

## 側鎖にフェニルエチニルメチル基誘導体を導入したテトラアームドサイクレンの選択的アセトニトリル包接挙動(Ⅱ)

(東邦大理<sup>1</sup>・東邦大複合物性研究セ<sup>2</sup>・江陵原州大<sup>3</sup>・韓国基礎科学研<sup>4</sup>・千葉工大工<sup>5</sup>) ○吉葉 友規<sup>1</sup>・和田 あゆみ<sup>1</sup>・李 恩智<sup>3</sup>・朱 喜英<sup>4</sup>・池田 茉莉<sup>5</sup>・桑原 俊介<sup>1,2</sup>・幅田 揚一<sup>1,2</sup>

Selective Acetonitrile Inclusion Behavior by Tetra-armed Cyclen with Phenylethynylmethyl Group Derivatives (<sup>1</sup>*Faculty of Science and* <sup>2</sup>*Research Center for Materials with Integrated properties, Toho University,* <sup>3</sup>*Gangneung-Wonju National University,* <sup>4</sup>*Korean Basic Science Institute,* <sup>5</sup>*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Yuki Yoshiba,<sup>1</sup> Ayumi Wada,<sup>1</sup> Eunji Lee,<sup>3</sup> Huiyeong Ju,<sup>4</sup> Mari Ikeda,<sup>5</sup> Shunsuke Kuwahara,<sup>1,2</sup> Yoichi Habata<sup>1,2</sup>

Tetra-armed cyclen **1a** containing a phenylethynylmethyl group (Ph-C≡C-CH<sub>2</sub>-) on the side chain was prepared to produce a novel argentiferous molecule. **1a**-acetonitrile (**1a**-AN) crystals were obtained by mixing **1a** and acetonitrile. On the other hand, when **1a** was recrystallized from propionitrile, a single crystal of only **1a** was obtained without propionitrile. Recrystallization of **1a** in a mixture of acetonitrile and various organic solvents (1:1, v/v) yielded **1a**-AN, which contained only acetonitrile under all conditions. Single-crystal-to-single-crystal transformation (SCSC), in which **1a**-AN was obtained without dissolving **1a** crystals, occurred when single crystals of **1a** were immersed in acetonitrile. IR spectroscopy and PXRD showed that the change in single crystals over time converges in about three days. We have synthesized a new tetra-armed cyclen with a modified side-arm to encapsulate bulkier nitrile molecules and are currently investigating its encapsulation behavior.

**Keywords** : Cyclen; Acetonitrile; Organic Inclusion Crystal; SCSC Transformation; Hydrogen Bond

最近我々は、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-CH<sub>2</sub>-) を導入したテトラアームドサイクレン **1a** を合成した。**1a** 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、アセトニトリルが6個の**1a**によって包接された有機包接結晶 (**1a**-AN) を与えることを報告した。**1a** をプロピオニトリルから再結晶するとプロピオニトリルは結晶中には含まれず **1a** のみの単結晶が得られた。そこで、アセトニトリルと様々な溶媒との混合溶液 (1:1, v/v) に **1a** を溶解して再結晶を行ったところすべての条件においてアセトニトリルのみを包接し **1a**-AN が得られた。また、**1a** の単結晶をアセトニトリルに浸漬させると結晶が溶解せずに **1a**-AN が得られる単結晶間構造変換 (SCSC) がおこった。赤外分光法やPXRDにより単結晶の経時変化を観察したところ、約3日で単結晶間構造変換が完了することがわかった。また今回、芳香環側鎖の*p*-位にF-基を導入したテトラアームドサイクレン (**1b**) を合成したので、**1b** の有機結晶についても報告する。

