

直線状リン配位子の合成に成功

～歪んだプロペラン分子に光を照射して直線分子の合成に成功～

ポイント

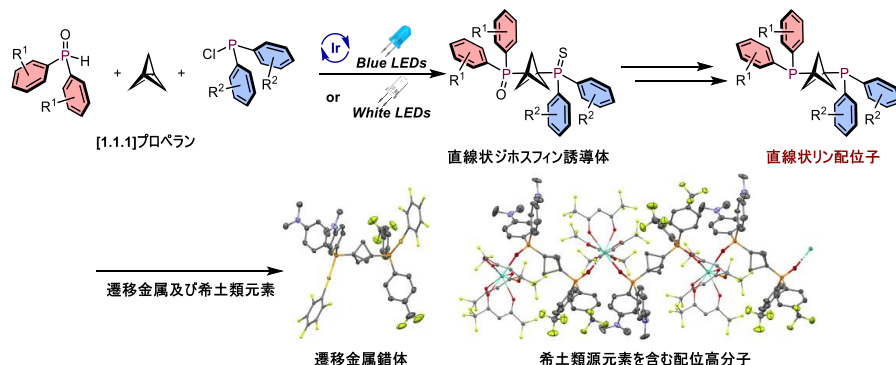
- ・歪んだプロペランを原料とした光反応により直線状リン配位子の合成に成功。
- ・得られた直線状リン配位子を用いて遷移金属錯体や希土類元素を含む配位高分子を合成。
- ・AFIR法を用いた量子化学計算により、詳細な反応機構を解明。

概要

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD) の高野秀明特任助教 (現・名古屋大学)、及び美多 剛教授らの研究グループは、歪んだ環状炭化水素である [1.1.1]プロペランを原料として用いて、剛直な構造であるビスクロ[1.1.1]ペンタン骨格を有する直線状リン配位子^{*1}の合成に成功しました。

[1.1.1]プロペランは、三つのシクロプロパン環が一つの C-C 単結合を共有した構造を有する炭化水素であり、共有している C-C 単結合は電荷シフト結合^{*2}を形成しているため反応性が高く、多様な官能基化が可能です。また官能基化により得られるビスクロ[1.1.1]ペンタン(BCP)骨格は、そのサイズや置換基の結合様式からパラ位に置換基を有するベンゼンの生物学的等価体^{*3}として見なすことができ、既知の化合物中のベンゼン環を BCP 骨格に置き換えることで化合物の物性を変化させ、新しい機能を持つ化合物を創成することができます。

研究グループは、[1.1.1]プロペランの新しい官能基化反応として可視光による励起を起点とするジホスフィン化反応を開発し、二つのリン原子が BCP 骨格を介して同一直線上に位置する直線状ジホスフィン誘導体の合成に成功しました。すなわち、ホスフィンオキシド^{*4}とクロロホスフィン^{*5}から生じる二つのリンラジカル^{*6}の片方が[1.1.1]プロペランと反応し、さらにもう一つのリンラジカルと反応することで、高い収率で直線状ジホスフィン誘導体が生成することを見出しました。得られた直線状ジホスフィン誘導体を適切に誘導することで直線状リン配位子へと変換し、遷移金属錯体や希土類元素との配位高分子^{*7}錯体の配位子として利用することにも成功しました。得られた新規直線状リン配位子を含む錯体は新しい物性を有することが期待されます。また人工力誘起反応法(AFIR法)^{*8}を用いた量子化学計算により、新しく開発したジホスフィン化反応の反応機構解析も行いました。なお本研究成果は2023年3月24日(金)公開の、*Angewandte Chemie International Edition* 誌にオンライン掲載されました。



[1.1.1]プロペランのジホスフィン化反応による直線状リン配位子の合成

【背景】

ジホスフィンとはリン原子二つが架橋構造で連結した構造を有する化合物であり、リン原子のもつ非共有電子対⁹が遷移金属へ配位結合をすることで、遷移金属錯体の配位子として機能することができます。中でも、直線状の構造を有するジホスフィン配位子はそれぞれのリン原子が独立に別の金属中心と配位結合し、金属同士を架橋する構造を形成できることから、超分子化学¹⁰の分野で頻りに用いられています。その適用範囲は多岐にわたり、銅や金などを含む多核金属錯体¹¹だけではなく金属と配位子の連続構造を有する配位高分子への応用も行われており、金属と配位子の組み合わせや配位子の構造をチューニングすることによって新しい機能を有する材料の創成が可能です（図1）。

[1.1.1]プロペランは、分子内部に極めて歪んだC-C単結合を有する環状炭化水素であり、分子内部のC-C単結合の歪み解消を駆動力とすることで多様な官能基化が可能です。また官能基化により得られるビシクロ[1.1.1]ペンタン(BCP)骨格は、立体的で剛直な構造を持ち、BCP上に導入した置換基の結合様式がパラ位に置換基を有する二置換ベンゼンと類似していることから、ベンゼンの生物学的等価体としてバイオケミストリーの分野で広く活用されています。そこで研究グループでは、[1.1.1]プロペランを出発原料として用いることでBCP骨格を有する三次元的な直線状リン配位子を合成し、新たな機能を有する超分子の合成に拡張が可能であると考えました（図1）。

【研究手法及び研究成果】

研究グループが以前報告したエチレンのジホスフィン化反応を参考に、[1.1.1]プロペランとホスフィンオキシド、クロロホスフィンの三成分が反応することで目的とする直線状リン配位子が合成可能であると考えました。そこで、その三成分を効率よく進行させるために光源、光触媒、塩基の探索を行ったところ、塩基としてトリエチルアミンを用いて、イリジウム光触媒存在下青色LEDの照射、もしくは無触媒条件で白色のLEDを照射することにより[1.1.1]プロペランに対するジホスフィン化反応が円滑に進行し、直線状ジホスフィン誘導体の合成に成功しました。この反応ではリン上の置換基として多様なアリール基を導入可能であり、加えてBCPの左右のリン原子の環境が対象及び非対称な直線状ジホスフィン誘導体両方の合成が可能でした（図2）。

得られた直線状ジホスフィン誘導体は *m*-クロロ過安息香酸によりジホスフィンジオキシドへと変換し、その後ケイ素還元剤により還元することで直線状リン配位子へと誘導することもできました。得られた直線状リン配位子と金錯体から金二核錯体を合成し、単結晶X線構造解析を行うことで直線状リン配位子の持つ立体的な構造を確認することができました。また、ジホスフィンジオキシドも同様に錯体合成に用いることが可能であり、ユウロピウム錯体とジホスフィンオキシドを用いることでユウロピウム配位高分子の合成にも成功しました（図3）。この配位高分子は非対称なジホスフィンジオキシドに由来する周期性の高い構造を有していることも分かりました。加えて、今回開発した[1.1.1]プロペランのジホスフィン化反応は新規であったので、AFIR法を利用した量子化学計算を行うことでその詳細な反応機構の解析を行いました。

【今後の展開】

新たに開発した[1.1.1]プロペランのジホスフィン化から立体的なBCP骨格を有する直線状リン配位子の合成に成功したことにより、それを用いた超分子化学へ応用展開が期待できます。BCP骨格の立体的な効果だけではなく、ジホスフィンの非対称性に由来した特性を持つ超分子の創成が可能であり、新しい機能性材料の開発へと展開することができます。また[1.1.1]プロペランだけではなく、他の歪みを持つ分子にも今回開発したジホスフィン化反応を適用することで、新たなスペーサーを持つジホスフィ

ン化合物の合成とそれを用いた超分子化学への応用が期待されます。

【謝辞】

本研究は、「JST ERATO (前田化学反応創成知能プロジェクト) (JPMJER1903)」、「文部科学省世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI)」、「文部科学省科学研究費補助金 挑戦的研究 (萌芽) (21K18945)」、「文部科学省科学研究費補助金 若手研究 (B) (22H02069)」、「文部科学省科学研究費補助金 学術変革領域研究 (A) デジタル化による高度精密有機合成の新展開 (22H05330)」、「文部科学省科学研究費補助金 若手研究 (22K14673)」、「上原記念生命科学財団」、及び「内藤記念科学振興財団」の支援のもとで行われました。

論文情報

論文名	Synthesis of BCP-Based Straight-Shaped Diphosphine Ligands (BCP 構造を有する直線型ジホスフィン錯体の合成)
著者名	高野秀明 ^{1,2} 、勝山 瞳 ^{1,2} 、林 裕樹 ^{1,2} 、春川美友 ³ 、鶴井 真 ³ 、庄司 淳 ^{1,3} 、長谷川靖哉 ^{1,3} 、前田 理 ^{1,2,4,5} 、美多 剛 ^{1,2} (1 北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)、 ² JST-ERATO 前田化学反応創成知能プロジェクト、 ³ 北海道大学大学院工学研究院、 ⁴ 北海道大学大学院理学研究院、 ⁵ 物質・材料研究機構 合型材料開発・情報基盤部門 (MaDIS))
雑誌名	<i>Angewandte Chemie International Edition</i> (化学一般の専門誌)
DOI	10.1002/anie.202303435
公表日	2023年3月24日 (金) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)

教授 美多 剛 (みたつよし)

T E L 011-706-9653 F A X 011-706-9655 メール tmita@icredd.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.icredd.hokudai.ac.jp/ja/mita-tsuyoshi>

配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

【参考図】

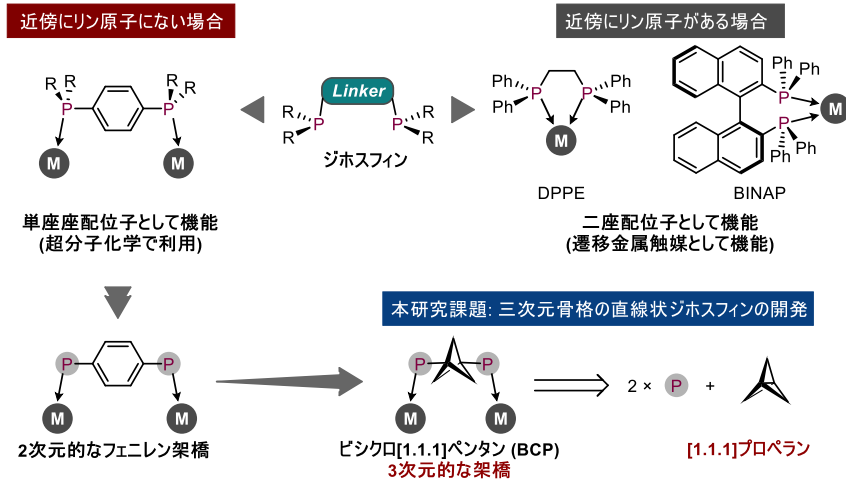


図 1. ジホスフィンとその配位子としての利用例、及び本研究のコンセプト

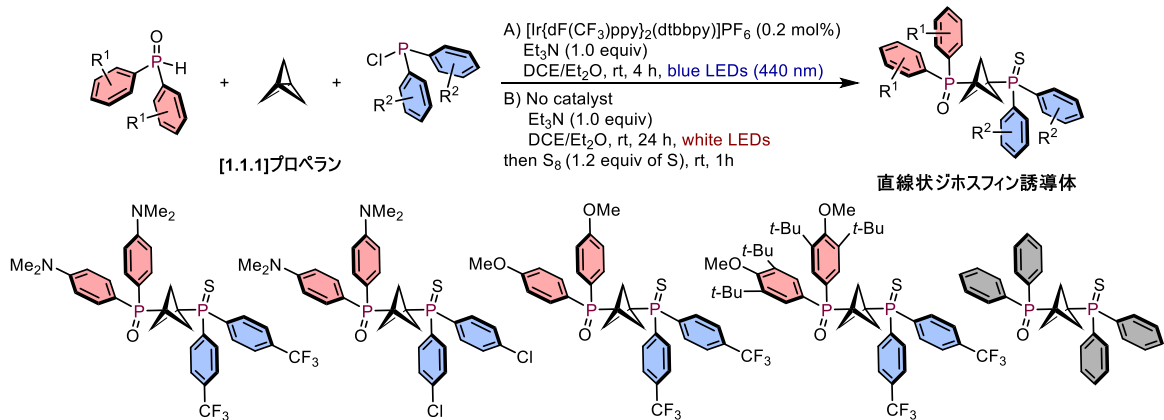


図 2. プロペランと二種のリン化合物を用いた三成分反応による直線状ジホスフィン誘導体の合成

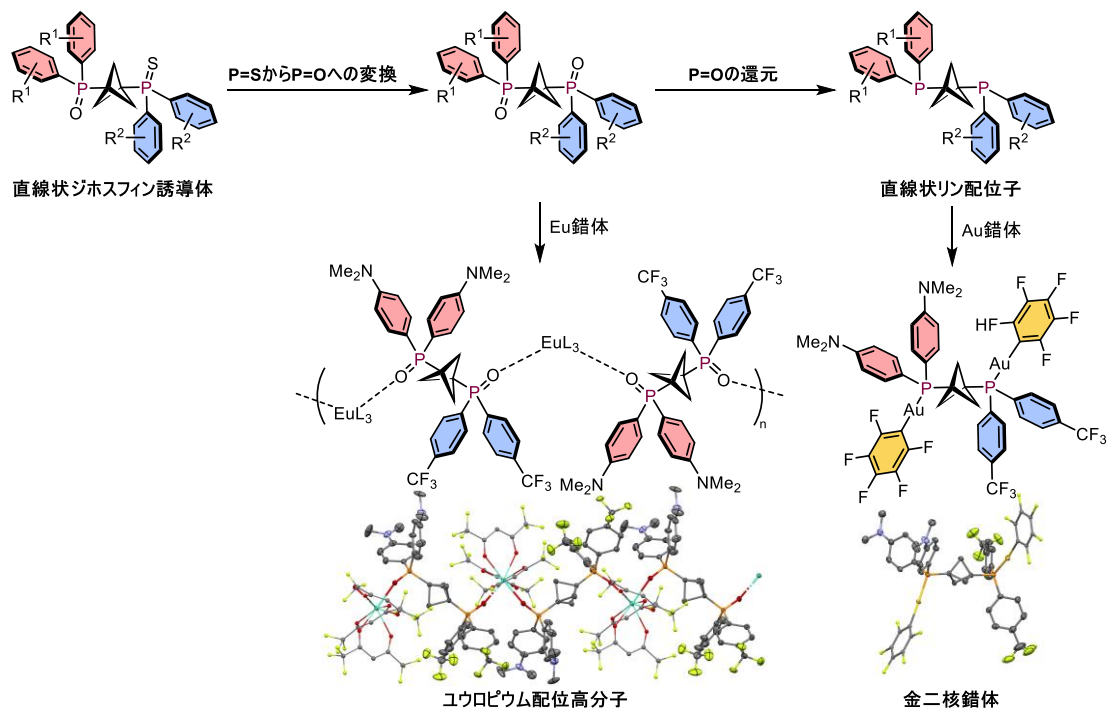


図 3. 直線状リン配位子への展開と配位子としての活用

【用語解説】

- *1 配位子 … 金属に配位結合するイオンや分子。特に、一つのイオンまたは分子に1カ所の配位結合をする場合を単座配位といい、2カ所で配位結合をする場合には二座配位という。
- *2 電荷シフト結合 … 共有結合とイオン結合の間のような結合様式をもつ結合であり、ラジカル的な性質を有している。
- *3 生物学的等価体 … 医薬品分子において、生物学的に同様な機能を有する化学的及び物理的に類似した性質を示す官能基や分子のこと。適切な等価体を用いることで医薬品の性能を向上させることが可能となる。
- *4 ホスフィンオキシド … リン原子が酸素原子と結合をすることで5価になっているリン化合物の総称。
- *5 クロロホスフィン … リン原子に塩素原子が結合している分子の総称。
- *6 ラジカル … 通常電子は一つの軌道に二つずつ対になって存在しているが、そのような対を形成しない一つの電子（不対電子）を有する原子や分子、イオン。
- *7 配位高分子 … 配位結合を介して金属と配位子の連続構造を持つ錯体。
- *8 人工力誘起反応法（AFIR法） … 北海道大学の前田教授らが開発した量子化学計算に基づく化学反応経路の探索法のこと。計算で入力した分子に人工的な力（人工力関数）を加え、自動的に反応経路を算出することができる。未知の化学反応に対しても適用可能である。
- *9 非共有電子対 … 原子の最外核の電子対の中でも、他の原子との結合に関与していない電子対。
- *10 超分子化学 … 共有結合以外の化学結合を利用して秩序だった構造を構築し、単分子を超えた性質を創成しようとする化学の研究分野。
- *11 多核金属錯体 … 一つの化合物の中に複数の金属を含む錯体。

【WPI-ICReDDについて】

ICReDD (Institute for Chemical Reaction Design and Discovery、アイクレッド) は、文部科学省国際研究拠点形成促進事業費補助金「世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI)」に採択され、2018年10月に本学に設置されました。WPIの目的は、高度に国際化された研究環境と世界トップレベルの研究水準の研究を行う「目に見える研究拠点」の形成であり、ICReDDは国内にある17の研究拠点の一つです。ICReDDでは、拠点長の下、計算科学、情報科学、実験科学の三つの学問分野を融合させることにより、人類が未来を生き抜く上で必要不可欠な「化学反応」を合理的に設計し制御を行います。さらに化学反応の合理的かつ効率的な開発を可能とする学問、「化学反応創成学」という新たな学問分野を確立し、新しい化学反応や材料の創出を目指しています。

