

フェニルエチニルメチル基を導入したテトラアームドサイクレンとアセトニトリルの有機包接錯体：高選択的結晶化と SCSC 構造変換

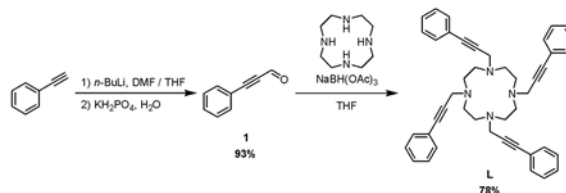
(東邦大理¹・東邦大複合物性研究セ²・江陵原州大理³・千葉工大工⁴) ○吉葉 友規¹・和田あゆみ¹・朱 喜英¹・李 恩智³・池田茉莉⁴・桑原 俊介^{1,2}・幅田 揚一^{1,2}

Organic Inclusion Complex of Acetonitrile with Tetra-armed Cyclen Having Phenylethynylmethyl Groups: Highly Selective Crystallization and SCSC Transformation (¹Faculty of Science and ²Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, ³Gangneung-Wonju National University, ⁴Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology) ○Yuki Yoshida,¹ Ayumi Wada,¹ Huiyeong Ju,¹ Eunji Lee,³ Mari Ikeda,⁴ Shunsuke Kuwahara,^{1,2} Yoichi Habata^{1,2}

A tetra-armed cyclen **L** with a phenylethynylmethyl group (Ph-C≡C-CH₂-) introduced into the side-arms was prepared by the reaction of **1** with cyclen to afford a new argentivorous molecule. During purification of **L**, recrystallization from acetonitrile (AN) gave an organic inclusion crystal (AN⊂**L**) in which AN was included by six **L**s, confirmed by X-ray crystallography. On the other hand, when **L** was recrystallized from propionitrile (PN), PN was not included in the crystal, and single crystals of **L** were obtained. Recrystallization of **L** in AN/MeOH mixtures (AN:MeOH = 9:1 to 1:9) yielded more than 85% recoveries for AN⊂**L** from all solvent systems. Furthermore, immersion of a single crystal of **L** in AN for 8 days resulted in a Single-crystal-to-single-crystal (SCSC) transformation, where AN⊂**L** was obtained without dissolution of the crystal. We also confirmed that the recovery of **L** from AN⊂**L** could be easily performed by silica gel column chromatography.

Keywords: Cyclen; Acetonitrile; Organic Crystal; SCSC Transformation

新規な銀食い分子を合成する目的で側鎖にフェニルエチニルメチル基 (Ph-C≡C-CH₂-) を導入したテトラアームドサイクレン **L** を **1** とサイクレンから合成した。**L** を精製する際、アセトニトリル (AN) から再結晶を行ったところ、



Scheme 1. Synthesis of **L**.

AN が 6 個の **L** によって包接された有機包接結晶 (AN⊂**L**) を与えることを X 線結晶構造解析によって確認した。一方、**L** をプロピオニトリル (PN) から再結晶すると PN は結晶中には含まれず **L** のみの単結晶が得られた。そこで、AN/MeOH 混合溶媒 (AN:MeOH = 9:1–1:9) に **L** を溶解して再結晶を行ったところいずれの混合溶媒からも 85% を超える回収率で AN⊂**L** が得られた。**L** の単結晶を AN に 8 日間浸漬させると結晶が溶解せずに AN⊂**L** が得られる単結晶間構造変換 (SCSC) が起こった。AN⊂**L** から **L** の回収はシリカゲルカラムクロマトグラフィーによって容易に行うことができることも確認した。以上の結果から、**L** は MeOH などの混合溶媒から AN を高選択的に回収することができることがわかった。