

p-*tert*-ブチルカリックス[4]アレーンの結晶を用いたクロロフェノール位置異性体の包接における選択性のスイッチング

(東北大院工) ○坂本 篤哉・松本 知明・齊藤 証・佐々木 拓郎・諸橋 直弥・服部 徹太郎

Switching of guest selectivity in inclusion of chlorophenol regioisomers with crystals of *p*-*tert*-butylcalix[4]arene (Graduate School of Engineering, Tohoku University) ○Atsuya Sakamoto, Tomoaki Matsumoto, Masaki Saito, Takuro Sasaki, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori

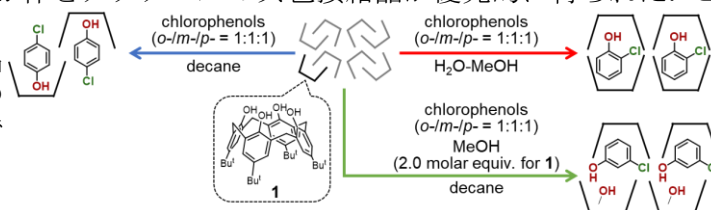
The development of porous materials that can strictly recognize and selectively capture organic molecules is an important subject that will contribute to the efficiency of industrial separation processes and the reduction of environmental load. We have been studying methods to separate organic molecules by using crystals of calixarenes (e.g. **1**) and to control the guest selectivity by external factors. Herein, we try the switching of the guest selectivity in the competitive inclusion among chlorophenol regioisomers with crystals of **1**.

When crystals of **1** was suspended in a decane solution containing (*o*-, *m*-, and *p*-) chlorophenol (1 molar equiv. each for **1**), the *p*-isomer was selectively included. On the other hand, inclusion crystals of the *o*-isomer were selectively obtained in aqueous solution. Mechanistic studies revealed that the selectivities were achieved under kinetic and thermodynamic control, respectively. Furthermore, the addition of methanol to a decane solution of the guest molecules induced the formation of co-inclusion crystals of the *m*-isomer and methanol. This guest switching behavior among the three isomers could be explained by the difference in the thermal stabilities of the inclusion crystals and the aggregation state of the guest molecules in the solutions.

Keywords : Calixarene; Inclusion; Aromatic compounds; Molecular crystals; Switching of guest selectivity

有機分子を精密に認識・捕捉できる多孔性固体材料の開発は、工業的な分離プロセスの効率化や環境負荷の低減に貢献する重要な課題である。我々は、カリックス[4]アレーン類(e.g. **1**)の結晶を用いた有機分子の分離や、その際の選択性の外部因子による制御に取り組んでいる。本研究では、**1**の結晶によるクロロフェノール位置異性体の競争的包接におけるゲスト選択性のスイッチングを検討した。

1の結晶を**1**に対して各1当量のクロロフェノール位置異性体を含むデカン中に懸濁させると、*p*-体が優先的に包接された。一方、水溶液中からは*o*-体包接結晶が選択的に得られた。包接機構の解析の結果、これらの選択性はそれぞれ速度論支配および熱力学支配で有利に発現していることが示された。さらに、デカン中に添加剤としてメタノールを加えたところ、*m*-体とメタノールの共包接結晶が優先的に得られた。この3種の異性体間の選択性スイッチング挙動は、包接結晶の熱力学的安定性や系中でのゲストの会合状態から説明できる。



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