・ポリシラン担持ニッケル触媒による触媒的水素化反応

(北里大理¹・東大生研²・神奈川産技総研³) ○馬場 大夢¹・砂田 祐輔²³ Catalytic hydrogenation by polysilane-supported nickel catalyst (¹Faculty of Science, Kitasato University, ²Institute of industrial Science, The University of Tokyo, ³Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology) OHiromu Baba,¹ Yusuke Sunada,²,³

Precious metal catalysts, such as platinum-based catalysts, have been widely used in conventional catalytic hydrogenation of unsaturated organic compounds. However, due to the increasing concern in the development of cheap and environmentally benign catalytic reactions, development of novel catalyst system mediated by base metal compounds has recently received considerable attention. We have focused on the development of heterogeneous catalysts consisting of base metals, and have recently developed polysilane-supported heterogeneous cobalt catalyst from the reaction of cobalt carbonyl with poly(hydro)silane. In this study, we synthesized polysilane-supported nickel catalyst and it was found that this catalyst exhibits high activity in the hydrogenation of a series of unsaturated organic compounds.

Keywords: nickel, silicon, organic unsaturated compounds, hydrogenation

従来、不飽和有機化合物の水素化には、白金などに代表される貴金属化合物が触媒として利用されている。しかし、貴金属は希少資源で高価であり、かつしばしば生体や環境に対して毒性を示すことが知られている。そのため近年、貴金属触媒を代替可能なベースメタルから構成される触媒の開発に注目が集まっている。我々は、ベースメタルを活用した固体触媒開発に注目し、最近、連続したヒドロシリル基から構成されるポリ(ヒドロ)シランと $Co_2(CO)_8$ との反応からポリシランを担体とする、コバルトカルボニル担持固体触媒を開発し、アルケンのヒドロシリル化に対し高活性を示すことを見出した¹。今回我々は、ポリヒドロシラン1に対し低原子価ニッケル前駆体である $Ni(cod)_2(cod=1,5-cyclooctadiene)$ を作用させることで、ポリシラン担持ニッケル触媒 2 を合成し、不飽和有機化合物の水素化に高い活性を示すことを見出した。

$$HSiCl_{3} \xrightarrow{1) \text{ Li 4eq}} \underbrace{\frac{1) \text{ Li 4eq}}{\text{THF 0 °C - r.t}}}_{2) \text{ MeOH}} \xrightarrow{\text{Si}} \underbrace{\frac{H}{\text{Si}} \underbrace{\frac{H}{\text{Si}}}_{\text{H}} \underbrace{\frac{H}{\text{Si}}}_{\text{Ni}}}_{\text{Ti}} \underbrace{\frac{Ni(\text{cod})_{2}}{\text{toluene,100 °C}}}_{\text{Si}} \underbrace{\frac{Ni}{\text{Si}} \underbrace{\frac{Ni}{\text{Si}}}_{\text{Ni}} \underbrace{\frac{Ni}{\text{Si}}}_{\text{Ni}}}_{\text{Ni}} \underbrace{\frac{Ni}{\text{Si}} \underbrace{\frac{Ni}{\text{Si}}}_{\text{Ni}} \underbrace{\frac{Ni}{\text{Si}}}_{\text{Ni}}}_{\text{Ni}}}_{\text{1, Polyhydrosilane}}$$

$$1, \text{ Polyhydrosilane}$$

$$2, \text{ Ni@polysilane}$$

1) Ito, T.; Sunada, Y. Org. Process Res. Dev., 2023,27, 1203-1209.