

ピラーアレーンを用いたホスト-ゲスト錯体の 結晶構造および相転移挙動

¹東北大院工, ²東北大多元研, ³金沢大院理工

○青山優¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 島田康生³, 秋根茂久³, 生越友樹³, 芥川智行^{1,2}

Crystal Structures and Phase Transition Behaviors of Host-Guest Complexes based on Pillar[n]arenes

○Yu Aoyama¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Yasuo Shimada³, Shigehisa Akine³, Tomoki Ogoshi³, and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

²IMRAM, Tohoku University, Japan

³Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Japan

【Abstract】 Macrocyclic host molecule of pillar[n]arenes can form various type of host-guest molecular complexes. Herein, the host-guest complexes between pillar[n]arene and polar guest molecules were prepared and evaluated their crystal structures and dielectric properties. 1,4-Diethoxypillar[5]arene (DE[5]) and 1,4-diethoxypillar[6]arene (DE[6]) were focused on the present host molecules. The molecular complexes of DE[5] were confirmed in the guests of $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ and CH_3I , whereas those of DE[6] were observed in pyrrole, tetrahydrofuran, quinuclidine, thiazole, thiophene, and furan based on the ^1H NMR spectra. Temperature-dependent structural change and phase transition behavior of $\text{DE}[6] \supset 2(\text{Pyrrole})$ around 205 K were evaluated by single crystal X-ray structural analyses and DSC measurements. The molecular structure of pyrrole showed highly-disordered state at high temperature phase ($T = 223$ K), which changed to the ordered one at low temperature phase ($T = 90$ K). The dielectric phase transition behavior of $\text{DE}[6] \supset 2(\text{Pyrrole})$ and the other host-guest molecular complexes will be discussed.

【序】 ホスト-ゲスト錯体は、空孔を有するホスト分子がゲスト分子と非共有結合により相互作用する事で形成する分子性錯体である。ホスト分子は、ゲスト分子に対するサイズ選択性があり、ガスセンサーなどの様々な応用が考えられる。これまでに多くのホスト分子が開発されているが、2008年に、新たなホスト分子であるピラーアレーンが生越らにより見いだされた^[1]。ピラーアレーンは、高対称性の柱状の分子形状を有する大員環ホスト分子であり、様々なゲスト分子を包接錯体の形成が可能である。本研究では、ホスト分子であるピラーアレーンと極性ゲスト分子からなるホスト-ゲスト錯体を作成し、極性分子の運動に

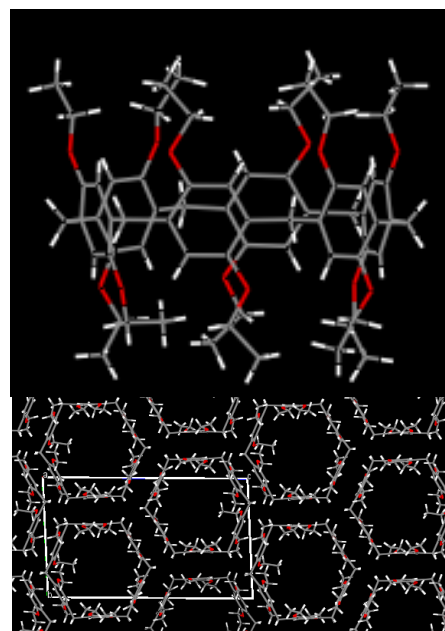


Fig. 1. Crystal structures of 1,4-diethoxypillar[6]arene (DE[6])

由来する誘電応答システムの創製を試みた。

【実験】ホスト分子には DE[5]と DE[6]を用いた。DE[5]の極性ゲスト分子には、ハロゲン基が導入された $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ および CH_3I を、DE[6]に対しては pyrrole、tetrahydrofuran、quinuclidine、thiazole、thiophene および furan との錯体形成を検討した。結晶は、溶媒であるゲスト分子に、DE[5]または DE[6]を溶解させ結晶化を行った。得られた結晶の ^1H NMR 測定から、ホスト-ゲスト錯体の形成を確認した。

【結果・考察】ホスト分子として DE[5]を用いた場合、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ および CH_3I 、DE[6]では、全てのゲスト分子とのホスト-ゲスト錯体の形成を ^1H NMR スペクトル測定から確認した。DE[5] \supset 2(CH_3I)および、DE[6] \supset 2(Pyrrole)錯体の単結晶 X 線構造解析から、それぞれのゲスト分子の包接様式を評価した(Figure 2)。ホスト分子内の空孔に、2分子のゲスト分子が包接され、これは ^1H NMR スペクトルと一致する結果であった。ホスト-ゲスト錯体の相転移挙動は、DSC 測定から検討した(Figure 3)。DE[5] \supset 2(CH_3I)で相転移は観測されなかったが、DE[6] \supset 2(Pyrrole)では約 205 K で可逆な相転移が出現した。低温相 I と高温相 II では、ゲスト分子である Pyrrole 分子の配向状態が異なることが判明した。高温相である 223 K では、Pyrrole 分子の配向はディスオーダーしていたが、低温相の 90 K ではディスオーダーが消失した。これらの結果より、DE[6] \supset 2(Pyrrole)結晶は、Pyrrole 分子の熱励起運動に起因する秩序—無秩序型の相転移を示すと考えられる。本講演では、相転移に伴う誘電応答と他のホスト-ゲスト結晶の結果を含めて報告する予定である。

【参考文献】

[1] T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 5022(2008)

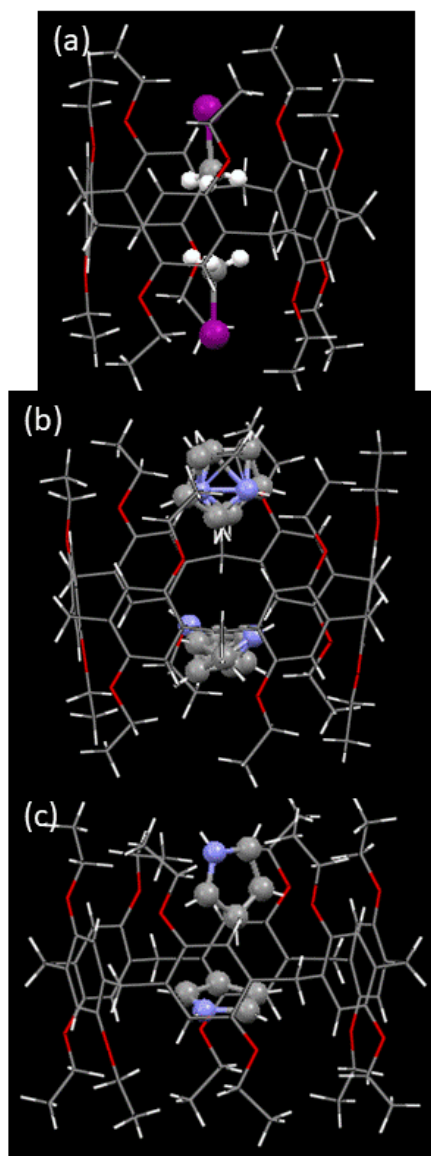


Fig. 2. Crystal structures of (a) DE[5] \supset 2(CH_3I), (b) DE[6] \supset 2(Pyrrole) at 223 K, (c) DE[6] \supset 2(Pyrrole) at 90 K

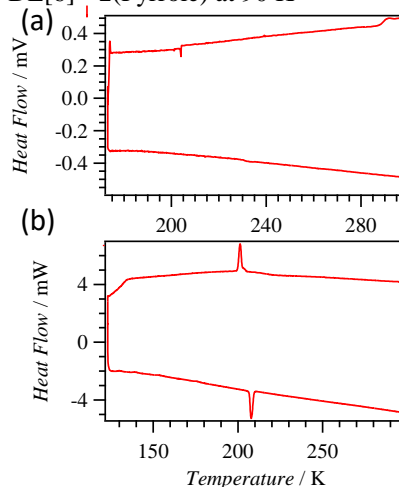


Fig. 3. DSC charts of (a) DE[5] \supset 2(CH_3I) and (b) DE[6] \supset 2(Pyrrole).