

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21205

研究課題名(和文)パラジウムラジカル種化学の開拓

研究課題名(英文)Development of Palladium Radical Chemistry

研究代表者

村橋 哲郎(Murahashi, Tetsuro)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40314380

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：単核Pd(+I)ラジカル種を安定に生成することを目指して、種々のホスフィン配位子を用いて生成傾向について系統的に調査した。その結果、単核Pd(+I)ラジカル種を安定に生成するための配位子設計指針について、重要な知見を得た。本結果は、今後の単核Pd(+I)ラジカル種化学の発展に向けて端緒となる成果になる。さらに、有機二核Pd(+II)錯体からのPd(+II)種の脱離反応の過程で、形式的に単核Pd(+I)ラジカル種が有機安定ラジカルにより捕捉される反応が進行することを見出し、その立体化学を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

パラジウムは、触媒としてもっとも広く活用されている遷移金属元素のひとつである。長年に渡る膨大な研究の結果、パラジウム錯体がとり得る安定な酸化状態には大きな制限があると信じられてきた。すなわち、パラジウム単核錯体は、0価及び+II価の非ラジカル型酸化状態を安定にとる一方で、+I価のラジカル型酸化状態をとりにくいと考えるのが通説である。本研究により、溶液中に可溶なパラジウム単核錯体が+I価のラジカル型酸化状態を安定にとり得ることを示す端緒となる成果が得られた。

研究成果の概要(英文)：We systematically investigated the generation of mononuclear Pd(+I) radical species in solution with using various phosphine ligands. As the result, we gained important aspects on the ligand-design for generation of stable mononuclear Pd(+I) radical species. Furthermore, we also examined the demetallation of organo-dinuclear Pd(+II) complexes, and we found that Pd(+I) radical moiety can be captured by organic radicals, giving a stereo-retentive demetallation.

研究分野：錯体化学、有機金属化学

キーワード：パラジウム ラジカル種

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

パラジウムは、触媒としてもっとも広く活用されている遷移金属元素のひとつである。長年に渡る膨大な研究の結果、パラジウム錯体がとり得る安定な酸化状態には大きな制限があると信じられてきた。すなわち、パラジウム単核錯体は、0 価 (d^{10})、+II 価 (d^8) の非ラジカル型酸化状態を安定にとる一方で、+I 価 (d^9) のラジカル型酸化状態をとりにくいと考えるのが通説である。この性質は、パラジウムと同族の Ni が +I 価ラジカル種を容易にとる性質を持つこととは対照的である。

しかし、近年、ラジカル型の +I 価 (d^9) パラジウム活性種が触媒活性種として機能する可能性が触媒化学研究者により提案された。しかし、パラジウムラジカル種を安定に生成する錯体化学的方法は開発されておらず、その合成・構造解明・反応性の解明が強く望まれるようになっている。単核 Pd(+I)種については、その合成・単離は極めて困難とされてきたが、この主な原因は Pd(+I)単核種は通常 Pd(0)種と Pd(+II)種に不均化することが挙げられる。実際に、 PPh_3 や dppe 等の通常よく用いられる汎用性配位子をもつ Pd 単核錯体は、CV 測定で 2 電子酸化還元波を与え、Pd(+I)単核種は Pd(0)錯体と Pd(+II)錯体へと不均化する傾向を示すと考えられてきた。ラジカル型の d^9 Pd(+I)種の化学を展開するためには、Pd 錯体の 2 電子レドックス過程を抑制し、Pd(0) \rightleftharpoons Pd(+I) \rightleftharpoons Pd(+II) 1 電子レドックス過程を起こさせることが鍵となる。

2. 研究の目的

本研究では、単核 Pd(+I)ラジカル種を安定に生成するための新たな配位子設計指針を開拓して単核 Pd(+I)ラジカル錯体の合成・単離方法を開発し、まだ未解明である Pd(+I)ラジカル種の性質を明らかにすることを目的とする。本研究により、これまで非ラジカル種のみについて発展してきた Pd 錯体化学に対して進展をもたらすことを狙う。

3. 研究の方法

本研究では、Pd(+I)ラジカル種の開発を目指して研究をおこなった。化合物の同定は主に NMR、ESI-MS 分析、EPR 分析、UV-vis スペクトル分析、および単結晶 X 線構造解析によりおこなった。空気に不安定な化合物を取り扱う際には窒素ガス雰囲気にしたグローブボックスを用いた。

4. 研究成果

単核 Pd^I ラジカル錯体の安定生成

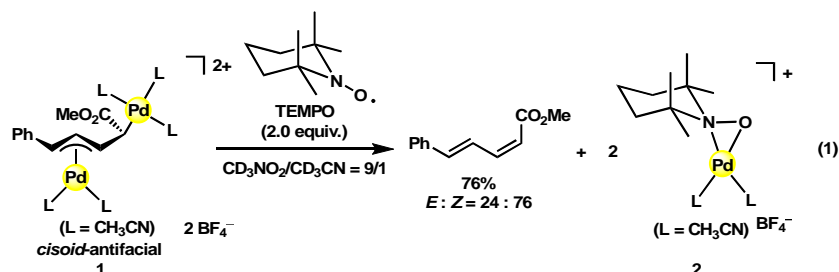
単核 Pd(+I)ラジカル種を安定に生成するために、種々のホスフィン配位子を用い、Pd(+II)種及び Pd(0)種の均化反応を系統的に調査した。その結果、構造的に規制された二座キレートホスフィン配位子を用いた場合に、単核 Pd(+I)ラジカル錯体が溶液中で生成することを見出した。単核 Pd(+I)種は濃緑色を呈し、ESI-MS 測定及び EPR 測定により検出できることを明らかにした。さらに、 1H NMR においては、常磁性錯体特有のブロードなシグナルを示すことも明らかにした。

さらに、単核 Pd(+I)種の Pd(+I)-Pd(+I)結合形成を伴う二量化反応の傾向についても検討をおこなった。その結果、二量化反応がホスフィン配位子の濃度に依存することを見出した。

これらの検討により、単核 Pd(+I)ラジカル種を安定に生成するための配位子設計に関する重要な知見を得ることができ、今後の単核 Pd(+I)ラジカル種化学の発展に向けて端緒となる成果を得ることができた。

1,3-ジエンへの *syn* 型二核付加体からのラジカル付加によるパラジウム脱離

1,3-ジエンを照射なしに *E*/*Z* 異性化を起こす反応の開発を進め、その開発過程で、1 価の Pd-Pd 二核錯体を 1,3-ジエンに *syn* 型で付加させて $\eta^3:\eta^1$ 架橋型二核錯体 1 を生成させた後、この錯体を有機安定ラジカルである TEMPO と反応させることで、*anti* 型でパラジウムが脱離して、単核 Pd-TEMPO 錯体 2 が生じることを明らかにした (反応式 (1))。錯体 2 の構造は、単結晶 X 線構造解析により決定し、TEMPO は η^2 型でキレート配位していることを見出した (図 1)。



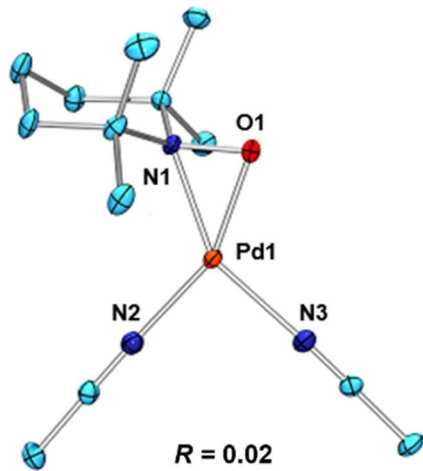


図1 . 単核 Pd-TEMPO 錯体 2 の X 線構造 .

今回見出した TEMPO により誘起されるパラジウム脱離反応においては、形式的には、錯体 1 の各 Pd^{II} ユニットは、Pd-C 結合のホモリシスを受けて単核 Pd^I 種を与え、これが TEMPO により捕捉されて錯体 2 を形成しているとみなすことができる。このことは、*cisoid-antifacial* 型コンフォメーションが安定である錯体 1 から、Z 体が優先して生じる立体選択性をよく説明する。ここでは、まず TEMPO が各々の Pd 中心に配位した後に Pd-C 結合がホモリシスを受けることにより進行すると予想され (図 2)、フリーの単核 Pd^I 種の生成を介しているかどうかを判断するためにはさらなる詳細な検討が必要であるものの、単核 Pd^I 種の等価体が関与する反応が *E*/*Z* 異性化反応の鍵となっていることが判明した。

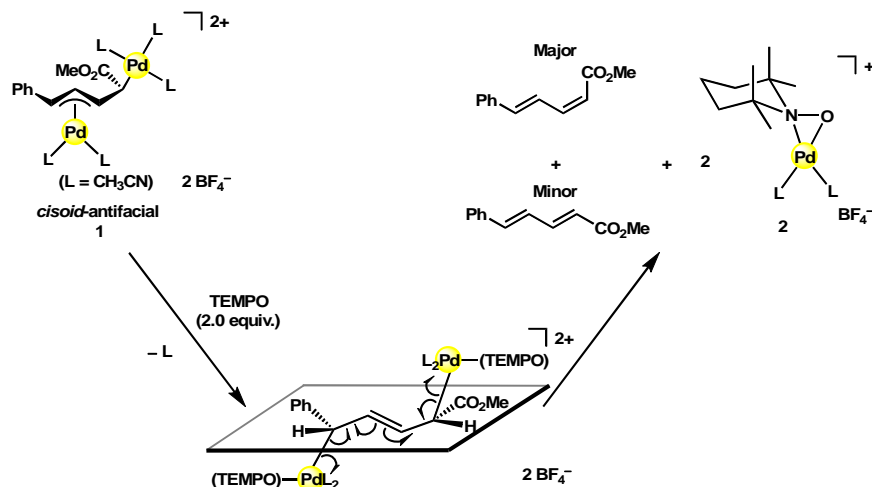


図2 . 想定される Pd 脱離機構のひとつ .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Inoue Iori, Yamamoto Koji, Sakaki Shigeyoshi, Murahashi Tetsuro	4. 巻 27
2. 論文標題 Heterometallic d8-d10 Coupling of Rh(I) and M(0) (M=Pd, Pt) in a Sandwich Framework of p Conjugated Ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry -A European Journal	6. 最初と最後の頁 10558-10561
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/chem.202101133	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 池田周平・竹内さゆり・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 二座ホスフィン配位子を有する単核Pd(I)錯体の合成
3. 学会等名 第101日本化学会春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田周平・佐々木航汰・竹内さゆり・山本浩二・村橋哲郎
2. 発表標題 ホスフィン配位子を有するPd単核 価錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------