

## テトラ[3,4]チエニレンテトラカルボン酸の 可逆的かつ選択的なエタノール吸着挙動

<sup>1</sup>東北大院工, <sup>2</sup>東北大多元研

○小澤優喬<sup>1</sup>, 武田貴志<sup>1,2</sup>, 星野哲久<sup>1,2</sup>, 芥川智行<sup>1,2</sup>

### Selective and reversible ethanol adsorption behavior of tetra[3,4]thienylenetetra-carboxylic acid

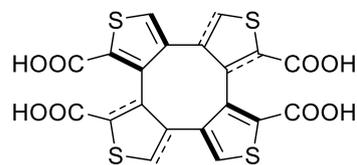
○Masataka Ozawa<sup>1</sup>, Takashi Takeda<sup>1,2</sup>, Norihisa Hoshino<sup>1,2</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Japan

**【Abstract】** Cyclooctatetraene (COT) derivatives form tub-shape molecular structure. Introduction of the hydrogen-bonding sites to these molecules can form unique clathrate host-guest molecular crystals. In this work, we prepared tetra[3,4]thienylenetetra-carboxylic acid (**1**) and its host-guest crystals and their adsorption behaviors were examined. Recrystallization of **1** from various solvents such as methanol-H<sub>2</sub>O, dioxane, ethanol, and so on yielded a variety of solvent clathrated host-guest crystals. Thermal annealing of these crystals afforded desolvated crystals (**1**<sub>desol</sub>), which had similar crystal structure after the desolvation. The adsorption-desorption isotherms of **1**<sub>desol</sub> for ethanol, 1-propanol, and 1-butanol were investigated. The gate-opening ethanol adsorption behavior was observed at  $P/P_0 \sim 0.7$ , whereas crystals **1**<sub>desol</sub> hardly adsorbed both 1-propanol and 1-butanol. Crystals **1**<sub>desol</sub> could selectively adsorb ethanol among linear primary alcohols of C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH.

**【序】** tub 型の分子構造を有するシクロオクタテトラエン (COT) に水素結合性ユニットを導入した誘導体は、平面  $\pi$  電子系化合物とは異なる、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、カルボキシル基



Scheme1 Molecular structure of **1**

を 4 箇所を導入した化合物 **1** を新規に合成した。**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が異なる多様な分子集合体構造が形成した。これらの包接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<sup>[1]</sup>に従って合成した。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<sup>[2]</sup>、CO<sub>2</sub> 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、ジオキサンなどの溶媒から再結晶を行い、単結晶 X 線構造解析による構造評価を行った。また、これらの結晶を加熱し溶媒脱離後のサンプル(**1**<sub>desol</sub>)の粉末 X 線回折および溶媒再吸着と吸着等温線の測定を行った。

**【結果と考察】** Table 1 に、結晶化条件と結晶組成および構造の特徴をまとめた。メタノール-水から得られた単結晶は、5 分子の水を包接したレイヤー構造を形成し (Fig. 1)、**1** はカルボキシル基と水分子間の水素結合によって連結されていた。一方、ジオキサンから作

Table1 Crystallization conditions of **1** and the formula and assembly structure of clathrate crystals

Crystallization condition		Formula	Structure
Solvent	Temperature		
MeOH:H <sub>2</sub> O(=1:1)	r.t.	( <b>1</b> )(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	Layer
Dioxane	b.p. → r.t.	( <b>1</b> )(dioxane) <sub>3</sub>	Channel
EtOH	b.p. → r.t.	( <b>1</b> )(EtOH) <sub>4</sub>	Channel

製した単結晶は、3 分子のジオキサンを包接しており、チャンネル構造を形成していた(Fig. 2)。水素結合はカルボキシル基と溶媒間で閉じており、**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、 $\pi$ - $\pi$  相互作用による **1** の 1 次元配列が形成していた。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、ジオキサンとは異なるタイプのチャンネル構造であり(Fig. 3)、**1** の 4 つのカルボキシル基のうち 3 つがエタノール分子と水素結合し、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によるダイマー構造を形成していた。このダイマー間のチャンネルスペースを埋めるようにエタノール分子が存在していた。

次に、溶媒和した結晶の溶媒吸脱着挙動を評価した。Fig. 4 は、結晶を加熱し溶媒脱離後の粉末(**1**<sub>desol</sub>)の PXRD パターンを示す。いずれも同じ回折パターンを示すことから、脱溶媒した結晶は同一の構造を有する事が示された。脱溶媒結晶をエタノール蒸気に曝すことで、再吸着能に関する評価を行った。エタノール蒸気に曝したサンプルの TG 測定は、単結晶組成と一致する約 4 分子のエタノールに相当する重量減少が確認された(Fig. 5)。また、蒸気に曝した結晶の PXRD パターンは、単結晶構造解析からの計算結果と良い一致を示した。このエタノール吸着挙動を考察するために、吸着等温線の測定を行った(Fig. 6)。吸着過程では、 $P/P_0 \sim 0.7$  付近から吸着量が急激に増加し、大きなヒステリシスとダイナミックな構造変化を伴うゲート吸着機構の存在が示された。また、直鎖アルコールである 1-プロパノールと 1-ブタノールの吸着等温線を測定したところ、吸着挙動が見られないことから、**1** は直鎖アルコールの中でエタノールを可逆的かつ選択的に吸着可能であることが示された。この理由として、**1** の形成する水素結合性チャンネルのサイズとゲスト分子長の一致が考えられる。

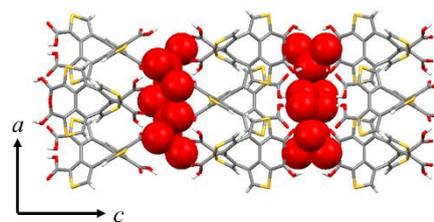


Fig. 1 Channel structure of **1** in crystals of **(1)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>**

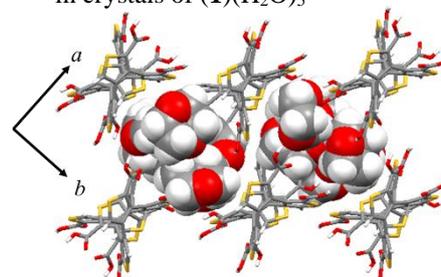


Fig. 2 Channel structure of **1** in crystals of **(1)(dioxane)<sub>3</sub>**

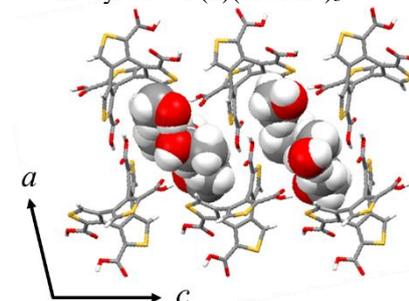


Fig. 3 Channel structure of **1** in crystals of **(1)(EtOH)<sub>4</sub>**

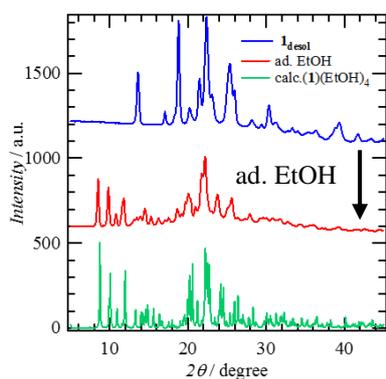


Fig. 4 PXRD patterns of **1**<sub>desol</sub> before and after EtOH adsorption

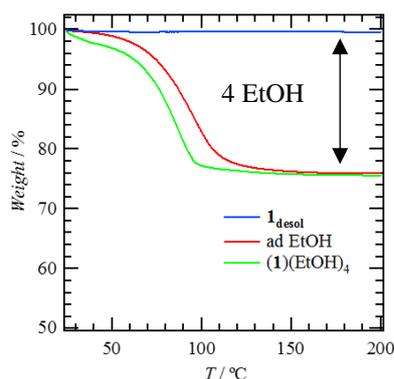


Fig. 5 TG charts of **(1)(EtOH)<sub>4</sub>** and **1**<sub>desol</sub> before and after adsorption EtOH

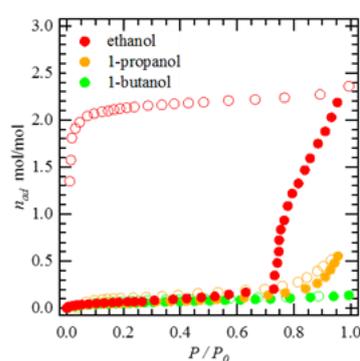


Fig. 6 Adsorption-desorption isotherms of **1**<sub>desol</sub> for linear alcohols.

## 【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.