

6,6'-チオビス(4-*tert*-ブチル-2-ヒドロキシメチルフェノール)を配位子とした四核亜鉛(II)錯体の結晶による芳香族カルボン酸位置異性体の選択的捕捉

(東北大院工¹⁾) ○原 佳祐¹・三好 幾子¹・諸橋 直弥¹・服部 徹太郎¹

Selective capture of regioisomers of aromatic carboxylic acids with crystals of a tetranuclear zinc(II) complex ligated by 6,6'-thiobis(4-*tert*-butyl-2-hydroxymethylphenol) (*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Keisuke Hara, Ikuko Miyoshi, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori

The development of separation materials that exhibit high efficiency and selectivity toward target organic molecules is highly desired in industry from the perspectives of environmental adaptability and economy. We previously reported the selective inclusion of organic molecules with crystals of *p*-*tert*-butylthiacalix[4]arene (TCA). However, the inclusion has drawbacks of guest scope and quantitativity. In this study, we report the preparation of tetranuclear zinc(II) complex $[\text{Zn}_4\text{L}_2(\text{MeO})_2(\text{AcO})_2]$ (**2**) ligated by thiobisphenol **1** (H_2L) having a partial structure of TCA, and its inclusivity toward regioisomers of aromatic carboxylic acids. The zinc complex **2** could be readily prepared by mixing ligand **1** and ZnAc_2 in methanol (Fig. 1). Inclusion experiment was performed by suspending the crystals of **2** in a solution containing a mixture (2 molar equiv each for **2**) of *o*-, *m*-, and *p*-anisic acid or 1- and 2-naphthoic acid. From the solutions, **2** captured *o*-anisic acid and 1-naphthoic acid with high selectivity and high quantitativity by the exchange of the acetate ions on the metal centers.

Keywords : Calixarene; Metal complex; Separation; Aromatic carboxylic acids

工業分離プロセスにおける環境負荷低減や低コスト化の観点から、目的有機分子を高効率かつ高選択性に捕捉する分離材料の開発が強く望まれている。我々は、*p*-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン(TCA)の結晶による有機分子の選択的捕捉に成功している¹⁾。しかし、ゲスト適用性や定量性などに課題があった。本研究では、TCAの部分構造を有する配位子から四核亜鉛錯体**2**を調製し、その結晶を用いて芳香族カルボン酸の位置異性体を選択的かつ定量的に捕捉することに成功したので報告する。

配位子**1**から、四核亜鉛錯体**2**を合成した(Fig. 1)。アニス酸およびナフトエ酸の各異性体に対して2モル当量ずつ含む溶液中に、**2**の結晶を懸濁させ、包接実験を行った。

その結果、**2**は亜鉛上のアセテートイオンとの交換により*o*-アニス酸と1-ナフトエ酸を高選択的かつ高い定量性で捕捉した。

1) N. Morohashi, T. Hattori, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **2018**, 90, 261.

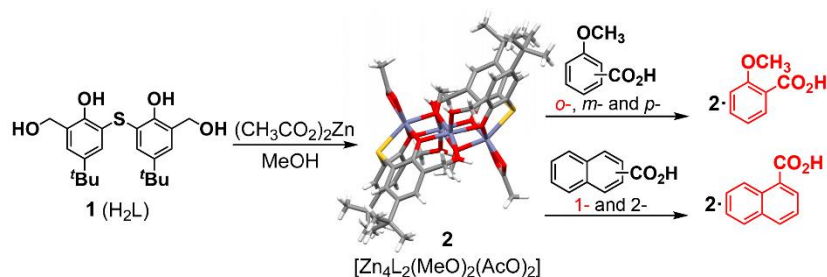


Fig. 1 Synthesis of tetranuclear zinc(II) complex **2** and selective inclusion of regioisomeric aromatic carboxylic acids with **2**.