

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420787

研究課題名(和文) 無機酸化物キラル触媒を目指したポリオキソメタレートのエナンチオマー分離技術の開発

研究課題名(英文) Development of separation method of enantiomer of polyoxometalate and application as chiral catalysts

研究代表者

定金 正洋 (Sadakane, Masahiro)

広島大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10342792

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムを含むpH5弱程度の水溶液中で1つのタングステンが欠損したドーソン型リンタングステート([P2W17O61]10-)の1異性体と2異性体の間には平衡が存在するという新しい現象を明らかにすることができました。また、様々な遷移金属(ルテニウム、亜鉛、マンガン、コバルト)が1つ置換したドーソン型リンタングステートの1異性体([alpha1-P2W17O61M]10-; M = Ru, Zn, Mn, Co)の簡便な合成法を見出しました。この1異性体はキラルな構造を有しており、将来キラルな材料としての可能性を持っています。

研究成果の概要(英文)：We found a new phenomena that there is an equilibrium between alpha1 and alpha2 isomer of mono-lacunary Dawson-type phosphotungstate, [P2W17O61]10-, in lithium acetate buffer (pH ca. 5). By utilizing this phenomena, we are able to synthesize alpha1-isomer of mono-transition metal substituted Dawson-type phosphotungstate, [alpha1-P2W17O61M]7- (M = Ru, Zn, Mn, Co) from the alpha2-isomer of the mono-lacunary Dawson-type phosphotungstate, [alpha2-P2W17O61]10-. The alpha1-isomer of mono-transition metal substituted Dawson-type phosphotungstate, [alpha1-P2W17O61M]7- (M = Ru, Zn, Mn, Co) is a chiral compound and have potential as chiral materials.

研究分野：無機酸化物

キーワード：ポリオキソメタレート キラル ルテニウム 触媒

## 1. 研究開始当初の背景

物質には化学組成と物理的な性質が同じなのに、右手と左手のように鏡像構造であり、お互いに重ならないものがあります。このような構造を「対掌(キラル)な構造」とよび、互いに反対の構造をもつ分子を「対掌体(エナンチオマー)」と呼びます。アミノ酸やDNAなど生体を構成する有機物の多くは片方のエナンチオマーのみからなります。生体は薬や香料などのキラルな有機分子のエナンチオマーを区別して認識し、一方のエナンチオマーは生体に望ましい効果をもたらすが、もう一方は有害となることもあります。そのため、キラルな物質のエナンチオマーの選択的合成、分離、分析は重要です。

キラルなポリオキシメタレート(POM)：タングステン(W)などの前周期遷移金属はポリオキシメタレート(Polyoxometalate: POM)と呼ばれる分子性の酸化物を形成します。POMは酸化還元能、触媒能および光触媒能を有し、触媒材料として有用な化合物であります。POMのような無機酸化物分子の中にも、数は非常に限られていますが、ドーソン型化合物の $\alpha_1$ 異性体 $[P_2W_{17}O_{61}M]^{n-}$ やケギン型化合物の $\beta_2$ 異性体 $[XW_{11}O_{39}M]^{n-}$ などはキラルな構造を有するものもあります。もしこれらキラルなPOMのエナンチオマーを分離できれば、POMが持つ優れた触媒物性と組み合わせ、キラルな有機物をエナンチオ選択的に合成したり、有機物のキラルな構造の検出するエナンチオ選択的POM触媒への新しい応用展開が期待できます。

キラルなPOMは数が少ない上に、エナンチオマーを分離できた成功例は数例のみです。Hasenknopfらはドーソン $\alpha_1$ 型 $[P_2W_{17}O_{61}SnCH_2CH_2C=O]^{6-}$ とキラルなペプチドとの反応速度の違いを使ってエナンチオマーの分離に成功しました(*Angew.Chem.Int.Ed.*2006.45.3324.)。また、成毛らは $[(PW_{11}O_{39})_2Pr]^{11-}$ とキラルなアミノ酸であるプロリンとの相互作用により $[(PW_{11}O_{39})_2Pr]^{11-}$ -(LまたはD-プロリン)複合体のエナンチオマー合成に成功しています(*Inorg.Chem.* 2011,50,7535.)。しかも、これらの分離したエナンチオマーを触媒またはセンサーとして応用できた例はありません。

## 2. 研究の目的

申請者はルテニウム(Ru)を含むPOMの合成、構造解析、触媒への応用研究を行い、ルテニウム分子骨格中に持つ様々な新規POMの合成法を確立してきました。また、これら分子中に含まれるRuは有機化合物との反応性に富むことも見出しました。その中で最近、新規キラルドーソン型化合物( $\alpha_1$ 型 $[P_2W_{17}O_{61}Ru(dmsO)]^{8-}$ )の合成および構造解析に成功しました(*Inorg.Chem.* 2014, 53, 3526.)。これらの化合物の中にはエナンチオマーが等量に混合しているが、Ruとキラルな有機化合物を反応させ、これらPOMのエナ

ンチオマーを分離することを目的としました。

## 3. 研究の方法

申請者が合成と構造解析に成功したキラルドーソン型POM化合物( $\alpha_1$ 型 $[P_2W_{17}O_{61}Ru(L)]^{8-}$ , L:配位子)とキラル有機化合物との反応性や相互作用を利用して、POMとキラル有機化合物とのディアステレオマー生成物を通じた分離、キラルなカラムクロマトグラフィーによる分離の2つの方法でPOMエナンチオマー分離を行います。

ディアステレオマー同士の物性の差を利用して分離:POMのエナンチオマーとキラルな有機物が結合すると、物理物性が異なる2種類のディアステレオマーと呼ばれる異性体となる。ディアステレオマー同士は(a)再結晶、(b)カラムクロマトグラフィーによる分離が可能である。

(a)再結晶条件(溶液の種類、再結晶の温度)を変化させ最適な分離条件を検討する。

(b)カラム充填剤と展開溶媒の種類を変えて最適分離条件を検討する。

キラルなカラムクロマトグラフィーによる直接分割:エナンチオマー分離用の充填剤を詰めたカラムを用いてPOMのエナンチオマーを分離します。キラルな充填剤との相互作用がPOMのエナンチオマー同士で異なれば、移動度に違いが生じることによりPOMのエナンチオマーが分離できます。この場合、POMをディアステレオマーに変換する必要はありません。

カラム充填剤と展開溶媒の種類を変えて最適分離条件を検討する。また、有機配位子を様々に変換し分離に適した配位子も検討します。

## 4. 研究成果

まず最初に、キラルな構造を持つPOMである1つのルテニウムを置換したドーソン型リンタングステートの1異性体( $\alpha_1$ 型 $[P_2W_{17}O_{61}Ru(dmsO)]^{8-}$ )の合成法の最適化を行いました。この化合物の合成は、我々がこれまでに見出している方法では3ステップの合成が必要で、全工程に10日程度の日数がかかる上に得られる収率は20%程度と低かったです。まずは、この1つのルテニウムを置換したドーソン型リンタングステートの1異性体をより短時間かつ高収量で得られる合成法の開発に取り組みました。

その結果、合成に用いる反応溶液のpHおよび存在する対カチオンの種類が収率に大きく影響することが明らかとなりました。また、これまでには1つのタングステンが欠損したドーソン型リンタングステートの1異性体( $\alpha_1$ 型 $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ )を原料として用いてきましたが、より合成の容易な1つのタングステンが欠損したドーソン型リンタングステートの2異性体( $\alpha_2$ 型 $[P_2W_{17}O_{61}]^{10-}$ )



Kensuke Nishiki, Naoya Umehara, Yusuke Kadota, Xavier López, Josep M. Poblet, Charyle Ayingone Mezui, Anne-Lucie Teillout, Israël M. Mbomekalle, Pedro de Oliveira, Mayumi Miyamoto, Tsuneji Sano, and Masahiro Sadakane *Dalton Transactions*, **2016**, 45, 3715-3726. 査読有

4) "Preparation and structural characterization of mono-Ru-substituted  $\alpha$ 2-Dawson-type phosphotungstate with a carbonyl ligand and other Ru(CO)-substituted heteropolytungstates" Kensuke Nishiki, Shuhei Ogo, Hiromichi Ohta, Tsuneji Sano, Masahiro Sadakane *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2015**, 2714-2723. 査読有

〔学会発表〕(計 3件)

1) 「単欠損 Dawson 型リントングステートの異性化の検討とルテニウム単置換  $\alpha$ 1-Dawson リントングステートの合成」山根康平、定金正洋、佐野庸治、津野地直 錯体討論会第66回討論会、2016年9月12日、福岡大学、福岡市

2) 「単欠損 Dawson 型リントングステートの異性化の検討と金属単置換 1-Dawson 化合物の合成」山根康平、定金正洋、佐野庸治、津野地直 日本化学会第96回春年会、2016年3月25日、同志社大学、京田辺市

3) 「単欠損 Dawson 型リントングステートの異性化の検討とルテニウム単置換 1-Dawson 化合物の合成」山根康平、定金正洋、佐野庸治、津野地直 錯体討論会第65回討論会、2015年9月21日、奈良女子大学、奈良市

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：

種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
定金 正洋 (Sadakane Masahiro)  
広島大学・工学研究院・准教授  
研究者番号：10342792

(2) 研究分担者  
なし ( )

研究者番号：

(3) 連携研究者  
なし ( )

研究者番号：

(4) 研究協力者  
なし ( )