

# アルキン誘導体安定化パラジウムナノ粒子触媒を用いる

## アルキン類の部分水素化反応

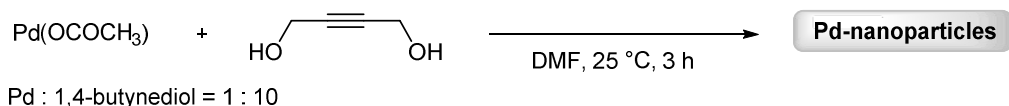
### Semihydrogenation of Alkynes Catalyzed by Alkyne Derivatives-Stabilized Palladium Nano Particles

小野寺 希望<sup>a</sup>、新井 則義<sup>b</sup>、大熊 毅<sup>b,c</sup>

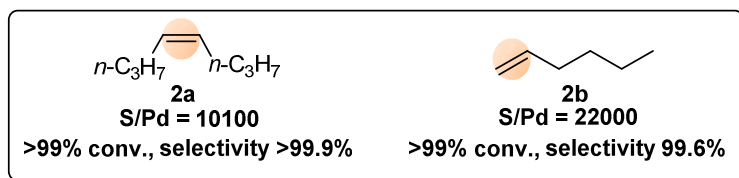
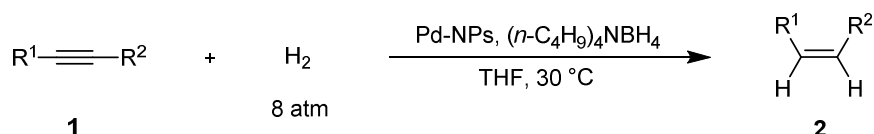
(<sup>a</sup>北大院総化、<sup>b</sup>北大院工、<sup>c</sup>フロンティア化学セ)

アルキンの部分水素化反応によるアルケン合成は、有機合成化学において基礎的かつ有用な手法であり、特に内部アルキンに対する反応は(Z)-アルケンを選択的に得るための優れた方法として知られている。しかし、水素化触媒の多くは、生成するアルケンの過剰水素化や異性化反応をも触媒するという性質を合わせ持っている。これら副反応を抑制する目的で Lindlar 触媒が一般に用いられているが、触媒ロットの違いに起因する再現性確保の問題に加え、基質の反応性によっては量論量の水素が吸収された時点で直ちに反応を停止しなければ、(Z)-アルケンを高選択的に得ることはできないという難点があった。そこで、我々は上記課題を克服することを目指して、1,4-ブチンジオールを金属粒子の凝集を防ぐ安定剤として用いたパラジウムナノ粒子を新たに開発し、アルキン類の高選択的な部分水素化反応について検討した。

本触媒は DMF 中、酢酸パラジウムに 1,4-ブチンジオールを加え、室温で 3 時間攪拌するという簡便な操作で調製できるため、Lindlar 触媒に比較して、触媒製造時の再現性確保に適していると考えられる。また、1,4-ブチンジオールはナノ粒子の安定剤としてだけでなく、酢酸パラジウムを還元する役割も果たしていると推測される。



種々の検討を重ねた結果、水素圧 8 気圧、基質触媒比(S/Pd)10000 以上、触媒に対し 15 から 250 倍モル量のテトラヒドロホウ酸テトラブチルアンモニウムを添加し、THF 中 30 °C という条件下、(Z)-アルケンおよび末端アルケンを高選択的に得ることができた。また、アルカンへの過剰還元や二重結合の移動はほとんど観測されなかった。発表では基質適用範囲についても併せて報告する。



#### 発表者紹介

氏名 小野寺 希望 (おのでのぞみ)  
所属 北海道大学大学院総合化学院  
分子化学コース  
学年 M1  
研究室 有機合成化学研究室 (大熊研究室)

