

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410126

研究課題名(和文) エナンチオ選択的分離と触媒に適したホモキラル多孔性金属-有機構造体の創出

研究課題名(英文) Novel Homochiral Metal-Organic Frameworks for Enantioseparation and Asymmetric Catalysis

研究代表者

田中 耕一 (TANAKA, KOICHI)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：10116949

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：キラルなピナフチル骨格を有する各種のジカルボン酸配位子と種々の金属イオンとの配位重合により、新規のホモキラルMOFを合成した。キラルMOFを不均一触媒に用いて、メソエポキシドへのアルコール類およびアミン類の不斉付加反応、過酸化水素水を用いたスルフィドのMOF触媒不斉酸化反応、不斉ディールス・アルダー反応が効率よく進行することを見出した。また、キラルな微小細孔構造を持つMOF結晶をキラル固定相に用いて高速液体クロマトグラフ(HPLC)用のキラル分離カラムを調製し、これを用いて各種の光学異性体の高効率な分離法を開発することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Some novel homochiral MOFs were synthesized by solvothermal reaction of chiral BINOL dicarboxylic acids and metal ions. These homochiral MOFs were found to be useful for asymmetric catalysis and stationary phases of chiral HPLC column.

研究分野：超分子化学

キーワード：キラルMOF 不斉触媒 エナンチオマー分離 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

多孔性金属 有機構造体 (MOF: Metal Organic Frameworks) は、金属イオンあるいは金属イオンクラスターと架橋する有機配位子で自己集成的に構築することが可能であり、ゼオライトに似た規則的な三次元細孔構造を持ち、高い比表面積や熱安定性などの優れた特性を有するため最近大きな注目を集めている。MOF はナノサイズの空孔やオープンチャンネルを持ち、ガス貯蔵、異性体分離、触媒作用、センサー、ドラッグデリバリーなど様々な分野に応用され始めている。MOF へのキラリティーの導入は魅力的なテーマであり、キラル不斉触媒、ゲスト分子の不斉選択的包接やエナンチオマー分離といった潜在的な応用を可能にする。しかしながら、このような目的のためのキラル MOF の構築、およびそれらのキラル認識や不斉選択的な有機反応の触媒としての応用に関しては、申請者のグループ (*Chem. Commun.*, 2012, 48, 8577-8579. 等) および W. Lin らのグループ (*Nature Chem.* 2010, 2, 838-846. 等) の研究以外は報告例が少なく、ほとんど未開拓の領域である。

2. 研究の目的

ナノ細孔構造と化学的機能の両方を高度に制御した「キラルな多孔性金属 有機構造体」(MOF) を創出し、そのキラル細孔を高効率でクリーンな不斉有機合成反応の「反応場」および「触媒」としての用途開拓を行うのが第一の目的である。さらに、キラルな微小細孔を有する MOF 結晶を固定相に充填した HPLC および GC カラムを各種創製し、各種の「光学異性体の高効率な分離法」を開発するのが本研究のもう一つの重要な目的である。

3. 研究の方法

キラルなビナフチル骨格を有するジカルボン酸誘導体を合成し、シンコニジン等のキラル塩基を用いて光学分割を行い、光学活性な有機配位子を多数合成する。つぎに、これらの光学活性な有機配位子を金属イオンと配位重合させて、二次元あるいは三次元細孔構造を有するキラルな多孔性金属 有機構造体 (MOF) 結晶を調製する。得られた MOF 結晶の構造の詳細を、熱分析 (TG)、比表面積測定、および単結晶 X 線構造解析などの手法を用いて明らかにする。こうして合成したキラル MOF を固体触媒として用いて各種の不斉有機合成反応を検討する。また、これらのキラル MOF を固定相に充填した HPLC および GC カラムを調製し、各種の光学異性体のキラル分離について検討を行う。

4. 研究成果

キラルなビナフチル骨格を有する各種のジカルボン酸配位子を各種設計・合成し、種々の金属イオン {Cu(), Zn(), Mn(), Ni(), Co() 等} と配位重合させて、様々な細孔構造や空孔サイズを有したキラル多孔性金属 有機構造体 (MOF) を合成した。こうして合成したキラル MOF 結晶の三次元構

造を単結晶 X 線結晶構造解析、熱分析、BET ガス吸着法などの手法を用いて解明した。ナノスケール空間を持つキラル MOF 中の配位不飽和金属サイトのルイス酸性を活用する、メソエポキシドへのアルコール類およびアミン類の不斉付加反応によるエポキシドの速度論分割、不斉ディールス・アルダー反応へ応用できることを見出した。また、クリーンな酸化剤である過酸化水素水を用いたスルフィドの MOF 触媒不斉酸化反応に応用し、環境調和性の高い不斉有機合成反応が進行することを明らかにした。これらの反応は、空間制御されたキラル微小細孔中で行うので、高い基質選択性、高い不斉選択性、および触媒のリサイクル性などの点において従来にない優れた特性を示すことがわかった。次に、キラルな微小細孔構造を持つ MOF 結晶をキラル固定相に用いて高速液体クロマトグラフ (HPLC) 用のキラル分離カラムを調製し、これを用いて各種の光学異性体の高効率な分離法を開発することに成功した。また、キラル MOF 結晶のナノ空間にキラル化合物をエナンチオ選択的に吸着させることで、各種の光学異性体の分離を効率よく達成することにも成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

(1) Enantioselective Diels-Alder reaction in the confined space of homochiral metal-organic frameworks, K. Tanaka, S. Nagase, T. Anami, M. Wierzbicki, Z. Urbanczyk-Lipkowska, *RSC Adv.*, 2016, 6, 111436-111439. 査読あり

(2) HPLC enantioseparation on a homochiral MOF-silica composite as a novel chiral stationary phase, K. Tanaka, T. Muraoka, Y. Otubo, H. Takahashi, A. Ohnishi, *RSC Adv.*, 2016, 6, 21293-21301. 査読あり

(3) Efficient HPLC enantiomer separation using a pillared homochiral metal-organic framework as a novel chiral stationary phase, K. Tanaka, N. Hotta, S. Nagase, K. Yoza, *New J. Chem.*, 2016, 40, 4891-4894. 査読あり

(4) Solvent-dependent strong asymmetric amplification in the catalytic enantioselective Henry reaction using the *trans*-*N,N*-bis-biphenyl-4-ylmethyl-cyclohexane-1,2-diamine-CuCl₂ complex. K. Tanaka, T. Iwashita, E. Yoshida, T. Ishikawa, S. Otsuka, Z. Urbanczyk-Lipkowska, H. Takahashi, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 7907-7910. 査読あり

(5) Interpenetrated and non-interpenetrated homochiral metal-organic frameworks based on (*R*)-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-5,

dibenzoic acid. K. Tanaka, D. Yanamoto, K. Yoshimura, T. Anami, Z. Urbanczyk-Lipkowska. *CrystEngComm*, 2015, 17, 1291-1295. 査読あり

(6) Ring-expanded chiral rhombamine macrocycles for efficient NMR enantiodiscrimination of carboxylic acid derivatives, K. Tanaka, T. Iwashita, C. Sasaki, H. Takahashi, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2014, 25, 602-609. 査読あり

(7) Homochiral coordination polymers with nanotubular channels for enantioselective sorption of chiral guest molecules, K. Tanaka, Y. Kikumoto, N. Hota, H. Takahashi, *New J. Chem.*, 2014, 38, 880-883. 査読あり

〔学会発表〕(計 42 件)

(1) 木下磨也・田中耕一, (R)-BINOL-5,5'-ジカルボン酸由来のキラルMOFを触媒に用いたシクロヘキセンオキシドのアニリン誘導体による不斉開環反応, 2017 日本化学会 第97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 2017 年 3 月 18 日

(2) 植林佑太郎・阿南 卓・田中耕一・Lipkowska Zofia, ホモキラルMOFを不均一触媒に用いたエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応, 2017 日本化学会 第97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 2017 年 3 月 18 日

(3) 鶴崎隆行・田中耕一, (R)-BINOL-6,6'-ジカルボン酸由来のキラルMOFを触媒に用いたシクロヘキセンオキシドのアニリン誘導体による不斉開環反応, 2017 日本化学会 第97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 2017 年 3 月 18 日

(4) 宇野棕裕・田中耕一, (R)-BINOL-3,3'-ジ安息香酸を用いたキラルMOFの合成と応用, 2017 日本化学会 第97 春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス(横浜) 2017 年 3 月 18 日

(5) 寺内知也・田中耕一, (R)-BINOL-5,5'-ジカルボン酸と 4,4'-ビピリジルエチレンを用いたホモキラルMOFの合成と HPLC 光学異性体分離, 2016 第6回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀(東京) 2016 年 11 月 15 日

(6) 大塚慎也・田中耕一, アンモニウム塩で修飾したMOF触媒によるエポキシドとCO₂の環化付加反応, 2016 第6回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀(東京) 2016 年 11 月 15 日

(7) 栢原 淳・田中耕一, キラルMOF触媒を用いた cis-スチルベンオキシドの不斉アミノリシスにおける顕著な反応温度効果, 2016 第6回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀(東京) 2016 年 11 月 15 日

(8) 守岡貴彦・田中耕一, (R)-BINOL-3,3'-ジカルボン酸と 4,4'-ビピリジンをを用いたホモキラルMOFの合成と結晶構造, 2016 第6回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀(東京)

2016 年 11 月 15 日

(9) 阿南 卓・長瀬尚平・田中耕一・Zofia Lipkowska, (R)-BINOL-4,4'-ジ安息香酸由来のホモキラルMOFを固体触媒に用いたエナンチオ選択的 Diels-Alder 反応, 2016 第6回 CSJ 化学フェスタ、タワーホール船堀(東京) 2016 年 11 月 15 日

(10) K. Tanaka, T. Iwasita, E. Yoshida, T. Ishikawa, S. Otsuka, K. Okuda, Z. Lipkowska, H. Takahashi, Solvent-dependent asymmetric amplification in catalytic enantioselective Henry reaction using trans-1,2-diaminocyclohexane-CuCl₂ complex, Molecular Chirality Asia 2016, Knowledge Capital Congress Convention Center(大阪) 2016 年 4 月 21 日

(11) 小谷昌史・田中耕一, 多孔性キラルMOFを不均一触媒に用いた Diels-Alder 反応, 2016 日本化学会第96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス(京都) 2016 年 3 月 24 日

(12) 木下磨也・田中耕一, (R)-BINOL-5,5'-ジカルボン酸由来のキラルMOFを触媒に用いたシクロヘキセンオキシドのアニリン誘導体による不斉開環反応, 2016 日本化学会第96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス(京都) 2016 年 3 月 24 日

(13) 鶴崎隆行・大坪泰洋・田中耕一, (R)-BINOL-6,6'-ジカルボン酸由来のキラルMOFを触媒に用いたシクロヘキセンオキシドのアニリン誘導体による不斉開環反応, 2016 日本化学会第96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス(京都) 2016 年 3 月 24 日

(14) 宇野棕裕・田中耕一, (R)-BINOL-3,3'-ジ安息香酸を用いたキラルMOFの合成と光学異性体分離への応用, 2016 日本化学会第96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス(京都) 2016 年 3 月 24 日

(15) 栢原淳・田中恭平・田中耕一, ホモキラルMOF触媒による cis-スチルベンオキシドのアニリン誘導体による不斉開環反応, 2016 日本化学会第96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス(京都) 2016 年 3 月 24 日

(16) 大塚慎也・田中耕一, アンモニウム塩で修飾したMOF触媒によるエポキシド類へのCO₂の固定化, 2016 日本化学会第96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス(京都) 2016 年 3 月 24 日

(17) 守岡貴彦・田中耕一, (R)-BINOL-3,3'-ジカルボン酸と 4,4'-ビピリジンをを用いたホモキラルMOFの合成と結晶構造, 2016 日本化学会第96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス(京都) 2016 年 3 月 24 日

(18) 寺内知也・田中耕一, (R)-BINOL-5,5'-ジカルボン酸と 4,4'-ビピリジルエチレンを用いたホモキラルMOFの合成と光学異性体分離, 2016 日本化学会第96 春季年会, 同志社大学, 京田辺キャンパス(京都) 2016 年 3 月 24 日

(19) 長瀬尚平・阿南卓・田中耕一・Lipkowska

Zofia, (R)-BINOL-4,4'-ジ安息香酸を用いた
ホモキラルMOFの合成と光学異性体分離,2016
日本化学会第96春季年会,同志社大学,京田
辺キャンパス(京都)2016年3月24日

(20)K. Tanaka, Chromatographic
enantioseparation using double-pillared
homochiral MOF in HPLC, International
Chemical Congress of Pacific Basin
Societies, Honolulu, Hawaii (USA) 2015年
12月15日

(21) K. Tanaka, K. Kubo, M. Shiro,
Asymmetric catalytic sulfoxidation with
H₂O₂ using chiral metal-organic framework
crystals, 4th international Conference on
Metal-Organic Framework Compounds, 2014,
Kobe Convention Center, Kobe.2014年9月
30日

(22) K. Tanaka, K. Kubo, T. Muraoka, Novel
Chiral Metal-Organic Framework Crystals
for Asymmetric Catalysis and Enantiomer
Separation, 7th International Symposium on
Nanoporous Materials-VI, Niagara Falls,
Canada. 2014年6月23日.

その他 20件

〔図書〕(計2件)

(1)田中耕一, ナノ空間材料ハンドブック第
2章 金属錯体系(MOF類);第3節 ホモキ
ラル多孔性金属有機構造体, エヌ・ティー・
エス、493ページ, 2016.

(2)K. Tanaka, Non-covalent Interactions
in the Synthesis and Design of New
Compounds Chapter 12: Asymmetric
azamacrocycles as chiral solvating agents,
Wiley,455ページ, 2016.

〔産業財産権〕

出願状況(計 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 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

<http://www2.itc.kansai-u.ac.jp/~ktanak/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 耕一 (TANAKA, KOICHI)
関西大学・化学生命工学部・教授
研究者番号: 10116949

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

()

研究者番号:

(4)研究協力者

()