

酸素酸化による有機リン酸亜鉛錯体の合成と酸化触媒としての応用

(徳島大院理工¹・徳島大教養²) ○森 大騎¹・新居 源也¹・南川 慶二^{1,2}・荒川 幸弘¹
 Synthesis of Zinc Organophosphate Complexes by Aerobic Oxidation and Their Application
 as Oxidation Catalysts

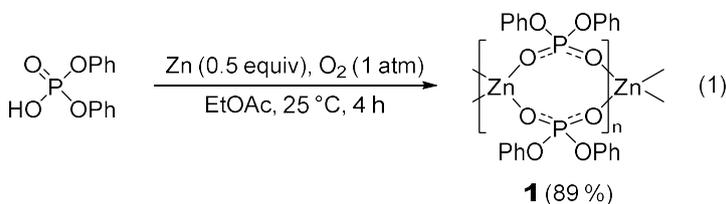
(¹Department of Applied Chemistry, ²Institute of Liberal Arts and Sciences, Tokushima
 University) ○Daiki Mori,¹ Motoya Nii,¹ Keiji Minagawa,^{1,2} Yukihiro Arakawa¹

Zinc organophosphate complexes such as $\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ have attracted attention as organic-inorganic hybrid materials with various potential applications, including protective layer on metal parts, gas storage, and catalytic applications. Conventionally, they have been synthesized by the reaction of Zn^{2+} with organophosphorus compounds, but high temperature and pressure conditions and expensive zinc salt reagents are often required. Herein, we present a simple method for synthesizing $\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ by aerobic oxidation under mild conditions using inexpensive metallic zinc and phosphoric acid diesters and their application as catalysts for oxidation reactions.

Keywords : Zinc; Phosphoric acid diester; Aerobic oxidation; Oxidation catalyst; Coordination polymer

$\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ などの有機リン酸亜鉛錯体は金属部品の保護膜やガス貯蔵、触媒利用など様々な応用が期待される有機無機ハイブリッド材料として注目されている。従来、これらは Zn^{2+} と有機リン化合物との反応によって合成されてきたが、高温高压条件や高価な亜鉛塩試薬がしばしば必要であった^{1,2}。

本研究では、安価な金属亜鉛 (Zn) とリン酸ジエステルを用いた温和な条件での酸素酸化による $\text{Zn}[\text{O}_2\text{P}(\text{OR})_2]_2$ の合成法を確立した。例えば、Zn 粉末と 2 当量のリン酸ジフェニルを酢酸エチル中、1 気圧の酸素雰囲気下、25 °C で 4 時間反応させたところ、対応する有機リン酸亜鉛錯体 **1** が収率 89% で得られた (式 1)。一方、同様の反応を窒素雰囲気下で行ったところ、反応はほとんど進行しなかった (収率 2%)。また、リン酸ジフェニルの不在下にて Zn と O_2 を同条件で混合しても Zn 塩の生成は観察されなかった。これらのことから、本反応は Zn からリン酸ジエステルへの電子移動が起点となる酸素酸化機構によって進行していると考えられる。発表では、これらの詳細に加え、得られた有機リン酸亜鉛錯体の酸素酸化 Baeyer-Villiger 反応やスルフィドの酸素酸化反応における酸化触媒作用についても報告する。



1) M. Dębowski *et al.*, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 6735–6746.

2) A. L. Jonson *et al.*, *Inorg. Chem.* **2023**, 62, 4770–4785.