

## アダマンタン架橋シクロファンの一ステップ合成と多孔質結晶のゲスト吸着

(徳島文理大香川薬<sup>1</sup>・昭和薬科大<sup>2</sup>) ○富永昌英<sup>1</sup>・小松亮太<sup>1</sup>・川幡正俊<sup>2</sup>・山口健太郎<sup>1</sup>

One-step Synthesis of Adamantane-bridged Cyclophanes as Porous Crystalline Materials (<sup>1</sup>Tokushima Bunri University, <sup>2</sup>Showa Pharmaceutical University) ○Masahide Tominaga,<sup>1</sup> Ryota Komatsu,<sup>1</sup> Masatoshi Kawahata,<sup>2</sup> Kentaro Yamaguchi<sup>1</sup>

We report a useful approach for the creation of adamantane-bridged cyclophanes, which were synthesized from the reactions of aromatic compounds with methoxy groups and 1,3-adamantanediol in a single step. From X-ray analysis, the cyclophanes had hexagonal structures with different sizes and shapes of cavities, and were made up with two adamantane and two aromatic units, showing the construction from four components through four C–C bonds. The cyclophane with *p*-terphenyl derivatives was packed into molecular network through van der Waals forces, where intrinsic 1D pores were formed. Single-crystal to single-crystal guest exchanges were occurred with preserving macrocycle-based organic frameworks.

**Keywords :** Macrocycle; Guest Exchange; Porosity; Channel; Crystal Engineering

金属有機構造体などの多孔質物質は、ガス吸着、小分子の分離、触媒としてマテリアルサイエンスのキープレイヤーである。近年では、環状化合物からなる多孔質結晶が数多く報告されている。多様な形状とサイズをもつ環状化合物の効率的な合成は、高機能の多孔質結晶を探索する上で、効果的な方法論である。本研究では、一ステップ反応による、アダマンタンで架橋した環状化合物の構築について報告する。

これまで、アダマンタンを導入した環状化合物の有機結晶が多孔性を示すことを明らかにした。そこで、環状化合物を一ステップで効率よく合成するための反応を検討した。メタンスルホン酸存在下で、1,3-アダマンタンジオールとメトキシ基をもつ直線状(**2**)や折れ曲がり型のテルフェニル誘導体との反応から、環状化合物を合成した (Fig. 1)。*p*-テルフェニル部位をもつ **1** の結晶(**1a**)を再結晶により得た。X線構造解析により、**1** が van der Waals 相互作用により充填した一次元細孔をもつネットワーク構造であった (Fig. 2)。結晶 **1a** をアセトニトリルに室温で浸漬して得られた結晶 **1b** では、細孔内にアセトニトリルが単結晶—単結晶でゲスト交換していることが分かった。また、**1** のコンフォメーションとパッキングは維持されていた。

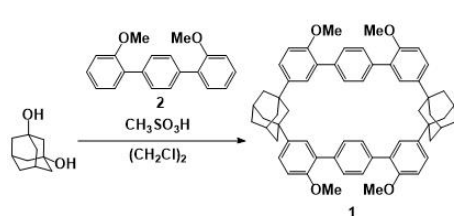


Fig. 1 Synthesis of adamantane-bridged cyclophane (**1**).

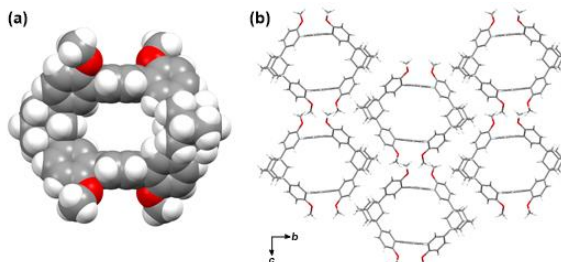


Fig. 2 Molecular structure (a) and packing diagram (b) of **1** in crystal **1a**. Solvent molecules are omitted for clarity.