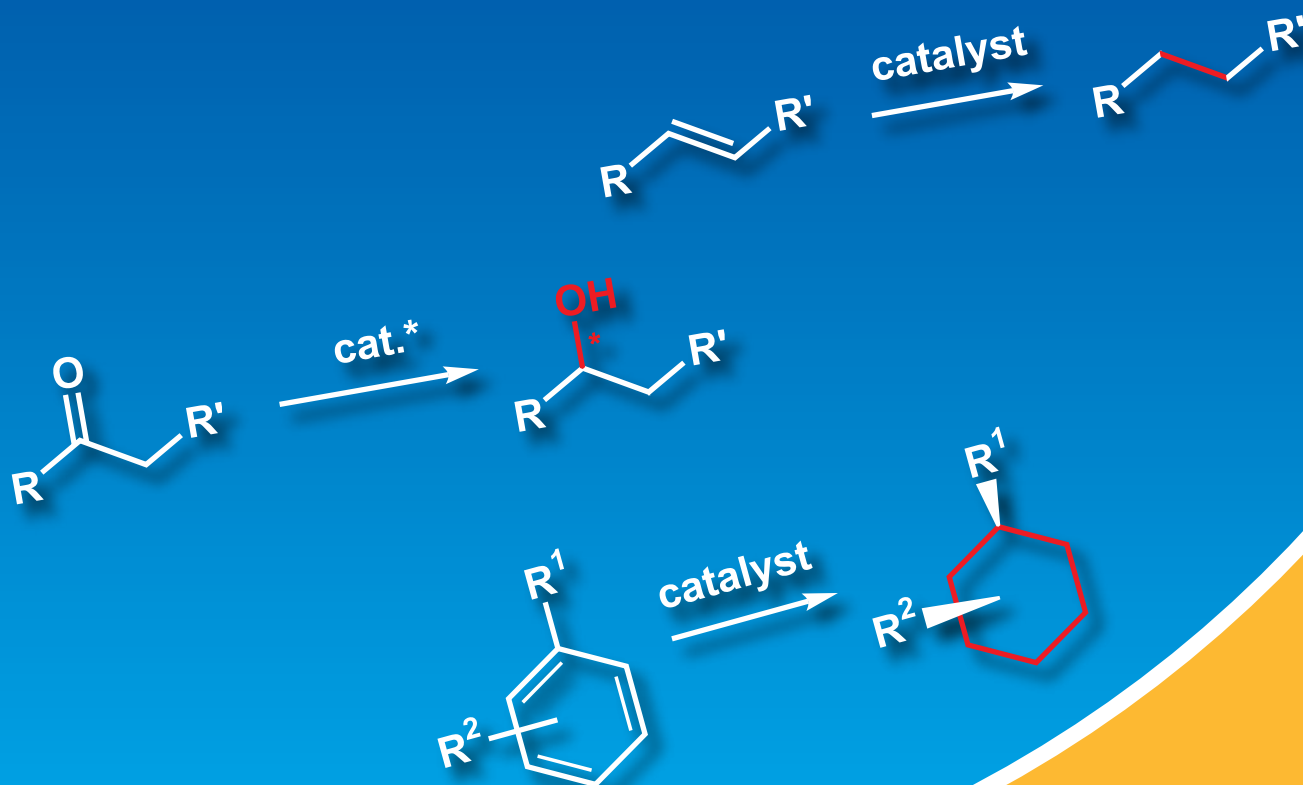


水素化触媒

Hydrogenation Catalysts



水素添加反応触媒

不斉水素化反応触媒

水素化触媒

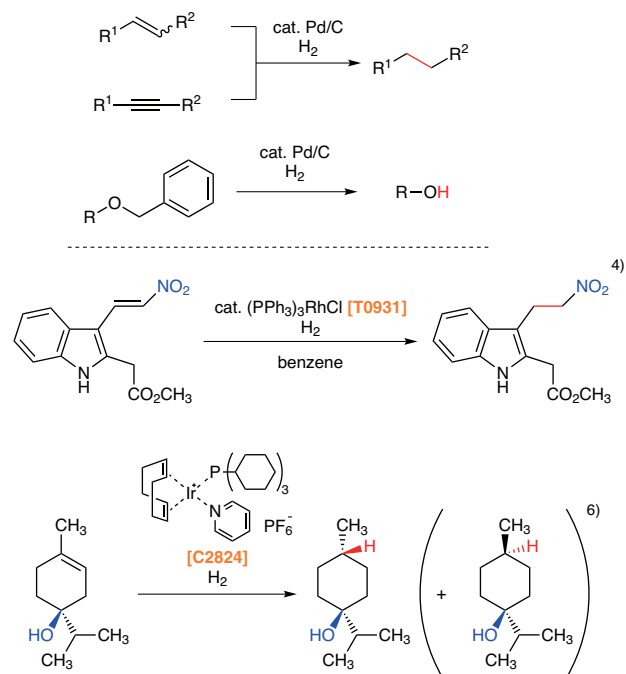
水素化反応は、主に水素ガスを還元剤として多重結合部位に水素原子を付加させる反応を指し、有機合成化学研究から工業用途まで広く用いられている反応です。この反応は主に金属触媒を用いて行われることから、接触還元反応や接触水素化反応とも呼ばれます。また、この反応条件はベンジル基のベンジルオキシカルボニル基の脱保護反応にも用いられます。

水素化反応用の触媒はパラジウム/炭素のような不均一系触媒はもちろん、Wilkinson触媒のような均一系触媒、さらには不斉還元で有用な触媒など、様々な用途に合ったものが知られています。

本パンフレットでは、弊社で取り扱っている、水素化反応に用いられる触媒を収載しています。有機合成研究の一助としてお役立てください。

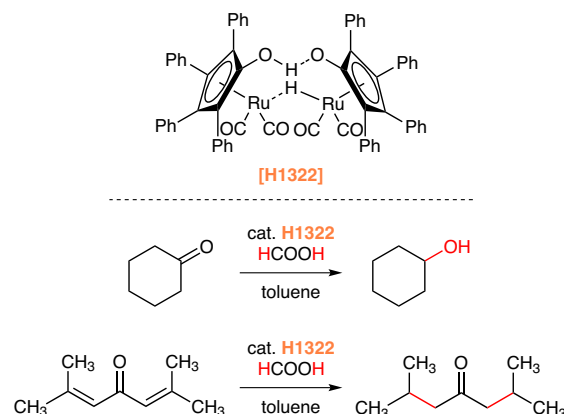
●水素添加反応触媒

接触水素化反応は、炭素-炭素多重結合の水素化やニトロ基の還元、ベンジル基の除去など幅広い用途で用いられています¹⁾。触媒は白金族元素が多く、例えばパラジウム/炭素のような不均一系触媒だけでなく、Wilkinson触媒[T0931]²⁻⁴⁾やCrabtree触媒[C2824]⁵⁾のような均一系触媒などが知られています。いずれの触媒もアルケン、アルキンを選択的に還元でき、さらにCrabtree触媒は配位性官能基が近傍に存在すると、配位効果により立体選択的に水素化できます⁶⁾。



1. Shvo 触媒

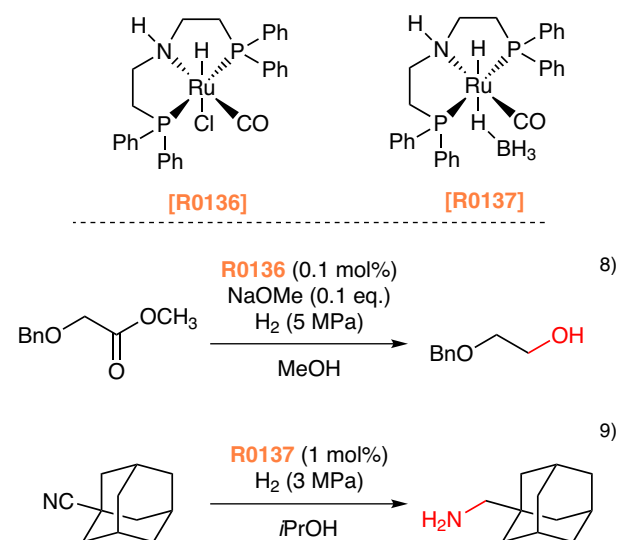
Shvoらは、ルテニウムの二核錯体**[H1322]**がカルボニル基やオレフィン部位の水素化を触媒することを見出しました⁷⁾。この反応ではギ酸が水素源として用いられ、 α,β -不飽和ケトン還元した場合にはオレフィン部位が選択的に還元されます。



2. ルテニウム錯体触媒

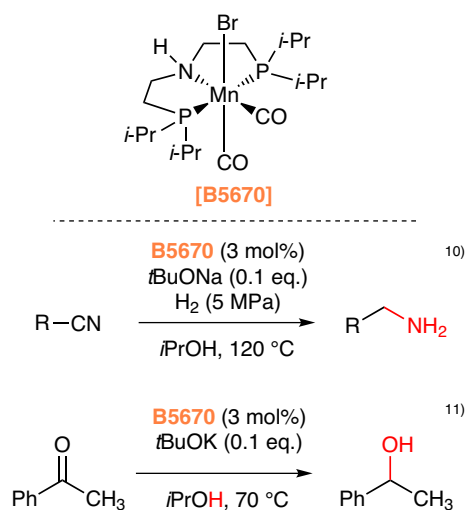
ルテニウム錯体**[R0136]****[R0137]**は、触媒的にエステルをアルコールに変換することができます。この条件では広範囲な溶媒の選択が可能で、無溶媒条件でも水素化が進行します⁸⁾。また、通常の接触還元では除去されるベンジルオキシカルボニル基やベンジル基は保持されます。

また、**R0137**はアルデヒドやアミド、ニトリルも水素化できます⁹⁾。



3. マンガン錯体触媒

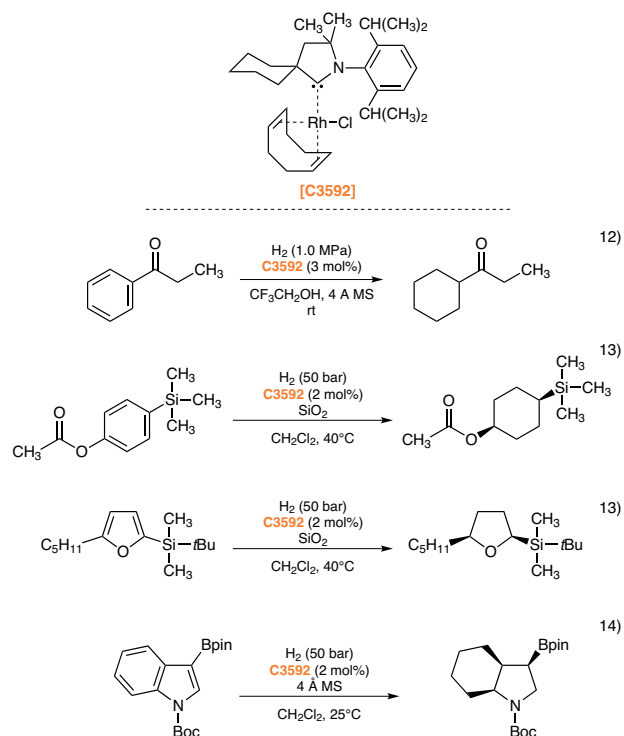
Bellerらは、マンガン錯体[B5670]がニトリルの水素化反応に有用であることを報告しました¹⁰⁾。さらに、この錯体は水素移動を伴うケトンの還元反応を触媒することができます¹¹⁾。



4. 芳香環を立体選択的に還元する

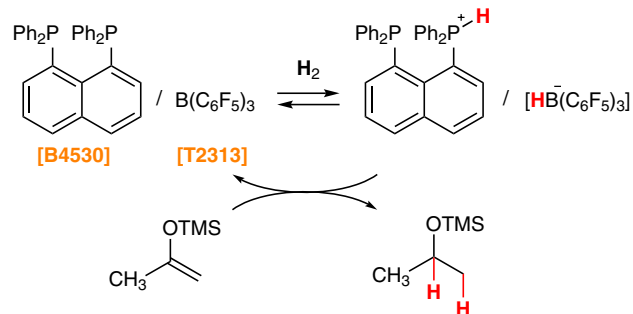
ロジウム錯体触媒

(シクロヘキシル-CAAC)Rh(COD)Cl [C3592]は、強い δ -供与性をもつCAAC配位子を有した錯体で、芳香環のみを選択的かつ立体選択的に水素化します。この錯体は、カルボニル基¹²⁾、ケイ素官能基¹³⁾、およびホウ素官能基¹⁴⁾などを保持したまま、芳香環部位を水素化できます。この反応では、置換基が全て*cis*配向を示す環状化合物が選択的に得られます。



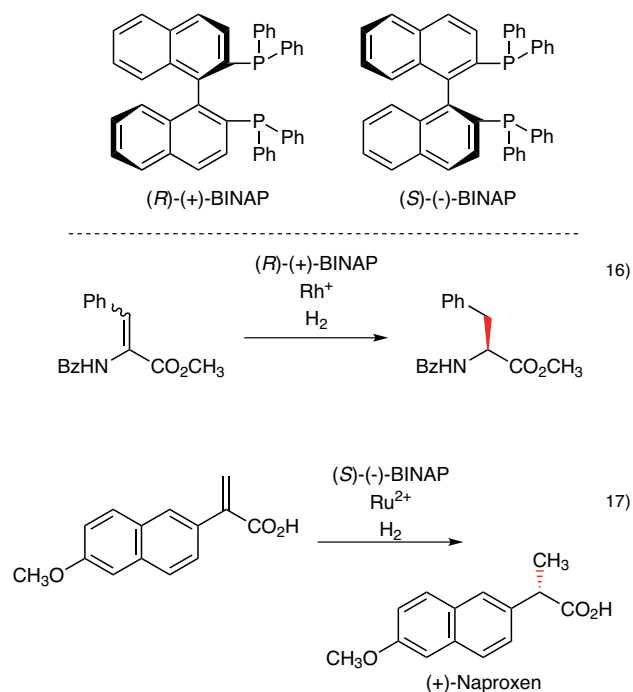
5. 金属フリーで水素化できる有機触媒

1,8-ビス(ジフェニルホスフィノ)ナフタレン[B4530]は2つのジフェニルホスフィノ基により、かさ高いLewis塩基として機能します。また、Lewis酸であるトリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン[T2313]と組み合わせると、立体障害により酸と塩基の性質が打ち消されていない“満たされていないルイスペア”(Frustrated Lewis Pair: FLP)を形成します。Erkerらは、この性質を利用して分子状水素の活性化と、続くシリルエノールエーテルのメタルフリー水素化反応に応用しています¹⁵⁾。

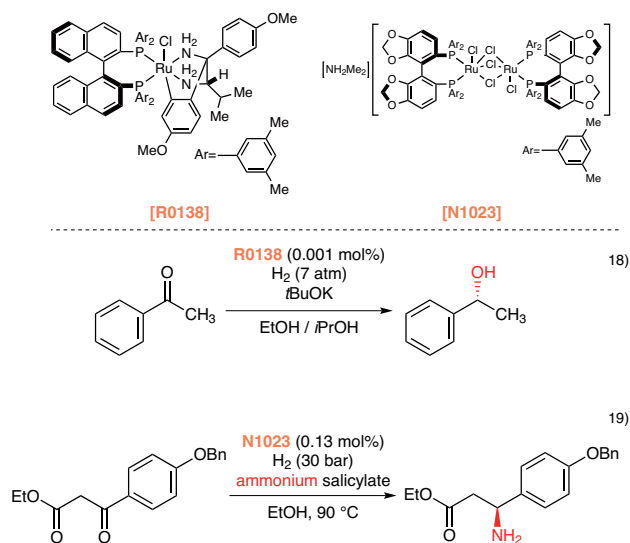


●不斉水素化反応触媒

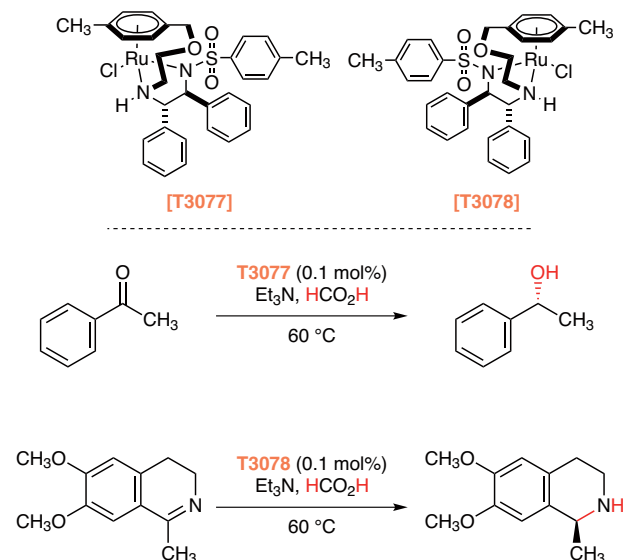
野依らは、キラルな2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(BINAP)配位子をもつ金属錯体を触媒として水素化を行うと、オレフィン部位を高収率および高い不斉収率で還元できることを見出しました^{16,17)}。このような不斉還元は、香料や医薬品の製造にも用いられています。



BINAP構造をもつ触媒は触媒回転数(TON)が高く、100000に達する触媒[R0138]も見られます¹⁸⁾。また、これまで多くのBINAP類縁体が報告されており、ケトンやオレフィンの還元のみならず、不斉アミノ化が可能な触媒[N1023]も開発されました¹⁹⁾。



碓屋らは、キラルなジアミン配位子を有したルテニウム触媒[T3077][T3078]を用いると、ギ酸を水素源として水素化できることを報告しています²⁰⁾。従来の触媒は高圧条件下で反応を行うことが多いのに対し、本触媒を用いると常圧で反応を行えるため、特殊な装置を必要としません。



文献

- review:
 - R. E. Harmon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 21.
 - B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, 17, 319.
 - H.-U. Blaser, Christophe, M. B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 1-2, 103.
- J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* **1965**, 131.
- J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- S. Mahboobi, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 2034.
- R. H. Crabtree, M. W. Davis, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2655.
- R. H. Crabtree, M. W. Davis, *Organometallics* **1983**, 2, 681.
- N. Menashe, E. Salant, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 97.
- W. Kuriyama, T. Matsumoto, O. Ogata, Y. Ino, K. Aoki, S. Tanaka, K. Ishida, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, 16, 166.
- J. Neumann, C. Bornschein, H. Jiao, K. Junge, M. Beller, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 27, 5944.
- S. Elangovan, C. Topf, S. Fischer, H. Jiao, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Ludwig, K. Junge, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 8809.
- M. Perez, S. Elangovan, A. Spannenberg, K. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2017**, 10, 83.
- Y. Wei, B. Rao, X. Cong, X. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9250.
- M. P. Wiesenfeldt, T. Knecht, C. Schleppehorst, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8297.
- M. Wollenburg, D. Mook, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1.
- H. Wang, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Commun.* **2008**, 5966.
- A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932.
- T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3174.
- K. Matsumura, N. Arai, K. Hori, T. Saito, N. Sayo, T. Ohkuma, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10696.
- G. F. Busscher, L. Lefort, J. G. O. Cremers, M. Mottinelli, R. W. Wiertz, B. de Lange, Y. Okamura, Y. Yusa, K. Matsumura, H. Shimizu, J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, *Tetrahedron: Asymm.* **2010**, 21, 1709.
- T. Touge, T. Hakamata, H. Nara, T. Kobayashi, N. Sayo, T. Saito, Y. Kayaki, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14960.

水素添加反応触媒

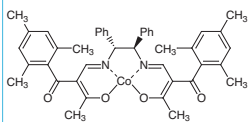
不均一系触媒

水素添加反応触媒		不均一系触媒		P1490	5g 25g	P1491	5g 25g
				Pd	Pd		
				Palladium 5% on Carbon (wetted with ca. 55% Water) CAS RN: 7440-05-3		Palladium 10% on Carbon (wetted with ca. 55% Water) CAS RN: 7440-05-3	
P1785	5g 25g	P1701	10g	P1702	5g 25g	P1703	5g 25g
Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd
Palladium 10% on Carbon (wetted with ca. 55% Water) [Useful catalyst for coupling reaction, etc.] CAS RN: 7440-05-3	Palladium 5% on Barium Carbonate CAS RN: 7440-05-3	Palladium 5% on Barium Sulfate CAS RN: 7440-05-3	Palladium 5% on Calcium Carbonate (poisoned with Lead) CAS RN: 7440-05-3	Palladium on SH Silica Gel (0.1mmol/g)			
P1528	10g 50g	P1720	200mg	S0487	50g	R0075	1g
Pd(OH) ₂	PtO ₂	Ni	Rh	Ru			
Pearlman's Catalyst (contains Pd, PdO) (wetted with ca. 50% Water) CAS RN: 12135-22-7	Platinum(IV) Oxide CAS RN: 1314-15-4	Raney Nickel slurry in Water CAS RN: 7440-02-0	Rhodium 5% on Carbon (wetted with ca. 55% Water) CAS RN: 7440-16-6	Ruthenium 5% on Carbon (wetted with ca. 50% Water) CAS RN: 7440-18-8			
均一系触媒		T0931	1g 5g	C2824	100mg	R0136*	200mg 1g
		Wilkinson Catalyst CAS RN: 14694-95-2	Crabtree's Catalyst CAS RN: 64536-78-3	Ru-MACHO® (contains 5% Toluene at maximum) CAS RN: 1295649-40-9	Ru-MACHO®-BH CAS RN: 1295649-41-0		
B5670	100mg	C3592	100mg 1g	C3194	100mg	H1322	100mg
Bromodicarbonyl[bis[2-(diisopropylphosphino)ethyl]amine]manganese(I) CAS RN: 1919884-90-4	(Cyclohexyl-CAAC)Rh(COD)Cl CAS RN: 1801869-83-9	Chloro(1,5-hexadiene)- rhodium(I) Dimer CAS RN: 32965-49-4	Shvo's Catalyst CAS RN: 104439-77-2				
B4530	1g 5g	T2313	1g 5g	その他			
1,8-Bis(diphenylphosphino)- naphthalene CAS RN: 153725-04-3	Tris(pentafluorophenyl)- borane CAS RN: 1109-15-5						
不斉水素化反応触媒		オレフィンおよび 官能基化ケトン に有効な 不斉水素化触媒		N1015*	200mg 1g	N1016*	200mg 1g
				[(RuCl((R)-binap)) ₂ (μ-Cl) ₃] CAS RN: 199684-47-4	[(RuCl((S)-binap)) ₂ (μ-Cl) ₃] CAS RN: 199541-17-8		
N1017*	200mg 1g	N1018*	200mg 1g	N1019*	200mg 1g	N1020*	200mg 1g
[(RuCl((R)-tolbinap)) ₂ (μ-Cl) ₃] CAS RN: 749935-02-2	[(RuCl((S)-tolbinap)) ₂ (μ-Cl) ₃] CAS RN: 309735-86-2	[(RuCl((R)-xylbinap)) ₂ (μ-Cl) ₃] CAS RN: 944451-08-5	[(RuCl((S)-xylbinap)) ₂ (μ-Cl) ₃] CAS RN: 944451-10-9				

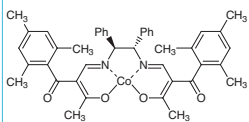
<p>N1021* 200mg 1g</p> <p>[NH₂Me₂] [[RuCl((R)-segphos*)]₂(μ-Cl)₃] CAS RN: 346457-41-8</p>	<p>N1022* 200mg 1g</p> <p>[NH₂Me₂] [[RuCl((S)-segphos*)]₂(μ-Cl)₃] CAS RN: 488809-34-3</p>	<p>N1023* 200mg 1g</p> <p>[NH₂Me₂] [[RuCl((R)-dm-segphos*)]₂(μ-Cl)₃] CAS RN: 935449-46-0</p>	<p>N1024* 200mg 1g</p> <p>[NH₂Me₂] [[RuCl((S)-dm-segphos*)]₂(μ-Cl)₃] CAS RN: 944451-14-3</p>	<p>R0146* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((R)-binap)]Cl CAS RN: 145926-28-9</p>
<p>R0147* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((S)-binap)]Cl CAS RN: 130004-33-0</p>	<p>R0148* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((R)-tolbinap)]Cl CAS RN: 1034001-51-8</p>	<p>R0149* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((S)-tolbinap)]Cl CAS RN: 228120-95-4</p>	<p>R0150* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((R)-xylbinap)]Cl CAS RN: 944451-24-5</p>	<p>R0151* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((S)-xylbinap)]Cl CAS RN: 944451-25-6</p>
<p>R0154* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((R)-segphos*)]Cl CAS RN: 944451-28-9</p>	<p>R0155* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((S)-segphos*)]Cl CAS RN: 944451-29-0</p>	<p>R0156* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((R)-dm-segphos*)]Cl CAS RN: 944451-30-3</p>	<p>R0157* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((S)-dm-segphos*)]Cl CAS RN: 944451-31-4</p>	<p>R0158* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((R)-dtbm-segphos*)]Cl CAS RN: 944451-32-5</p>
<p>R0159* 200mg 1g</p> <p>[RuCl(p-cymene)((S)-dtbm-segphos*)]Cl CAS RN: 944451-33-6</p>	<p>R0166* 200mg 1g</p> <p>Ru(OAc)₂((R)-binap) CAS RN: 325146-81-4</p>	<p>R0167* 200mg 1g</p> <p>Ru(OAc)₂((S)-binap) CAS RN: 261948-85-0</p>	<p>R0168* 200mg 1g</p> <p>Ru(OAc)₂((R)-tolbinap) CAS RN: 116128-29-1</p>	<p>R0169* 200mg 1g</p> <p>Ru(OAc)₂((S)-tolbinap) CAS RN: 106681-15-6</p>
<p>ケトン選択的な 不斉水素化触媒</p>	<p>R0122* 200mg 1g</p> <p>RuCl((S,S)-Fsdpen)(p-cymene) CAS RN: 1026995-72-1</p>	<p>R0123* 200mg 1g</p> <p>RuCl((R,R)-Fsdpen)(p-cymene) CAS RN: 1026995-71-0</p>	<p>R0124* 200mg 1g</p> <p>RuCl((S,S)-Tsdpen)(p-cymene) CAS RN: 192139-90-5</p>	<p>R0125* 200mg 1g</p> <p>RuCl((R,R)-Tsdpen)(p-cymene) CAS RN: 192139-92-7</p>
	<p>R0126* 200mg 1g</p> <p>RuCl((S,S)-Tsdpen)(mesitylene) CAS RN: 174813-81-1</p>	<p>R0127* 200mg 1g</p> <p>RuCl((R,R)-Tsdpen)(mesitylene) CAS RN: 174813-82-2</p>	<p>T3077* 200mg 1g</p> <p>(S,S)-Ts-DENEB® CAS RN: 1384974-37-1</p>	<p>T3078* 200mg 1g</p> <p>(R,R)-Ts-DENEB® CAS RN: 1333981-84-2</p>
<p>R0129* 200mg 1g</p> <p>RuCl₂((R)-dm-segphos*)((R)-daipen) CAS RN: 944450-43-5</p>	<p>R0130* 200mg 1g</p> <p>RuCl₂((S)-dm-segphos*)((S,S)-dpen) CAS RN: 944450-46-8</p>	<p>R0131* 200mg 1g</p> <p>RuCl₂((R)-dm-segphos*)((R,R)-dpen) CAS RN: 944450-45-7</p>	<p>R0132* 200mg 1g</p> <p>RuCl₂((S)-xylbinap)((S)-daipen) CAS RN: 220114-01-2</p>	<p>R0133* 200mg 1g</p> <p>RuCl₂((R)-xylbinap)((R)-daipen) CAS RN: 220114-32-9</p>
<p>R0134* 200mg 1g</p> <p>RuCl₂((S)-xylbinap)((S,S)-dpen) CAS RN: 220114-03-4</p>	<p>R0135* 200mg 1g</p> <p>RuCl₂((R)-xylbinap)((R,R)-dpen) CAS RN: 220114-38-5</p>	<p>R0138* 200mg 1g</p> <p>(S)-RUCY®-XylBINAP CAS RN: 1312713-89-5</p>	<p>R0139* 200mg 1g</p> <p>(R)-RUCY®-XylBINAP CAS RN: 1384974-38-2</p>	

その他

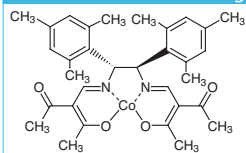
B1844 100mg

(R)-MPAC
CAS RN: 212250-92-5

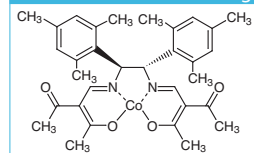
B1845 100mg

(S)-MPAC
CAS RN: 171200-71-8

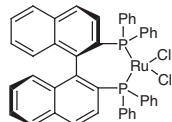
B2314 100mg

(R)-AMAC
CAS RN: 361346-80-7

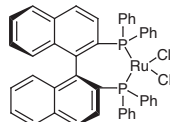
B2315 100mg

(S)-AMAC
CAS RN: 259259-80-8

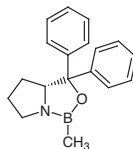
B3067 250mg

((R)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl)ruthenium(II) Dichloride
CAS RN: 132071-87-5

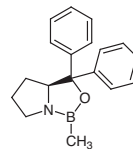
B3068 250mg

((S)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl)ruthenium(II) Dichloride
CAS RN: 134524-84-8

D2130 1g 5g

(R)-Me-CBS Catalyst
CAS RN: 112022-83-0

D2131 1g 5g

(S)-Me-CBS Catalyst
CAS RN: 112022-81-8

* が付いた製品は、高砂香料工業株式会社とのタイアップにより製品化したものです。なお、これら製品は試薬量のみのご提供となります。Ru-MACHO[®]、RUCY[®]、DENE[®]および segphos[®] は高砂香料工業株式会社の登録商標です。

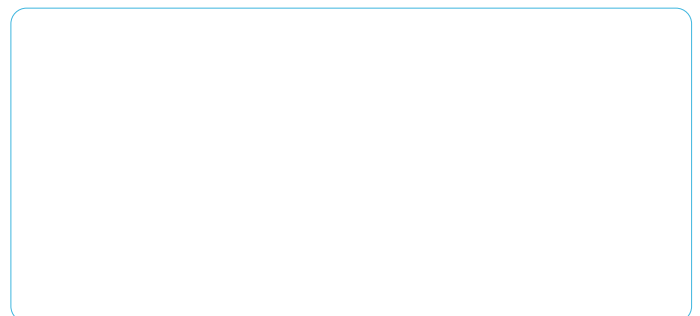


東京化成工業株式会社

■ **本社営業部** 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町4-10-2 TCIビル2階
Tel: 03-3668-0489 Fax: 03-3668-0520
E-mail: Sales-JP@TCIchemicals.com

■ **大阪営業部** 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜1-1-21 第2中井ビル1階
Tel: 06-6228-1155 Fax: 06-6228-1158
E-mail: osaka-s@TCIchemicals.com

□ **化成品部** 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町4-10-1
Tel: 03-5651-5171 Fax: 03-5640-8021
E-mail: finechemicals@TCIchemicals.com



本パンフレットに掲載の製品について、やむを得ず品目の削除や掲載内容の変更を予告なく行う場合があります。
本パンフレットの内容の一部または全部を無断で転載あるいは複製することをご遠慮ください。