

テトラ[3,4]チエニレンテトラカルボン酸の形成する 多様なホスト-ゲスト結晶

¹東北大院工, ²東北大多元研

○小澤優喬¹, 武田貴志^{1,2}, 星野哲久^{1,2}, 芥川智行^{1,2}

Diverse Host-Guest Crystals of Tetra[3,4]thienylenetetracarboxylic Acid

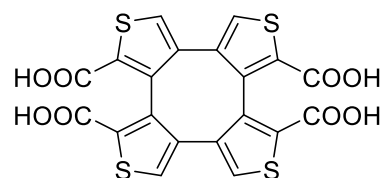
○Masataka Ozawa¹, Takashi Takeda^{1,2}, Norihisa Hoshino^{1,2}, Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

² Institute of Multidisciplinary Research of Advanced Materials, Tohoku University, Japan

【Abstract】 Cyclooctatetraene (COT) derivatives form tub-shape molecular structure with non-aromaticity and expect to form unique clathrate host-guest crystals. However, their physical properties and molecular assembly structures have not been studied enough. In this work, tetra[3,4]thienylenecarboxylic acid (**1**) was prepared and its hydrogen-bonding host-guest molecular crystals were evaluated in the structural point of view. Recrystallization of **1** from various solvents such as methanol-H₂O, quinoline, ethanol and so on yielded a variety of solvent clathrated host-guest molecular crystals. These crystals formed diverse molecules assembly structures, for example, layer, channel, and reticular assembly structures, depending on the hydrogen-bonding between host and guest solvents. Solvents were removed by thermal annealing, and there was two kinds of desolvated crystals according to the guest molecules. Especially, **1**•(EtOH)₄ crystals showed the reversible desorption-adsorption behavior.

【序】 シクロオクタテトラエン(COT)は、tub 型の分子構造を有することが知られ、平面の π 電子系化合物と比較して、ユニークな包接結晶の形成が期待される。我々は、置換基の導入が容易な COT 誘導体であるテトラ[3,4]チエニレンに着目し、水素結合性のカルボキシル基を 4 箇所に導入した化合物 **1** を新規に合成した。



Scheme1 Molecular structure of **1**

1 を様々な溶媒から再結晶すると、それぞれの溶媒を包接した単結晶が得られ、ホスト分子 **1** と溶媒間の分子間水素結合の相違により多様な分子集合体構造が得られ、これら結晶の脱溶媒に伴う構造変化および溶媒再吸着について検討を行ったので報告する。

【実験】 テトラ[3,4]チエニレンは、既報に従って合成した^[1]。テトラ[3,4]チエニレンに *n*-BuLi を作用させテトラアニオンとし^[2]、CO₂ と反応させることで **1** を合成した。**1** を水-メタノール、エタノール、キノリンなどの溶媒から再結晶を行い、単結晶 X 線構造解析を用いた構造評価を行った。これらの結晶を加熱し溶媒を除いた後、エタノールを気相拡散することでエタノール再吸着能について評価した。

【結果と考察】 結晶化条件と得られた結晶の組成・構造の特徴を Table1 にまとめた。メタノール-水から得られた単結晶は、5 分子の水を包接し、水分子がレイヤー構造を形成していた (Fig. 1)。ホスト分子 **1** は、カルボキシル基と水分子間の水素結合によって

Table1 Crystallization conditions, formula and structures of (**1**)(solvent)

Crystallization condition		Formula	Structure
Solvent	Temperature		
MeOH:H ₂ O(=1:1)	r.t.	(1)(H ₂ O) ₅	Layer
Quinoline	140°C→r.t.	(1)(quinoline) ₅	Reticular
EtOH	120°C→r.t.	(1)(EtOH) ₄	Channel

連結されていた。一方、キノリンから得られた単結晶は、5 分子のキノリンを包接しており、結晶中でホスト分子 **1** は網状構造を形成していた (Fig. 2)。水素結合はカルボキシル基とキノリン間で閉じており、**1** 同士はチオフェン環を向かい合わせて配列していた。その面間距離は約 3.47 Å であり、 π - π 相互作用によってホスト分子 **1** の網状骨格が形成すると考えられる。エタノールから成長させた単結晶は、4 分子のエタノールを包接しており、チャンネル構造を有していた (Fig. 3)。他の結晶と異なり、ホスト分子 **1** の 4 つのカルボキシル基のうち 3 つがエタノールと水素結合を形成し、残りの 1 つは隣り合う **1** のカルボキシル基と分子間水素結合を形成し、ダイマー構造を形成していた。このダイマー間を埋めるように、チャンネル内にエタノールが存在していた。

ホスト-ゲスト結晶の溶媒吸脱着挙動を評価した。水、キノリン、エタノールを包接した結晶を加熱し、溶媒脱離後の粉末 PXRD のパターンを Fig.4 に示す。水またはキノリンを脱離させた場合のピークは互いに類似しているのに対し、エタノールを脱離させた後のパターンは異なっていた。水脱離後の粉末 (**1**_{desorb H₂O}) およびエタノール脱離後の粉末 (**1**_{desorb EtOH}) を用いて、エタノールを 1 日間再吸着させたところ、それぞれ、**1**•(EtOH)_{1.5} と **1**•(EtOH)₄ の組成のゲスト再吸着が TG チャートの重量減少から確認された (Fig. 5)。また、**1**_{desorb H₂O} から得られた結晶に EtOH を 4 日間気相拡散させると、**1**•(EtOH)₄ の形成が確認された。この結果は、**1**_{desorb H₂O} 結晶には、異なる環境のエタノール吸着サイトが存在することを示唆している。

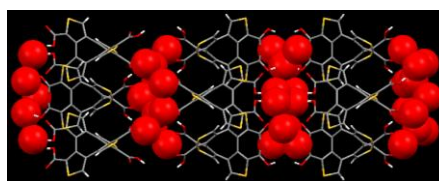


Fig. 1 Layer structure of **1** in crystals of (**1**)(H₂O)₅

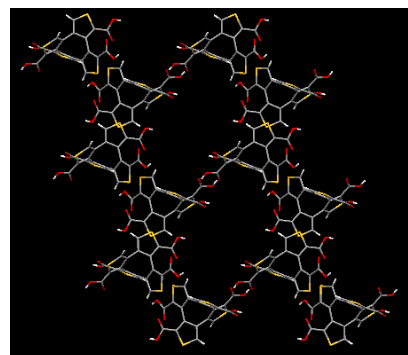


Fig. 2 Reticular molecular network of **1** in crystals of (**1**)(quinoline)₅. The solvated quinoline molecules were omitted for clarity.

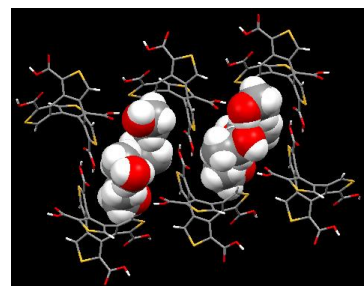


Fig. 3 Channel structure of **1** in crystals of (**1**)(EtOH)₄

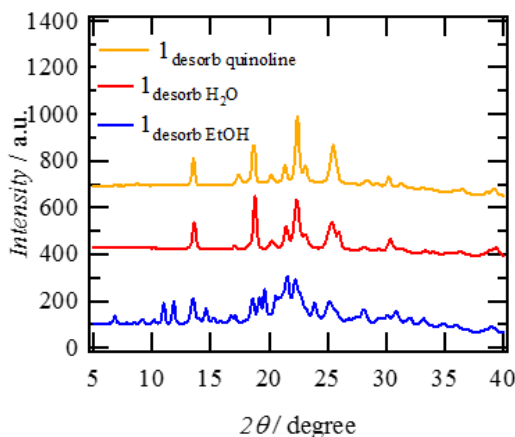


Fig. 4 PXRD patterns of annealing crystal **1**

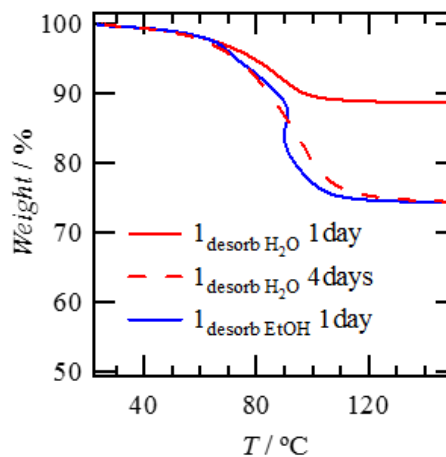


Fig. 5 TG charts of **1** after exposure of EtOH vapor

【参考文献】

- [1] Z. Zhou and T. Yamamoto, *J. Organomet.Chem.*, **1991**, 414, 119-127.
- [2] S. Zhang, X. Liu and H. Wang *et al*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 10002-10010.