

アクリジン骨格を基盤とした一次元性ダブルウォールナノチューブの構築と固体電子移動反応場としての応用

(東理大理) ○岸 寛之・緒方 大二・湯浅 順平

Acridine-based 1D double-wall nanotubes as a scaffold for solid-state electron transfer

(*Fac. Sci., TUS*) ○Hiroyuki Kishi, Daiji Ogata, Junpei Yuasa

In this study, novel supramolecular Zn^{2+} complexes (**1**) were synthesized from bridging ligands (L_A). Crystal structure analysis revealed that **1** are multinuclear double-walled macrocyclic complexes and have a one-dimensional aligned nanotube structure. The structure is rigid and robust, and L_A has an acridine backbone with excellent electron-accepting ability, which enables the inclusion of electron-donor guest molecules. When carbazole was encapsulated and brought into contact with the solid oxidant $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, the color changed, suggesting that the carbazole was oxidized. Therefore, we considered that this structure could be applied as a solid-state electron transfer reaction field.

Keywords : Supramolecular complex, Acridine, Zinc, Solid-state electron transfer

固体内でのナノスケールの電子移動 (ET) は、機能性ナノ材料の設計において重要な要素の一つである。ナノ材料の中でもユニークな構造であるナノチューブは、電子と正孔をナノチューブ内に蓄積させることによって、固有の電子状態を提供する実用的なナノ材料である。しかし、カーボンベースのナノチューブ材料は、アーク放電法や高温などの苛烈な条件で反応させるため、サイズや形状の制御が困難である。そこで、有機分子または金属大環状分子を柱状に配置し、非共有結合を用いてボトムアップ的に合成することで、サイズや形状の制御が容易な結晶系ナノチューブ材料を作製することができる。こうした考えから、現在、ナノチューブを形成する超分子金属錯体の研究が盛んに行われている。¹⁾

本研究では、新規架橋配位子 L_A と Zn^{2+} から新規大環状金属錯体を合成した (**Figure. a**)。単結晶 X 線構造解析から、これらは多核のダブルウォール大環状錯体 **1** を形成し、一次元状に配列したナノチューブ構造を持つことを明らかにした。この構造は一般的な環状錯体と比べて剛直かつ堅牢であり、また L_A は電子受容能に優れたアクリジン骨格をもつため、電子ドナーゲスト分子 (D_G) を包摂できる。実際にカルバゾール (Cz) をゲストとして包摂させ、固体酸化剤である $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ を接触させると Cz が酸化されて黒褐色に変化した (**Figure. b**)。このことから、固体状態で電子移動反応が行われたことが示唆された。

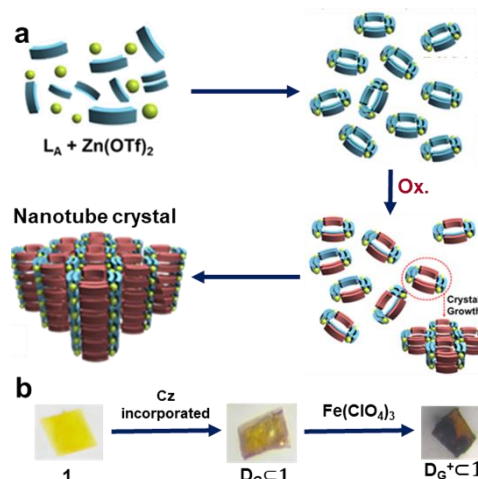


Figure. a) Synthesis of double wall nanotube crystal **1**. b) Change of crystal color.

1) Otsubo, K. Wakabayashi, Y. Ohara, J. Kitagawa, H. et al. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 291–295.