パラジウム活性炭素-エチレンジアミン複合体[Pd/C(en)]

大野 桂二*
佐藤 睦

Palladium-Activated Carbon Ethylenediamine Complexes

Keiji Oono* and Mutsumi Sato

表題化合物は接触還元用不均一系触媒であるパラジウム活性炭素(Pd/C)のパラジウムと窒素性塩基であるエチレンジアミンが、約1:1の割合で複合化したパラジウム触媒である。これは中性条件下、様々な還元性官能基を選択的に水素化や加水素分解することができる¹⁾。

1. 製 法

パラジウム活性炭素-エチレンジアミン複合体[Pd/C(en)]は、アルゴン雰囲気下、メタノール中、Pd/Cと大過剰のエチレンジアミンを反応させることにより合成される。現在、世界で和光純薬工業(株)が5%パラジウム含量品を製造、販売している。また、10%含量品も追加販売される(スキーム1)。

Scheme 1 Manufacturing method of Pd/C(en).

2. 性 質

外観：黒色粉末

3. 用 途

一般的にPd/Cは水素ガス等により様々な還元性官能基を水素化または加水素分解することができるため、接触還元反応の不均一触媒として頻繁に使用されている。しかし、Pd/Cは高い触媒活性を有し、ほとんどの官能基を還元してしまうことにより、官能基別の選択性を確立することは困難であった。1998年に岐阜薬科大学の廣田、佐治木らによりパラジウム活性炭素に窒素性塩基であるエチレンジアミンを複合化したPd/C(en)が開発

された。この触媒は官能基選択的接触還元が可能であり、アルコールおよびフェノールの保護基であるO-ベンジル基とO-TBDMS(*t*-ブチルジメチルシリル)基、脂肪族アミンの保護基であるN-Cbz(ベンジルオキシカルボニル)基、およびエポキシ基やベンジルアルコール等の還元を抑制しながらアセチレン、オレフィン、ベンジルエステル、芳香族ハロゲン、アジド基、ニトロ基等の官能基を容易に還元することができる。

例えばPd/CとPd/C(en)を比較すると、Pd/Cは簡単にベンジルエーテルやオレフィンの両方の官能基を還元してしまうが、Pd/C(en)はベンジルエーテルを保持したまま、オレフィンだけを還元することが可能である(スキーム2)。

Scheme 2 Comparison of Pd/C and Pd/C(en).

具体的な反応例として、O-ベンジル基(スキーム3)²⁾、O-TBDMS基(スキーム4)³⁾、N-Cbz基(スキーム5)⁴⁾、の各保護基やエポキシ基(スキーム6)⁵⁾、ベンジル系アルコール(スキーム7)⁶⁾と共存する化合物等が検討されている。

特にアルコールのO-TBDMS基の場合には、10%含量のPd/C(en)を用いることによりO-TBDMS基の還元を抑制しながら、アセチレン、オレフィン、ベンジルエステル、芳香族ハロゲン、アジド基、ニトロ基などの官能基を容易に還元することができる(スキーム6)。

芳香族ケトンやアルデヒドの水素化反応では相応するアルコールが高収率で得られる。このことから、Pd/C(en)はPd/Cと異なりベンジルおよびアリル系アルコールの加水素分解を抑制することができる(スキーム7)。

* 和光純薬工業株式会社

* Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

Scheme 3 Chemoselective reduction in the presence of *O*-benzyl protective group.

Scheme 4 Chemoselective reduction in the presence of *O*-TBDMS group.

Scheme 5 Chemoselective reduction in the presence of aliphatic *N*-Cbz protective group.

Scheme 6 Chemoselective reduction in the presence of epoxy group.

Scheme 7 Partial hydrogenation of aromatic ketone and aldehyde to benzylic and allylic alcohol.

なお、Pd/C(en)の官能基選択性は図1にまとめられている。

Pd/C(en)は通常のPd/Cに見られるような発火性を示さず、試薬瓶中での長期保存(少なくとも5年間以上)

Fig. 1 Comparison of reducible functions by Pd/C and Pd/C(en).

も可能である。本触媒は不均一系触媒であり、ほぼ室温、常圧、中性条件下で接触還元を行うことができ、触媒をろ過してろ液を濃縮するだけで目的物が得られる点に加えて、数回の繰り返し使用ができる。

以上のことから、Pd/C(en)は各種還元性保護基の選択性を向上することができるため、特に天然物の全合成や各種反応の工程数の短縮に寄与でき、また取り扱いも容易なため工業的規模での展開も期待されている。

4. 取り扱い上の注意

目および皮膚への接触を避け、みだりに粉塵を発生させない。特に強酸化剤との接触は避けること。

本品は遮光したガラス容器に入れて、換気のよいなるべく涼しい場所に密閉して保管する。

5. 識別名番号・適法法規・その他

毒・劇物取締法：非該当

船舶安全法(危規則)：腐食性物質

航空法：腐食性物質

国連分類：クラス8(腐食性物質 P.G.3)

国連番号：3259

文 献

- (a) 佐治木弘尚, 薬学雑誌, 120, 1091 (2000); (b) H. Sajiki, K. Hirota, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, 59, 109 (2001)
- H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota, *J. Org. Chem.*, 63, 7990 (1998)
- (a) K. Hattori, H. Sajiki, K. Hirota, *Tetrahedron Lett.*, 41, 5711 (2000); (b) *idem*, *Tetrahedron*, 57, 2109 (2001)
- K. Hattori, H. Sajiki, K. Hirota, *Tetrahedron*, 56, 8433 (2000)
- H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota, *Chem. Eur. J.*, 6, 2200 (2000)
- (a) H. Sajiki, K. Hattori, K. Hirota, *J. Chem Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 4043; (b) K. Hattori, H. Sajiki, K. Hirota, *Tetrahedron*, 57, 4817 (2001)

(2007年1月12日受理)

PROFILE

大野 桂二 和光純薬工業(株)試薬事業部 事業開発本部 試薬研究所 主席研究員
〔経歴〕1985年3月岡山大学大学院理学研究科修士課程修了, 同年4月和光純薬工業(株)入社, 2006年4月現職。〔専門〕有機合成化学。〔連絡先〕e-mail: [REDACTED]

佐藤 睦 和光純薬工業(株)試薬事業部 事業開発本部 試薬研究所 主任
〔経歴〕1997年3月東京薬科大学大学院修士課程修了, 同年4月和光純薬工業(株)入社, 2006年4月現職。〔専門〕有機合成化学, 触媒化学。〔連絡先〕e-mail: [REDACTED]

次号予定

特集号—全合成の最近の話題

巻頭言

何のための研究か?山本 嘉則

総説および総論論文

メリラクトン A の全合成: 遠隔不斉誘導と不斉非対称化井上 将行ら
プレベトキシシン B の全合成門田 功ら
生物活性分子の触媒的不斉合成金井 求ら
(-)-ソルダリンの合成北村 充ら
特異な構造を持つ γ -ラクタム型天然有機化合物の全合成高尾 賢一ら
FR 900482 の全合成徳山 英利ら
医薬品化学に貢献したプロスタノイドの合成研究中井 久郎ら
フグ毒テトロドトキシシンの最初の不斉全合成西川 俊夫ら
プレローレアチンとローレンシンの全合成およびシガトキシシンの中員環状エーテル部の合成藤原 憲秀
全合成研究を通しての天然物の立体化学の訂正 - Fudecalone と Kaitocephalin の合成渡邊 秀典ら

十字路

タミフル金井 求
辻-Trost 反応北村 充
Corey ラクトン中井 久郎
Overman 転位反応西川 俊夫

新しい合成ほか