

## キラルな配位高分子Labtbの合成およびキラリティの可視化

<sup>1</sup>九大院工, <sup>2</sup>九大CMS, <sup>3</sup>分子研

○山田鉄兵<sup>1,2</sup>, 江口稔季<sup>1</sup>, 成島哲也<sup>3</sup>, 君塚信夫<sup>1,2</sup>

### Synthesis of a Chiral Metal-Organic Framework, Labtb and the Visualization of Its Enantiomer Excess

○Teppei Yamada<sup>1,2</sup>, Toshiki Eguchi<sup>1</sup>, Tetsuya Narushima<sup>3</sup>, Nobuo Kimizuka<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science, Kyushu University, Japan

<sup>2</sup> Center for Molecular Systems, Kyushu University, Japan

<sup>3</sup> Institute for Molecular Science, Japan

**【Abstract】** A microporous, robust and chiral metal–organic framework (MOF) crystalline particles were synthesized and its enantiomer excess (e.e.) in particle-level was visualized by circular dichroism (CD) imaging. Labtb was selected because of its thermal and chemical robustness and chiral space group, while it had been obtained as a racemic conglomerate previously. In the manuscript, enantioselective synthesis of Labtb was achieved by using a complex of lanthanum and homochiral phenylalanine as a precursor. Strong circular dichroism signal of methyl orange was observed by introducing it into the chiral Labtb. The particle-level e.e. of the chiral Labtb was estimated by microscopic CD observation, and high e.e. was obtained.

**【序】** 分子のキラリティの認識は、生体分子など、様々な場面で重要である。キラル配位高分子 (Chiral metal-organic frameworks, CMOF) は、ナノスケールの空間を有しており、ゲスト分子との間の多点相互作用を用いることでキラリティの認識が可能であると考えられるため、近年注目を集める。

CMOF を合成するには二つの方法がある。ひとつめはキラルな有機配位子を用いて MOF を合成する方法で、片方のエナンチオマーを選択的に合成できるというメリットがある。しかし配位子の有機合成ステップが必要である点や、有機分子上の不斉点が高温でラセミ化する可能性がある点に課題がある。

二つ目は (アキラルな) 配位子と、金属イオンとの配位方向にキラリティを導入する方法である。この方法では単純なアミノ酸などのキラル指向剤を用いて、左右のエナンチオマーの比率を制御する。複雑な有機合成反応を必要としないというメリットがあるが、これまでは化学的に安定性の低い CMOF しか報告されていない。

二つ目の方法で不安定な MOF しか得られていない理由を以下に考察する。この方法では、エナンチオマー過剰率の定量のために、多数の単結晶に対して結晶構造解析を行い Flack パラメータを評価する。そのため結晶性の高い MOF を用いる必要がある。ところが一般に、MOF の結晶性は結晶成長時の溶解–沈殿平衡に依存するため、結晶性が良い MOF は溶媒に対してある程度の溶解性がある。そのため、必然的に化学的に不安定な CMOF しか得られていなかった。

以上の理由により、これまで化学的・熱的に安定な CMOF は得られていなかった。本発表では Labtb に焦点を当てた。Labtb (H<sub>3</sub>btb = トリメシン酸) は、熱およびアンモニアなどの化学物質に対して非常に安定であり、さらにキラル空間群 R32 を有

するが、これまではラセミ混合物として得られていた。我々は La とフェニルアラニンの錯体を前駆体として Labtb を合成することで、キラリティを誘起した。

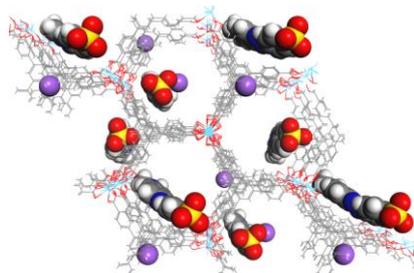
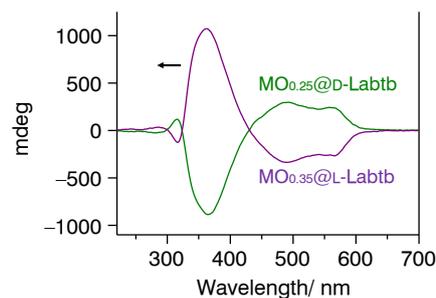
また得られた Labtb のエナンチオマー過剰率を評価するため、メチルオレンジを Labtb の細孔に導入し、その誘起 CD を CD 顕微鏡で観測した。

**【実験】**硝酸ランタン 6 水和物と L-または D-フェニルアラニン (Phe) とをメタノールと水の混合溶媒中で反応させることで、La-Phe 錯体を粉末として得た。この粉末とトリメシク酸とを、DMF、メタノールおよび水の混合溶媒中で反応させることで Labtb 錯体を得た。以降 L-または D-Phe を用いて合成したものを、それぞれ L-または D-Labtb と呼ぶ。得られた配位高分子は水、メタノールで洗浄し、130 °C で乾燥させたのち、デカンテーション法で粗大粒子を取り除いた。

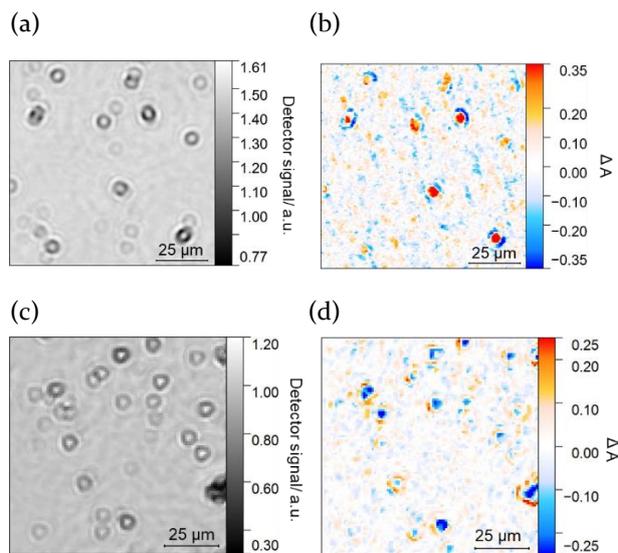
得られた L-および D-Labtb をメチルオレンジの水溶液に浸漬することでメチルオレンジを導入した。得られた微結晶粉末をスライドガラスに分散し、CD イメージング法により観測することで、微結晶粉末のキラリティを評価した。

**【結果及び考察】**得られた D-および L-Labtb から 300 nm 付近に 120 mdeg 程度の強い CD シグナルを観測し、キララルな配位高分子が得られていることがわかった。この Labtb にメチルオレンジを導入した。以下 MO@Labtb と呼ぶ。元素分析および TG 測定から、L-および D-Labtb には、それぞれ 0.35 および 0.25 等量のメチルオレンジが吸着していると見積もられた。このメチルオレンジを吸着した Labtb は、Fig. 1 に示すように 360 nm 付近に、1000 mdeg 程度の極めて強い誘起 CD シグナルが観測された。メチルオレンジ分子はアキラルであるが、Labtb に吸着することで、Fig. 1 に示すように細孔の配位子及び金属イオンとの相互作用が生じることで CD が誘起されたと考えられる。

得られた MO@Labtb の粉末微結晶の CD シグナルをマッピングした結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a)および Fig. 2(c)には顕微鏡画像を示す。それぞれの同一視野で CD マッピング測定を行った結果を Fig. 2(b)および Fig. 2(d)に示す。粉末結晶の存在するところに CD シグナルが観測されており、また Fig. 2(b)では正の、Fig. 2(d)では負のシグナルが観測されていることから、個々の結晶粉末の CD シグナルの観測に成功したと考えられる。またこの粉末のシグナルを数えることで、MO<sub>0.25</sub>@d-Labtb では約 95%、MO<sub>0.35</sub>@l-Labtb では約 77% の、粒子単位のエナンチオマー過剰率が存在していることがわかった。



**Figure 1.** (Top) DR-CD spectra of MO<sub>0.25</sub>@D-Labtb and MO<sub>0.35</sub>@L-Labtb. (Bottom) calculated structure of MO@Labtb.



**Figure 2.** Results of CD imaging. Microscope imaging of (a) MO<sub>0.25</sub>@D-Labtb and (c) MO<sub>0.35</sub>@L-Labtb. (b) and (d) are corresponding CD images of (a) and (c), respectively.  $\lambda = 400$  nm.