

テトラ[3,4]チエニレンテトラカルボン酸の形成する ホスト-ゲスト結晶と吸着挙動

(東北大院工¹・東北大多元研²)

○小澤 優喬¹・武田 貴志^{1,2}・星野 哲久^{1,2}・芥川 智行^{1,2}

Host-guest crystals of tetra[3,4]thienylene tetracarboxylic acid and their adsorption behavior
(¹Graduate School of Engineering, Tohoku University, ²IMRAM, Tohoku University)

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

Cyclooctatetraene (COT) forms unique tub-shaped molecular structure due to non-aromaticity. In contrast with planar molecules, hydrogen-bonding nonplanar molecules are expected to form three-dimensional network structures, which have a potential to show unique molecular recognition and guest inclusion. Herein, we synthesized tetra[3,4]thienylene derivative bearing four carboxyl acids, which host-guest crystals and the adsorption behaviors were examined.

Keywords : Cyclooctatetraene; Non planar π -electron system; Adsorption; Host-guest chemistry; Hydrogen bonding

シクロオクタテトラエン(COT)は、非芳香族性に基づく tub 型構造をとることが知られている。平面分子と比較して、非平面分子への水素結合ユニットの導入は 3 次元的なネットワーク構造の形成が期待され、分子認識やゲスト分子の包接が可能となる。

本研究では、COT をコアに有するテトラ[3,4]チエニレンの 4 箇所にカルボキシル基を導入した化合物(**1**)を合成し、多様なホスト-ゲスト結晶の作製とゲスト分子の吸脱着挙動について評価を行った。

エタノールや 1,4-ジオキサンなどの水素結合が可能な溶媒から再結晶を行うと、それぞれの溶媒を包接した単結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析から、エタノールを 4 分子包接した結晶では、ホスト間水素結合によるホスト配列の間に溶媒チャンネルが形成していることが明らかとなった (図 2)。一方、1,4-ジオキサンを 3 分子包接した結晶では、ホスト分子間にチオフェン環同士の π - π 相互作用が働き、図 3 のような溶媒チャンネルを形成していた。また、これらの結晶を 200℃まで加熱して溶媒を除去し、気相拡散による溶媒の再吸着を検討したところ、溶媒を含む組成に相当する重量減少が TG 測定から確認された。発表では吸着等温線の結果を含めた報告を行う。

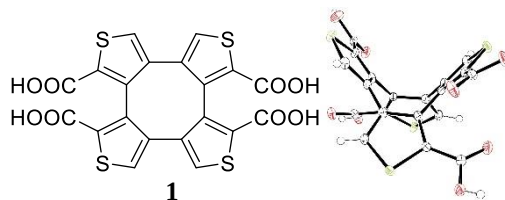


図 1 **1** の分子構造

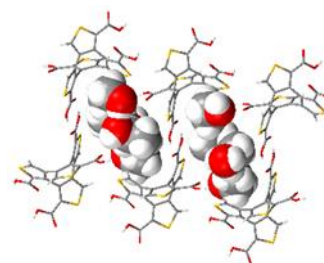


図 2 (**1**)(EtOH)₄ の
チャンネル構造

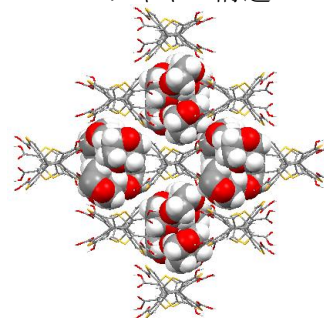


図 3 (**1**)(dioxane)₃ の
チャンネル構造