

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05056

研究課題名(和文)ホスホリル配位子と遷移金属による協同反応場の開発および環境調和型触媒反応への応用

研究課題名(英文) Development of Cooperative Reaction Sites Using Phosphoryl Ligands and Transition Metals, and Their Application to Environmentally-benign Catalytic Reactions

研究代表者

浦 康之(Ura, Yasuyuki)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：40335196

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：第二級ホスフィンオキシド部位とピリジル部位を含むNPN型およびNPN型三座配位子を合成した。それらを用いて種々の後周期遷移金属錯体を合成し、そのリン配位部位と金属原子による協同反応場に基づく反応性および触媒機能を調べた。ホスホリル配位NPN-ベンジルパラジウム錯体では、常温、常圧の酸素、周辺光下で酸素分子が速やかにPd-C結合に挿入することを見出した。亜ホスフィン酸配位NPN-ルテニウム錯体を触媒とするベンズアルデヒドの水素化では水素加圧下で、また、ホスホリル配位NPN-パラジウム錯体を触媒とするベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの酸化では常圧の酸素下で、それぞれ反応が良好に進行した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

配位子と遷移金属が協同して機能する協同反応場は、それぞれ単独では成し得ない特徴的な反応性や触媒機能を発現する可能性を秘めている。本研究では、これまでは安定な分子内水素結合を形成してしまうために合成が一般的に難しかったホスホリルまたは亜ホスフィン酸配位部位を有する後周期遷移金属錯体が、第二級ホスフィンオキシド部位を含む三座配位子を用いることによって分子内水素結合を形成せずに合成できることを示した。また、それらの協同反応場をもつ錯体が、酸素と容易に反応し、水素化・酸素酸化などの触媒反応に有効であることを示した。これらの点は学術的に意義深く、環境調和型触媒反応に発展し得ることから社会的にも意義深い。

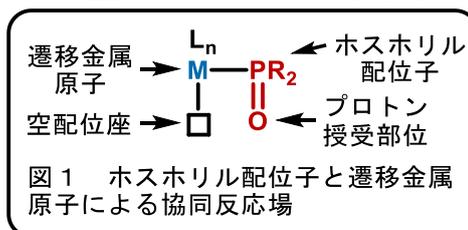
研究成果の概要(英文)：NPN- and NPN-type tridentate ligands containing secondary phosphine oxide and pyridyl moieties were synthesized. Various late transition metal complexes were synthesized using these ligands, and their reactivity and catalytic functions based on the phosphorus ligand moiety-metal atom cooperative reaction sites were investigated. In the phosphoryl-coordinated NPN-benzylpalladium complexes, an oxygen molecule was rapidly inserted into the Pd-C bond under 1 atm oxygen and ambient light at room temperature. The hydrogenation of benzaldehyde catalyzed by a phosphinous acid-coordinated NPN-ruthenium complex proceeded well under pressurized hydrogen, and the oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by a phosphoryl-coordinated NPN-palladium complex proceeded well under 1 atm oxygen.

研究分野：有機金属化学，有機合成化学

キーワード：第二級ホスフィンオキシド 酸素 酸化 水素化 ホスホリル配位子 亜ホスフィン酸配位子 パラジウム ルテニウム 酸

1. 研究開始当初の背景

遷移金属上の配位子が金属原子近傍においてプロトン授受部位として機能し、金属原子と協同して働くことによって特徴的な反応性や触媒機能を示すことが知られている。有名な例として、後周期遷移金属カルボキシレート錯体触媒によるアルカンやアレン等の炭化水素の C-H 結合官能基化反応が挙げられる。この反応では、カルボキシレート配位子が塩基として遷移金属原子と協同して働き、基質の C-H 結合を活性化する (メタル化-脱プロトン化)。その他にも、例えば、ジアミンが配位した Ru 触媒によるケトンの水素化反応や、ピピリドナート配位子をもつ Ir 触媒によるアルコール等の脱水素型酸化反応等において、同様に配位子が金属原子と協同的に働くことが知られている。本研究では、プロトン授受部位として機能し得る配位子としてホスホリル配位子に着目した。図 1 に示したように、遷移金属上の空配位座とホスホリル配位子の酸素原子が近接して位置することによって、これらの協同作用によるユニークな反応性が期待できる。このようなホスホリル配位子を利用した協同反応場が機能する例は、水素分子の活性化^[1-3]や C-H 結合活性化^[4,5]に関してごくわずかに知られるのみであり、我々は、パラジウム錯体と酸素分子との反応においてこの協同反応場の有効性を研究開始当初までに独自に見出していた。^[6]



2. 研究の目的

本研究では、図 1 に示すような、ホスホリル配位子 (または酸素原子にプロトンが付加した亜ホスフィン酸配位子) が後周期遷移金属原子に配位した錯体を新規に設計・合成し、それらの錯体を触媒として用いた環境調和型有機合成反応を開発することを目的とする。ホスホリル配位子の酸素原子はプロトン授受部位として金属原子近傍に位置し、その塩基性/酸性部位が金属原子と協同的に働くことによってユニークな反応性や触媒機能の発現が期待される。この協同反応場がもたらす反応性について調べ、それらの反応性を鍵段階として組み込んだ触媒反応の実現を目指す。

単座のホスホリル配位子 (または亜ホスフィン酸配位子) ではシス位にそれらの配位子が 2 つ配位し、安定な分子内水素結合を形成してしまうために協同反応場の実現に支障があることから、分子内水素結合の形成を抑制するべくホスホリル部位を含む新規三座配位子を考案し、これらの配位子が配位した錯体を設計した (図 2)。

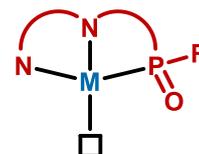


図 2 設計した錯体の一例 (□ = 空配位座)

3. 研究の方法

(1) 第二級ホスフィンオキシド部位をもつ三座配位子の合成とそれらの配位子を用いた新規錯体合成

第二級ホスフィンオキシド部位 (SPO 部位) およびピリジル部位をもつ NNP 型および NPN 型三座配位子を合成する。これらの配位子と後周期遷移金属を組み合わせ、種々のホスホリルおよび亜ホスフィン酸錯体を合成する。NMR, ESI-MS, 元素分析, X 線結晶構造解析等により錯体の構造を決定する。

(2) 合成した錯体の反応性に関する検討

合成した錯体に対して種々の小分子を幾つかの条件下で作用させて、反応場における小分子の反応性を調べる。主な分析手段として NMR を用い、安定に単離出来た錯体については、NMR, ESI-MS, 元素分析等に加えて X 線結晶構造解析により錯体の構造を決定する。

(3) 環境調和型触媒反応の開発

上記で得られた反応性に関する知見を基に、合成した錯体を触媒として用いて環境調和型触媒反応の開発を目指す。

4. 研究成果

(1) SPO 部位とピリジル部位を含む NNP 型三座配位子^[7] **L1**, **L2**, および、SPO 部位と 2 つのピリジル部位を含む NPN 型三座配位子 **L3-L5** をそれぞれ合成した (図 3)。NNP および NPN 配位子を用いてホスホリル配位部位をもつ種々の新規パラジウム^[7] および白金錯体を、また、NNP 配位

子を用いて亜ホスフィン酸配位部位をもつ新規ルテニウム錯体を、それぞれ合成し構造決定を行った (図 4)。NNP 配位子を用いた場合にはホスホリル-亜ホスフィン酸架橋二核パラジウム錯体も生成した (図 4)。^[7]

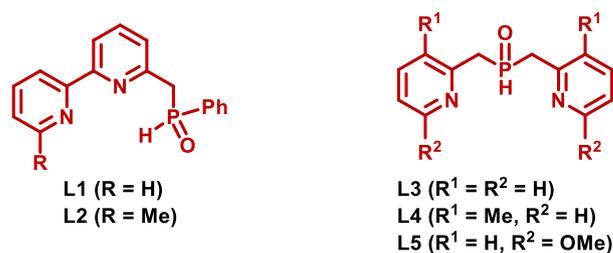


図3 合成したNNP型およびNPN型三座配位子

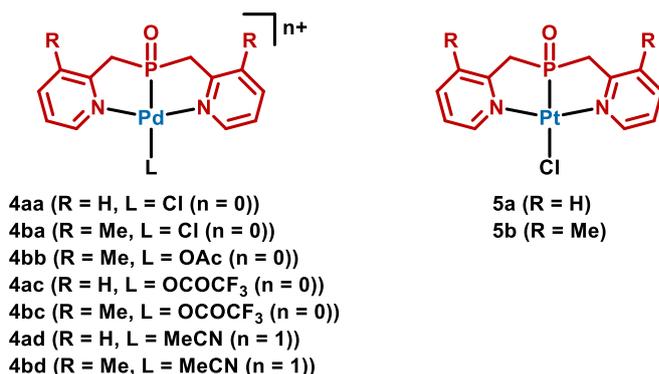
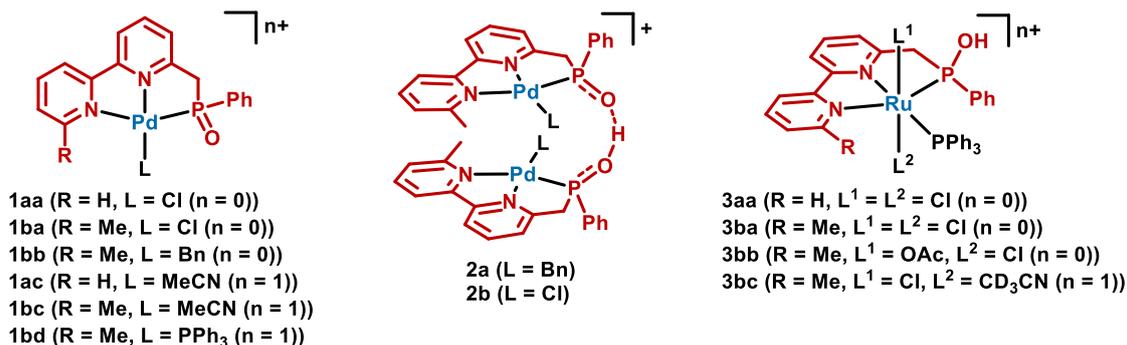
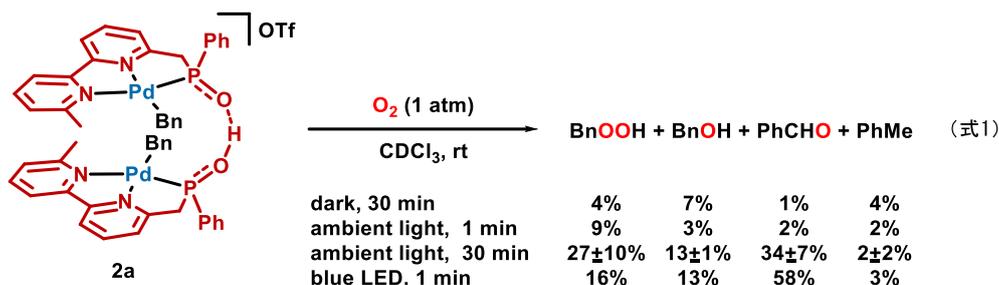


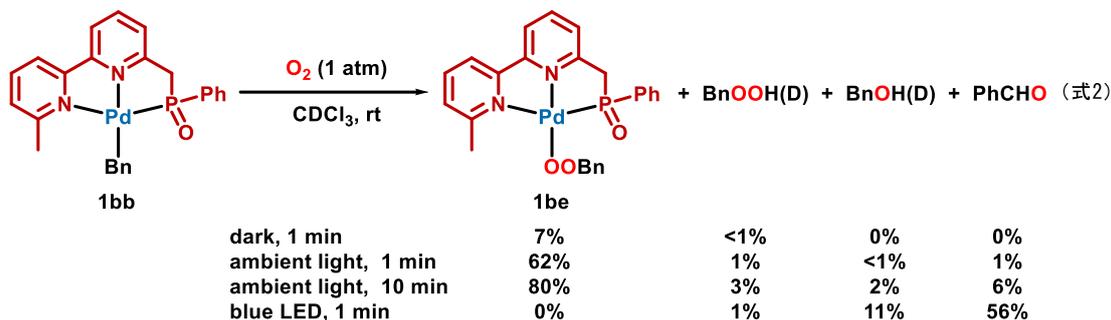
図4 合成した錯体

(2) ホスホリル-亜ホスフィン酸架橋二核 NNP-ベンジルパラジウム錯体 **2a** の反応性として、重クロロホルム溶媒中、常圧の酸素、常温、周辺光または青色 LED 照射の条件下においてベンジル配位子と酸素との反応 (酸素化反応) が迅速に進行し、ベンジルヒドロペルオキシドやベンジルアルコール、ベンズアルデヒドなどの含酸素有機化合物が生成することを見出した (式 1)。^[7] 種々の条件下での検討の結果、周辺光照射下では光励起された錯体が三重項酸素と速やかに反応することが示唆された。一方、青色 LED 照射下では、光励起後にパラジウム-炭素結合が均等開裂しベンジルラジカルが生成して反応が進行することが示された。

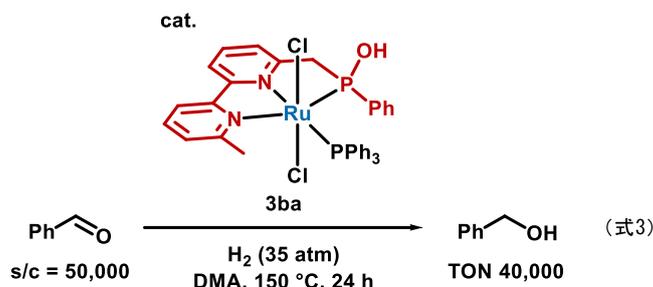


(3) ホスホリル配位部位を有する単核 NNP-ベンジルパラジウム錯体 **1bb** は、重クロロホルム溶媒中、常温、周辺光照射の条件下で常圧の酸素と速やかに反応し、パラジウム-炭素結合に酸素分子が挿入したベンジルペルオキシパラジウム錯体 **1be** が生成することを見出した (式 2)。青色 LED 照射下では 1 分で **1bb** からベンジル配位子由来のベンズアルデヒドが主生成物として得

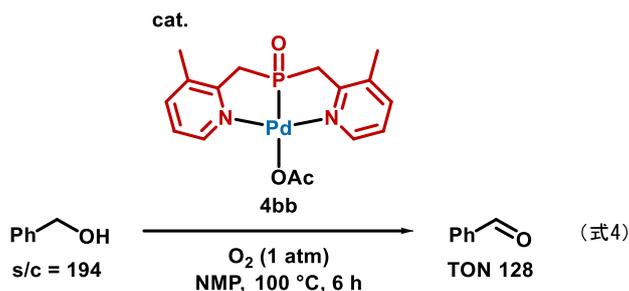
られた。種々の検討の結果、式1の反応と同様に、周辺照射の条件下では光励起されて三重項状態となった **1bb** が三重項酸素と速やかに反応して挿入が進行することが示唆された。一方、青色 LED 照射下では、光励起後にパラジウム-炭素結合が均等開裂しベンジルラジカルが生成して進行することが示された。これらの成果は、NNP-パラジウム錯体触媒および酸素を用いた有機化合物の環境調和型酸化反応の開発のための重要な知見となると考えられる。



(4) 亜ホスフィン酸配位部位を有する NNP-ルテニウム錯体 **3ba** を触媒として用いることによって、ベンズアルデヒドの水素化反応が、*N,N*-ジメチルアセトアミド (DMA) 溶媒中、水素 35 気圧、150 °C、24 時間の条件下、TON (触媒回転数) 40,000 で進行した (式 3)。本反応では、ルテニウムと亜ホスフィン酸配位部位が協動的に働いて高い触媒活性を示した可能性が考えられる。



(5) NPN 配位子から合成したパラジウム錯体 **4bb** を触媒として用いたベンジルアルコールのベンズアルデヒドへの酸化反応では、*N*-メチルピロリドン (NMP) 溶媒中、酸素 1 気圧、100 °C、6 時間の条件下で TON 128 が得られた (式 4)。



(6) 以上、SP0 部位を含む NNP 型および NPN 型三座配位子を合成し、それらを用いてホスホリルまたは亜ホスフィン酸配位部位を有する種々の新規後周期遷移金属錯体を合成することができた。二核および単核の NNP-ベンジルパラジウム錯体では、穏和な条件下で酸素との反応が周辺光または青色 LED 照射下において迅速に進行し、含酸素有機化合物や酸素が挿入した錯体が生成した。亜ホスフィン酸配位部位を有する NNP-ルテニウム錯体はベンズアルデヒドの水素化反応に、また、ホスホリル配位部位を有する NPN-パラジウム錯体はベンジルアルコールの酸素酸化反応に、それぞれ触媒活性を示すことが明らかとなった。少なくともこれらの反応性や触媒活性の幾つかについては、ホスホリルまたは亜ホスフィン酸配位部位と遷移金属原子が協動的に働くことによって発現した可能性が考えられる。得られた知見を基に、本研究で提案された協同反応場に基づいた環境調和型触媒反応の開発が今後さらに進展することが期待される。

<引用文献>

[1] Cano, I.; Chapman, A. M.; Urakawa, A.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Am. Chem. Soc.*

2014, *136*, 2520–2528.

[2] Cano, I.; Huertos, M. A.; Chapman, A. M.; Buntkowsky, G.; Gutmann, T.; Groszewicz, P. B.; van Leeuwen, P. W. N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7718–7727.

[3] Tan, X.; Zeng, W.; Zhang, X.; Chung, L. W.; Zhang, X. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 535–538.

[4] Graux, L. V.; Giorgi, M.; Buono, G.; Clavier, H. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6491–6502.

[5] Zell, D.; Warratz, S.; Gelman, D.; Garden, S. J.; Ackermann, L. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1248–1252.

[6] Oka, S.; Shigehiro, Y.; Kataoka, Y.; Ura, Y. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12977–12980.

[7] Shigehiro, Y.; Miya, K.; Shibai, R.; Kataoka, Y.; Ura, Y. *Organometallics* **2022**, *41*, 2810–2821.

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 Shigehiro Yuma, Miya Karen, Shibai Risa, Kataoka Yasutaka, Ura Yasuyuki	4. 巻 41
2. 論文標題 Synthesis of Pd-NNP Phosphoryl Mononuclear and Phosphinous Acid-Phosphoryl-Bridged Dinuclear Complexes and Ambient Light-Promoted Oxygenation of Benzyl Ligands	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Organometallics	6. 最初と最後の頁 2810 ~ 2821
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.organomet.2c00399	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7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 芝井理紗; 重弘悠真; 浦 康之
2. 発表標題 ホスホリル部位を有する単核NNP-ベンジルパラジウム錯体の合成および酸素化
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 芝井理紗; 重弘悠真; 浦 康之
2. 発表標題 可視光が促進する単核NNP(O)-ベンジルパラジウム錯体の酸素化
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 浦 康之
2. 発表標題 パラジウム錯体/酸素系を用いる環境低負荷を指向した酸化反応の開発
3. 学会等名 第2回錯体化学会フロンティアセミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 谷岡瑞穂; 片岡靖隆; 浦 康之
2. 発表標題 第二級ホスフィンオキシド部位を含むNPN型配位子を用いた10族および11族遷移金属錯体の合成と触媒的酸化への応用
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 狩田帆乃夏; 片岡靖隆; 浦 康之
2. 発表標題 亜ホスフィン酸部位を含むNNP-ルテニウム錯体の合成と触媒的水素化への応用
3. 学会等名 錯体化学会第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 重弘悠真; 宮 架蓮; 片岡靖隆; 浦 康之
2. 発表標題 第二級ホスフィンオキシド部位を有するNNP型三座配位子を用いたパラジウム錯体の合成とベンジル配位子の酸素化
3. 学会等名 第67回有機金属化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 重弘悠真; 片岡靖隆; 浦 康之
2. 発表標題 亜ホスフィン酸配位部位および可視光が促進するベンジルパラジウム錯体の酸素化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

奈良女子大学 浦-佐々木研究室 研究内容
https://www.chem.nara-wu.ac.jp/~ura/research_ura.html

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
---------	---------