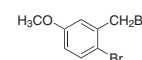
563285-1G	1 g	¥1,400
563285-5G	5 g	¥4,400

2-Bromo-5-methoxybenzyl bromide

$C_8H_8Br_2O$

FW: 279.96

[19614-12-1]



553387-25G	25 g	¥23,200
------------	------	---------

2-Iodobenzyl bromide

C_7H_6BrI

FW: 296.93

[40400-13-3]



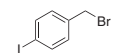
634603-1G	1 g	¥3,000
634603-5G	5 g	¥9,600

4-Iodobenzyl bromide

C_7H_6BrI

FW: 296.93

[16004-15-2]



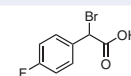
515604-1G	1 g	¥4,100
515604-5G	5 g	¥13,400

α -Bromo-4-fluorophenylacetic acid

$C_8H_6BrFO_2$

FW: 233.03

[29270-33-5]



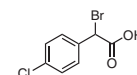
638668-5G	5 g	¥18,600
638668-25G	25 g	¥68,100

α -Bromo-4-chlorophenylacetic acid

$C_8H_6BrClO_2$

FW: 249.49

[3381-73-5]



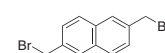
638676-5G	5 g	¥19,600
638676-25G	25 g	¥68,100

2,6-Bis(bromomethyl)naphthalene

$C_{12}H_{10}Br_2$

FW: 314.02

[4542-77-2]



649546-1G	1 g	¥25,000
649546-5G	5 g	¥83,500

Sigma-Aldrich 新サーチエンジンのご紹介

(<http://www.sigmaaldrich.com/>)

さまざまな Key Word や...

Substructure を選んで
構造式から

必要な試薬をお探しいただけます

MSDS, ロット試験成績表, NMR/IRスペクトル, 国内在庫状況, 価格を公開!

製品番号	JPY	在庫状況	数量	アクション
540099-50	30,400	12/08/2005 details		
540099-250	84,700	24/08/2005 details		

ぜひご利用下さい!

ご不明な点はテクニカルサポートまでどうぞ!



SIGMA-ALDRICH

シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL:03-5796-7330 FAX:03-5796-7335

E-mail : sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL:03-5796-7320 FAX:03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ