平面状構造を有するシリレン架橋 Pd クラスターによる触媒的水素化反応

Catalytic hydrogenation mediated by planer palladium clusters supported by silylene ligands

(1 東大院工・2 東大生産研・3JST さきがけ)○宮内梨菜子¹・柳沢千夏子¹・砂田祐輔^{1,2,3}(1Department of applied chemistry, School of engineering The University of Tokyo, 2Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 3JST-PRESTO) Rinako Miyauchi¹, Chikako Yanagisawa¹, Yusuke Sunada^{1,2,3}

In our laboratory, we have developed the synthesis of a series of transition metal clusters supported by organosilicon ligands. We found that a planer cluster consisting of four palladium atoms, synthesized from the reaction of $\text{Si}_4(\text{C}_5\text{H}_9)_8$, and $\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2$ (Scheme 1), showed high catalytic activity as homogeneous catalysts in hydrogenation of alkenes¹⁾. In this study, we wish to report the further details on palladium cluster catalyzed hydrogenation reactions, and application of them as heterogeneous catalysts in hydrogenation by immobilizing on carbon. This cluster **1** on carbon shows high versatilities to multisubstituted alkenes and alkenes having functional groups.

Keywords : Palladium; Cluster; Catalyst; Hydrogenation; Silylene ligand

当研究室では、有機ケイ素化合物を架橋配位子とする金属クラスターの開発を行っている。これまでには、 $\text{Si}_4(\text{C}_5\text{H}_9)_8$ と $\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2$ との反応から、平面状パラジウム 4 核クラスター $\text{Pd}_4(\text{SiR}_2)_3(\text{CN}^t\text{Bu})_4$ (**1**)¹⁾ を合成した。クラスター **1** は、均一系触媒としてアルケンの水素化反応に対して高活性を示すことを見出してきた。本研究では、さらなる水素化活性の詳細について検討すべく、クラスター **1** を不均一系触媒に展開する試みとして、活性炭上への担持を行い、触媒機能の検討を行った。cyclooctatrasilane と $\text{Pd}(\text{CN}^t\text{Bu})_2$ をトルエン中で室温にて反応させることで得たクラスター **1** を、活性炭とともにジエチルエーテル中で室温にて攪拌し、活性炭担持クラスター **1** を得た (Scheme 1)。得られた活性炭担持クラスター **1** は、一般に水素化が困難な多置換アルケンの水素化も高効率的に触媒することを見出した。

1) C. Yanagisawa, S. Yamazoe, Y. Sunada, *Chem. Cat. Chem.* **2021**, *13*, 169-173.