

## ジエチニルビフェニル基で拡張した大環状分子を用いた低密度水素結合性ヘキサゴナルネットワークの構築と物性

(阪大院基礎工) ○吉村 大暉・鈴木 悠斗・桶谷 龍成・久木 一郎

Construction and physical property of low density hydrogen-bonded hexagonal networks using macrocyclic molecules extended with diethynylbiphenyl groups (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Hiroki Yoshimura, Yuto Suzuki, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki

Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs), which are constructed by organic molecules through reversible hydrogen bonding, are expected to give low density porous crystalline materials due to their high crystallinity. We have previously reported that  $C_3$ -symmetric dehydroanulene derivatives with dicarboxy-*o*-tarphenyl moieties formed hexagonal layered frameworks *via* intermolecular hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  interactions. In this study, I designed a rigid molecule **1** with almost the same size and shape of the core as that of the hydrogen-bonded cyclic motif. This molecule is expected to increase the overlap between frameworks and stabilize the HOF. I synthesized **1** in 11 steps and constructed the HOF by crystallization. The single crystal X-ray structure analysis showed that the HOF has a highly overlapped framework with a large pore of 24.0 Å in width and a porosity of 64%.

**Keywords :** *Hydrogen-bonded organic framework; Hexagonal network;  $\pi$ -conjugated cyclic molecule; Supramolecules*

有機分子どうしが可逆的な水素結合により自己集合して構築される多孔質構造体 (Hydrogen-bonded organic framework: HOF) は、その高い結晶性から低密度な多孔質結晶材料として興味を持たれている。当研究グループでは、ジカルボキシ-*o*-ターフェニル部位を導入した  $C_3$  対称性デヒドロアヌレン誘導体が分子間水素結合により自己集合し、ヘキサゴナルネットワークの層状構造体を形成することを報告している。本研究では、環状の水素結合モチーフとほぼ同じ大きさで形状の剛直な環状骨格をもつ分子 **1** を設計した。この分子を用いることによりフレームワークの大きな重なりに基づく安定で大空孔をもつ HOF の構築が期待できる。

化合物 **1** は 3,4-dibromoaniline を出発物質に用いて、11 段階の反応により合成した。**1** を *N,N*-dimethylformamide と 1,2,4-trichlorobenzene との混合溶媒で結晶化したところ、所望の HOF の構築に成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、HOF を構成する上下に積層したヘキサゴナルネットワークにおいて、予想通りに水素結合モチーフと **1** の環状骨格が大きく重なっていることが分かった。このため、HOF は幅 24.0 Å の大きな開口部をもち、その空隙率は 64% に達した。

