

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：15201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05072

研究課題名（和文）MOF触媒による遠隔配向基を用いた分子変換反応

研究課題名（英文）MOF-Catalyzed Transformation of Molecules by Remote Directing Groups

研究代表者

澤野 卓大（Sawano, Takahiro）

島根大学・学術研究院機能強化推進学系・准教授

研究者番号：80846303

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）：本研究ではMetal-Organic Frameworks (MOF)を用いた遠隔位での位置選択的な反応を達成するために、様々な新規MOFを合成した。光による脱保護反応を利用することでBINOLを基盤としたUiO型のMOFの合成を行った。合成したMOFはアルデヒドとジアルキル亜鉛による不斉アルキル化反応に利用することができ、良好なエナンチオ選択性を与えた。また、単座ホスフィン基を基盤とした2種類のMOFの合成にも成功し、水素化反応や環化反応に対して触媒活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

MOFは従来の均一系の触媒では実現できない空間を提供することから有望な不均一系触媒であるが、その開発は遅れている。本研究によって、BINOLや単座ホスフィンを基盤とした新たなMOFの合成が達成できた。BINOL型のMOFでは光脱保護による有効なMOF合成ルートを示すことができ、単座ホスフィン型のMOFは均一系の触媒をはるかに超える活性をもつ触媒を実現することができた。

研究成果の概要（英文）：I have developed novel metal-organic frameworks to achieve selective reactions at a remote position. BINOL-based UiO MOF was synthesized by light-driven deprotection. The synthesized MOF can catalyze asymmetric alkylation of aldehydes with dialkyl zinc reagents. Furthermore, two kinds of monophosphine-based MOFs showed activities for hydrogenation and cyclization.

研究分野：有機化学、無機化学

キーワード：Metal-Organic Frameworks BINOL 単座ホスフィン 選択的反応 不斉アルキル化反応 水素化反応

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

有機化合物を位置選択的に変換することは有機化学における長年の課題であり、多くの場合は反応点の立体的、電子的な違いにより位置選択的な変換反応が実現されてきた。その一方、官能基と金属触媒との相互作用を足がかりとすることで、官能基の近くで反応を選択的に起こす手法も開発されている。しかしながら、5員環形成などを利用することから、官能基に非常に近い場所でしか反応を引き起こすことができず、官能基から遠隔の位置で選択的な反応を起こすことは非常に困難であった。これまで、触媒のデザインを工夫することでベンゼン環のメタ位選択的な反応を実現するなど、遠隔位で反応を起こす試みが行われてきたが、触媒そのものの合成が困難であり、非常に離れた位置での反応が実現できないなどの問題があった。

2. 研究の目的

本研究は、Metal-Organic Framework (MOF と省略する)が形成する規則的な空間を利用することで、これまで困難であった官能基から遠隔位での位置選択的な反応を実現することを目的とする。とりわけ、官能基を足がかりとした遠隔位でのアリール基の C-H ほう素化反応やアルケンのエポキシ化反応を実現することを目的とする。

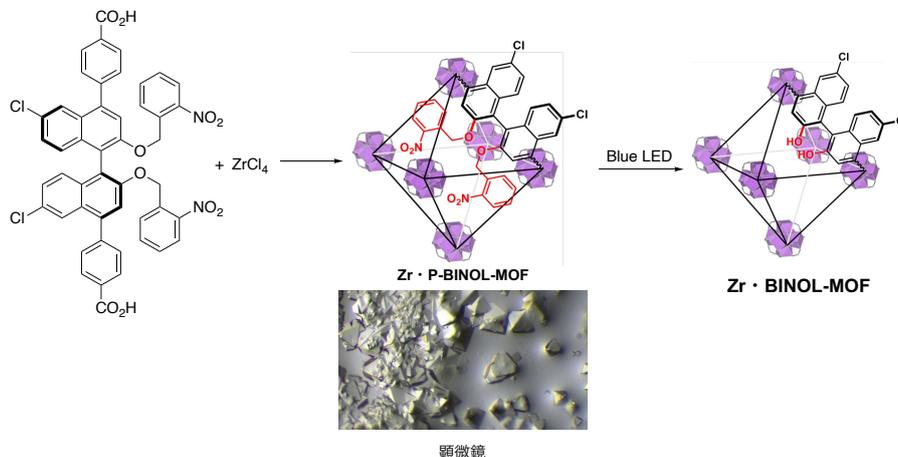
3. 研究の方法

MOF は規則的な構造をもつ多孔性の結晶ポリマーであるため、MOF 内に化合物が入り込むことが可能である。また規則的な構造をもつことから、金属触媒を MOF 内に導入した場合、規則的に金属を配列させることができる。よって、1つの金属触媒が化合物の官能基と相互作用した際に、別の位置にある金属が適切な位置にあれば触媒反応が進行し、それによって遠隔での位置選択的な変換反応が実現できると考えた。この MOF を用いた手法であればこれまで開発されてきたような複雑で合成が困難な触媒設計を行う必要がなく、また MOF の空間を利用することから遠隔での位置で反応を選択的に起こせることができると予測される。

変換反応の中でも本研究ではとりわけ、イリジウムなどを用いたベンゼン環の C-H 結合変換反応や、ヒドロキシ基を配向基としたアルケンのエポキシ化反応に着目して研究を行う。そこで、C-H 結合活性化反応に有効であるホスフィンを含む MOF やチタンで錯体化することでヒドロキシ基と相互作用することができる BINOL を含む MOF を開発して、遠隔位での位置選択的な変換反応を実現することとした。

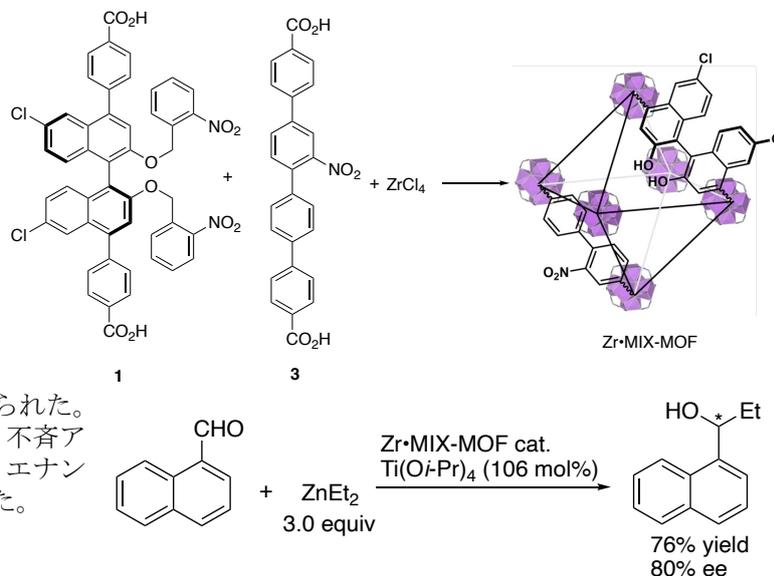
4. 研究成果

光学活性な BINOL は触媒反応や不斉認識による有機化合物の分離など様々な用途に使用されている。しかしながら、BINOL を基盤とした MOF はほとんど知られていない。そこで、ジカルボン基を有する BINOL を含む有機リンカーを新たに作成した。ジルコニウムと混ぜて MOF の合成を行なったが、ヒドロキシ基がジルコニウムと反応するためか、アモルファス状態の物質しか得られなかった。そこで、ヒドロキシ基をニトロベンジルアルコールで保護し、ジルコニウムと反応させることで、UiO 構造を有する MOF を合成した。UiO 型の MOF は非常に高い耐久性を有することが知られており、様々な用途に利用することができる。合成した MOF に青色 LED を照射すると保護基が外れ、フリーのヒドロキシ基を有する MOF が得られた。PXRD を測定したところ、結晶性が失われていないことが確認でき、加えて MOF を酸分解したところ保護基が外れていることが確認できた。

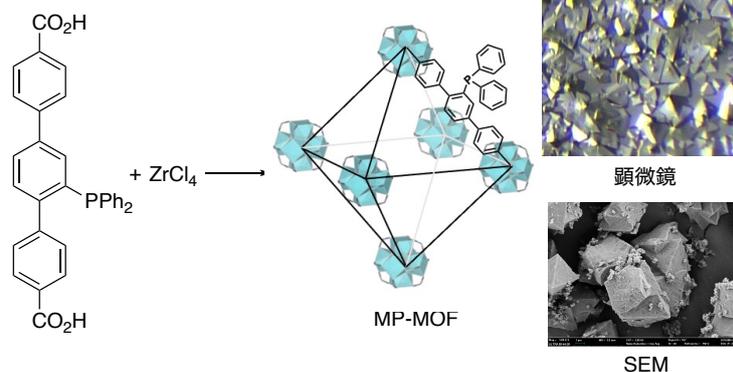


得られた MOF がチタンで錯体化させることで触媒活性をもつことを確かめるために、ジエチル亜鉛を用いてアルデヒドの不斉アルキル化反応を行なったところ、高い収率かつ中程度のエ

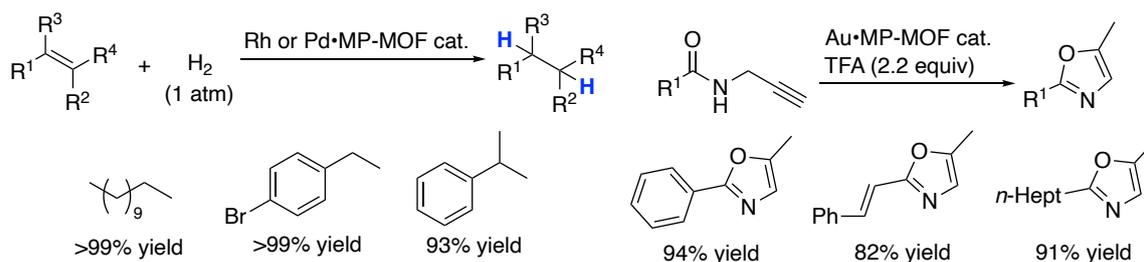
ナンチオ選択性でアルキル化反応が進行した。これは、比較的大きな BINOL が存在するため、MOF 内部の空間が少なくなり、不斉アルキル化反応を立体障害なく進行させるためのスペースが不足したためだと思われる。そこで、スペースを大きくするために、立体障害が少ないダミーとなるリンカーを混ぜて MOF の合成を行なったところ、UiO 構造を有する MOF が得られた。光による脱保護を行なった後、不斉アルキル化反応に用いたところ、ナンチオ選択性は 80% に向上した。



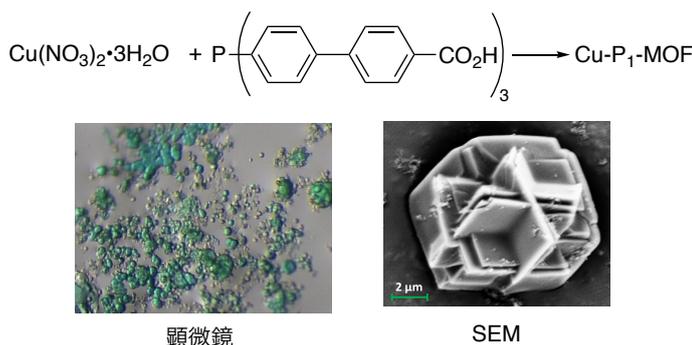
単座ホスフィン是有機化学で広範に使用される配位子であるが、単座ホスフィンを含む MOF の合成例は少ない。ジカルボン酸を有する単座ホスフィンを新たに合成し、塩化ジルコニウムと反応させたところ、UiO 構造を有する MOF を合成することができた。顕微鏡や SEM から結晶が生成していることが確認できた。合成した MOF はホスフィンの一部が酸化されていたものの、大部分は酸化されずに残っていた



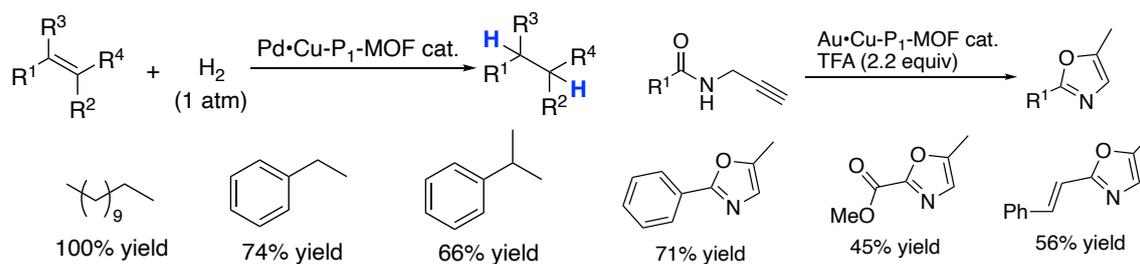
ことから、配位子としての機能を有していた。合成した MOF はロジウム、パラジウム、金などによって錯体化することができ、錯体化した後も PXRD から結晶性が維持されていることが確認できた。また、ロジウムおよびパラジウムによって錯体化された MOF は、水素化反応に対して触媒活性を示した。触媒の活性は高く、同じ条件で均一系の触媒反応を行なったが、反応は全く進行しなかった。また、どれだけ触媒が流出しているかリーチングテストを行なったが、ほとんど流出していなかった。金触媒を用いた場合には、プロパルギルアミドの環化反応に用いることができ、非常に少ない触媒で環化反応が進行した。



また、硝酸銅と 3 つのカルボキシ基を有するホスフィン有機リンカーを用いることで、新たなタイプの MOF を合成することができた。この MOF は非常に安定であり、MOF 内部の溶媒を取り除き乾燥させても結晶構造が保たれることが PXRD によって確認された。加えて、乾燥状態で 1 週間放置しても、通常酸化されやすいリン原子が酸化されなかった。この MOF は水素化反応や環化反応に対して活性を示した。パラジウムで錯体化させた MOF はさ



さまざまなアルケンの水素化反応に用いることができた。また、金で錯体化させた MOF を用いることで、さまざまなプロパルギルアミドに対して環化反応が進行した。



得られた知見に基づき、目的としていた官能基を起点とした遠隔活性化反応に関する研究を行なった。様々な検討を行なった結果、イリジウムで錯体化させたピリジンを含む UiO 型の MOF を用いて、ピリジンの窒素を起点とした C-H 水素化反応を行なったところ、均一系の触媒を用いた場合とは異なる選択性で反応が進行した。しかしながら、得られた水素化体の安定性が低いためか、単離することができなかった。

以上のように、報告者は本研究課題を通して、BINOL や単座ホスフィンを基盤とした新たな MOF を合成し、高活性な触媒を実現できた。BINOL 型の MOF は光による脱保護を用いることで目的の UiO 型の MOF を合成することができ、アルデヒドの不斉アルキル化反応に有効であった。また、単座ホスフィンを有する UiO 型の MOF も合成することができ、水素化反応や環化反応に対して高い触媒活性を示すことが分かった。また、銅と単座ホスフィンから非常に安定性の高い MOF を合成することができ、酸化されにくく、また溶媒がない状態でも安定であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 澤野卓大、片口宙、後藤祐汰、荒船博之、武内亮
2. 発表標題 光脱保護を利用した光学活性な BINOL を基盤とするMOFの合成と触媒反応への利用
3. 学会等名 第85回有機合成化学協会関東支部シンポジウム - 新潟シンポジウム -
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 澤野卓大、油井翔希、古賀満理奈、荒船博之、武内亮
2. 発表標題 単座ホスフィンを基盤とした UiO MOF による触媒反応
3. 学会等名 第85回有機合成化学協会関東支部シンポジウム - 新潟シンポジウム -
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 油井翔希、古賀満理奈、荒船博之、澤野卓大、武内亮
2. 発表標題 単座ホスフィンを基盤としたCu-MOFを用いた触媒反応
3. 学会等名 日本化学会第104春季年会（2024）
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 澤野卓大、片口宙、後藤祐汰、荒船博之、武内亮
2. 発表標題 光脱保護を利用した光学活性なBINOLを基盤とするMOFの合成
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 澤野 卓大、油井 翔希、古賀 満理奈、荒船 博之、武内 亮
2. 発表標題 単座ホスフィンを基盤とした UiO MOFの合成
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〕

-

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