

講演番号：3F07-11

質疑応答日時、会場：3月20日 13:30～ ミーティングルーム F

超臨界流体クロマトグラフィーと結晶スポンジ法を連結した分析系における極性溶媒耐性結晶スポンジの活用

Application of crystalline sponges resistant to polar solvents in supercritical fluid chromatography coupled to crystalline sponge X-ray analysis

○三輪 真由佳、北田 直也、谷口 慈将 (キリン HD キリン中央研)

○Mayuka MIWA, Naoya KITADA, Yoshimasa TANIGUCHI (Kirin Holdings)

【背景・目的】我々は、超臨界流体クロマトグラフィー（以下 SFC）と結晶スポンジ（以下 CS）法を連結することで、多成分試料における構造解析対象化合物の分離、単離、構造決定がシームレスに実現できることを示している (SFC-CS 法)¹⁾。一方、先行研究で用いた ZnCl_2 と 2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (tpt) から作製した CS ($[(\text{ZnCl}_2)_3 \cdot (\text{tpt})_2]_n$) は MeOH や MeCN に耐性が無いため、SFC-CS 法を実施する際の移動相モディファイア溶媒に制約が伴う。そこで、本研究ではこれらの溶媒に耐性のある CS を探索し、モディファイアを限定しない SFC-CS 法の実現を目指した。

【結果】金属イオン、リガンドの組合せとして CuBr と benzene-1,3,5-triyl triisonicotinate から作製した CS²⁾、および $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4,4'-bipyridine、(*R*)-mandelic acid（若しくは(*S*)-mandelic acid）から作製した CS³⁾がそれぞれ MeOH、MeCN に耐性があることを見出した。これらの CS を活用することで、モディファイアを限定することなく SFC-CS 法が可能となり、位置異性体や立体異性体混合物の分離と構造決定という難易度の高い解析を極めて迅速に実現できることを示した。

1) 第 31 回クロマトグラフィー科学会（静岡産業経済会館、2020 年 11 月 18–20 日）

2) Chem. Asian J., 2017, 12, 208–211

3) J. Am. Chem. Soc., 2015, 137, 12045–12049

Introduction: Supercritical fluid chromatography (SFC) coupled to the crystalline sponge (CS) X-ray analysis is a powerful analytical platform for separation, isolation and structural elucidation of a target compound. However, $[(\text{ZnCl}_2)_3 \cdot (\text{tpt})_2]_n$ (tpt=2,4,6-tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazine), the CS used in our previous study, is incompatible to MeOH and MeCN which frequently compose mobile phase in SFC as a modifier. To improve versatility of SFC-CS analysis, we explored the CS resistant to MeOH and MeCN.

Results: We found that CS made from CuBr and benzene-1,3,5-triyl triisonicotinate is resistant to MeOH and that CS made from $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4,4'-bipyridine and (*R*)-mandelic acid (or (*S*)-mandelic acid) is resistant to MeCN. Utilizing these CS allowed SFC-CS analysis without limiting the modifier in SFC, and we showed very rapid separation and structural elucidation of positional and stereo isomers, which was quite arduous in a conventional analytical way.

crystalline sponge method, supercritical fluid chromatography, metal organic frameworks

発表責任者：三輪 真由佳 (Mayuka_Miwa@kirin.co.jp)