

アダマンタン部位を有する環状化合物によるアルカン類の選択的結晶化

(徳島文理大香川薬) ○富永昌英・藤丸滉輔・兵頭 直・山口健太郎

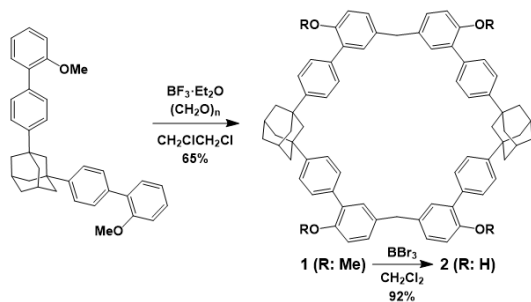
Selective Inclusion for Alkanes by Methylene and Adamantane-bridged Macrocyclic with Biphenylene Parts (Tokushima Bunri University) ○Masahide Tominaga, Kosuke Fujimaru, Tadashi Hyodo, Kentaro Yamaguchi

A methylene and adamantane-bridged macrocycle with methoxybiphenylene parts (**1**) was synthesized. The vapor diffusion of *n*-hexane into a chloroform solution of **1** afforded co-inclusion crystals (**1a**) containing each guest, in which macrocycles were arranged into the network structures composed of 1D types. In the case of other four isomers, inclusion crystals (**1b**) containing chloroform were obtained, indicating shape selective inclusion of *n*-hexane for five hexane isomers. When *n*-heptane or *n*-pentane instead of *n*-hexane was employed as alkane guests, inclusion crystals **1b** or **1c** without guest molecules were produced, showing that macrocycle strictly recognize the length of alkyl chains.

Keywords : Macrocycle; Inclusion; Selectivity; Molecular Recognition; Crystal Engineering

溶液中での結晶化を通じて、選択的にゲスト分子を包接した結晶生成は、分離やセンシングの応用と関連して注目を集めている。これまでに、多様な環状化合物や分子クリップなどの非環状化合物が開発されている。これらの化合物群の中で、アルコール、カルボン酸、アミンの異性体に対して高い選択性を示すことが報告されてきた。本研究では、結晶性の高いアダマンタン誘導体を導入した環状化合物を合成し、結晶化を通じてアルカン類の包接結晶の作製とそれらの形状選択性について報告する。

ビフェニレン誘導体をアダマンタンとメチレンで連結した環状化合物(**1**)を合成した (Scheme 1)。これをクロロホルムとヘキサンから再結晶した結果、両溶媒分子を包接した結晶(**1a**)を得た。単結晶 X 線構造解析から、環状化合物は内部空孔を有していた。他の異性体では、クロロホルムのみを包接した結晶(**1b**)が得られ、*n*-ヘキサンを形状選択的に取り込むことが分かった。また、*n*-ヘプタンの場合では同様に結晶(**1b**)が得られたのに対し、*n*-ペンタンでは溶媒を包接していない結晶(**1c**)が生成した。すなわち、環状化合物はアルカン鎖の長さも認識して取り込むことが示された。さらに、**1** を脱メチル化した環状化合物(**2**)を合成し、分子構造の同定にも成功した (Fig. 1)。



Scheme 1 Synthesis of methylene and adamantane-bridged macrocycles (**1**, **2**).

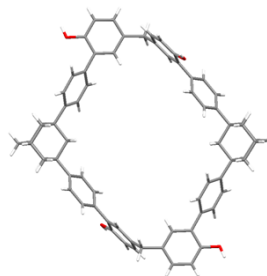


Fig. 1 Molecular structure of **2**.