

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

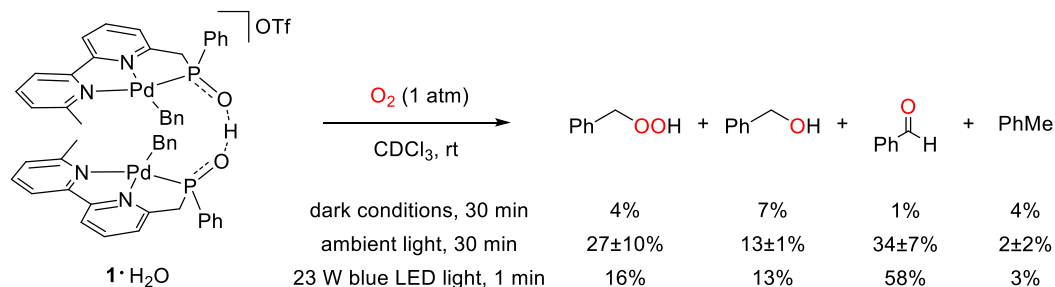
(奈良女大理) ○重弘 悠真・片岡 靖隆・浦 康之

Oxygenation of a benzyl palladium complex promoted by a phosphinous acid coordination moiety and visible light (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○Yuma Shigehiro, Yasutaka Kataoka, Yasuyuki Ura

Investigation on the reactions of late transition metal hydrocarbyl complexes with O₂ offers fundamentals of the development of catalytic introduction of oxygen functional groups using O₂.¹⁾ In this study, a dinuclear benzyl palladium(II) complex **1** having NNP tridentate ligands that include a phosphinous acid moiety was synthesized, and the reactivity toward O₂ was examined. Complex **1** reacted with O₂ rapidly at room temperature under ambient light to afford oxygenated products derived from the benzyl ligand such as BnOOH, BnOH, and PhCHO. The reaction proceeded in 1 min under irradiation of blue LED light. When 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol or 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl was added as a radical scavenger, or 2,2,6,6-tetramethylpiperidine was added as a singlet oxygen scavenger, the reaction proceeded smoothly. Based on the results of the oxygenation under various conditions and DFT calculations, the mechanism of the oxygenation including the influence of visible light was discussed.

Keywords : palladium, benzyl ligand, oxygenation, phosphinous acid complex, visible light

後周期遷移金属ヒドロカルビル錯体と酸素との反応に関する検討は、酸素を用いた触媒的な酸素官能基導入反応の開発の基礎となる。¹⁾ 本研究では、亜ホスフィン酸部位をもつ NNP 型三座配位子を有する二核ベンジルパラジウム(II)錯体 **1** を合成し、酸素との反応性について調べた。錯体 **1** は室温において周辺光の存在下で酸素と迅速に反応し、BnOOH, BnOH, PhCHO などのベンジル配位子由来の酸素化生成物を与えた。青色 LED 光照射下では 1 分で反応が進行した。ラジカル捕捉剤として 2,6-di-*t*-butyl-4-methylphenol または 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl を添加した場合や、一重項酸素捕捉剤として 2,2,6,6-tetramethylpiperidine を添加した場合にも、本反応は円滑に進行した。種々の条件下での酸素化反応の結果と DFT 計算に基づいて、可視光の影響を含めた酸素化の反応機構について考察した。



1 a) Scheuermann, M. L.; Goldberg, K. I. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 14556. b) Oka, S.; Shigehiro, Y.; Kataoka, Y.; Ura, Y. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12977. c) Shimokawa, R.; Kawada, Y.; Hayashi, M.; Kataoka, Y.; Ura, Y. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16112.