

チオキサントン骨格配位子をビルディングブロックとしてもつ亜鉛ホスト錯体の合成

(東理大理) ○井上 安海・湯浅 順平

Zinc-driven self-assemble cage having thioxanthone-based ditopic ligands

(*Fac. Sci., TUS*) ○Ami Inoue, Junpei Yuasa

In the present study, we reported synthesis of a new thioxanthone based ligand (L) and its use of zinc metallacycles (cyc-Zn₄L₈). The successful formation of cyc-Zn₄L₈ was indicated by titration experiments of L by Zn²⁺ with the help of UV/Vis absorption and ¹H NMR spectroscopies.

Keywords : Zinc, thioxanthone, host-guest, complex

トラス構造をもつナノチューブは内部チャンネルへの物質取り込みが可能な開放系と、その大部分が外壁によって外界から遮蔽される閉鎖系の 2 つの性質を併せ持つ。このような非閉鎖系空間としての性質をもつナノチューブは外界から内包物質を保護しつつナノメートルスケールで 1 次元的に物質輸送を可能にする魅惑的なホスト材料の一つである。特に、環状構造をもつマクロサイクルを最小の構成単位として 1 次元的に積層させ、ボトムアップ的に構築する超分子系ナノチューブは事前の分子設計により合理的にナノチューブ構造を構築することができる。これに関連し、最近我々はアクリジンおよびアクリドン配位子(L)を 4 つの Zn²⁺イオンによって環状連結させた Zn₄L₈型のメタロサイクルを 1 次元的に積層させた結晶性 2 重壁ナノチューブ ([Zn₄L₈]_n)について報告している¹。本研究ではこのボトムアップ型ナノチューブ構造の汎用性を拡張する目的でアクリドンの類似骨格であるチオキサントンを配位子化(L')し、同系統の手法で結晶性 2 重壁ナノチューブ ([Zn₄L'₈]_n)を構築できるかについて検討した。

¹H NMR を用いた PF₆⁻の滴定実験から本研究で新規に合成した Zn₄L'₈ 型の錯体はゲスト分子として PF₆⁻と相互作用することが確かめられ、先行研究と同様の Zn₄L₈ 型のメタロサイクル構造をもつことが示唆された (**Figure 1**)。一方、本研究で新規に合成した Zn₄L'₈ 型錯体は結晶化を行うと針状の結晶を与えた。この針状結晶を用いた PF₆⁻のゲスト交換反応実験から、この針状結晶が 1 次元性の空隙をもつチューブ構造であることがわかった。

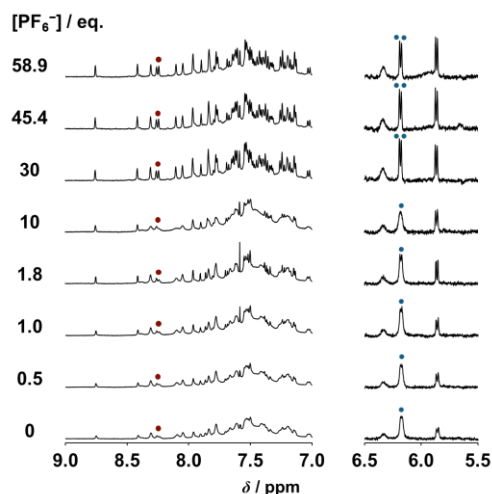


Figure 1. Stacked ¹H NMR spectra of Zn₄L'₈ (1.0 × 10⁻³ M) in the presence of KPF₆ (0–58.9 × 10⁻³ M) in CD₃CN.

- 1) Ogata, D.; Koide, S.; Kishi, H.; Yuasa, J. *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 4412.