

## ジメチルジヒドロピレン誘導体を用いた水素結合性フレームワークの構築

(阪大基礎工) ○山口 友菜・久木 一郎

Hydrogen-bonded organic frameworks based on dimethyldihydropyrene derivatives (*School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yuna Yamaguchi, Ichiro Hisaki

Porous molecular crystals constructed through intermolecular hydrogen bonds (HOF) have many advantages such as high crystallinity, metal-free, lightweight, and eco-friendly due to the reversible bonding. On the other hand, dimethyldihydropyrene (DHP) is a very interesting molecule because not only the structure, but also the electronic structure of the  $\pi$ -system can be changed by photoisomerization. However, a HOF based on DHP has not been reported so far. In this study, we aim to develop DHP-HOFs which change their structure and properties by external photochemical stimuli. We synthesized a DHP derivative possessing carboxyphenyl groups (CP-DHP) as hydrogen bonding moieties to incorporate DHP in the networked porous frameworks. Firstly, we synthesized a pristine DHP from 2,6-bis(bromomethyl)-4-*t*-butyltoluene via 6 steps. After bromination, a DHP derivative possessing methyl benzoate groups (MB-DHP) was prepared by Suzuki-Miyaura coupling with methoxycarbonylphenylboronic acid. Subsequently, CP-DHP was obtained by hydrolysis of MB-DHP in the presence of KOH.

**Keywords :** *Hydrogen-bonded organic framework; Porous structure; Supramolecular chemistry; Dimethyldihydropyrene*

水素結合を利用して分子を連結した多孔性有機構造体 (HOF) は、可逆的な結合により高結晶性の構造体を得ることが可能であり、さらに有害な金属を含まないために軽量で環境負荷も低いなど多くの利点を持つ。一方、dimethyldihydropyrene (DHP) は光異性化により構造変化し同時に $\pi$ 共役構造の電子構造も変化するという点で非常に興味深い分子であるが、これを骨格とした HOF は今まで報告されていない。本研究では、光刺激により構造と物性を可逆的に変調・制御できる HOF の創製を目指した。2,6-bis(bromomethyl)-4-*t*-butyltoluene を出発物質として、6 段階で DHP 誘導体を合成した。これをブロモ化しテトラブロモ体としたのち、methoxycarbonylphenylboronic acid との Suzuki-Miyaura クロスカップリングにより、テトラエステル (MB-DHP) を合成した。MB-DHP の KOH 存在下での加水分解により目的のテトラカルボン酸 (CP-DHP) を得た。CP-DHP の合成および結晶構造について詳細に報告する。

