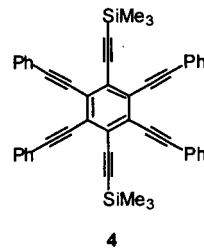
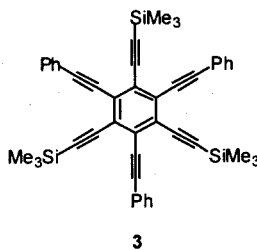
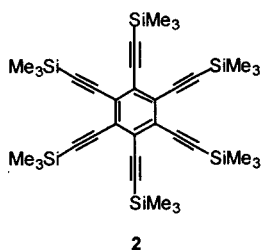
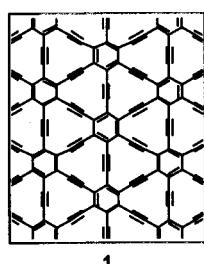


阪大院基礎工〇園田素啓・稲葉明子・板橋佳代・戸部義人

我々は、非線形光学特性や導電性などの機能が期待されている新規な二次元カーボンネットワーク (1) の部分構造となる、ポリエチルベンゼン構造を有する巨大パイ電子系分子の合成に取り組んでいる。ポリエチルベンゼンはディスコティック液晶や dendritic コアとしても興味をもたれる骨格である。一般に、芳香族のポリエチル化には芳香族ハロゲン化物とアセチレンとの触媒的カップリング (菌頭反応) が用いられているが、その生成効率は高くない。また 1 の部分構造やヘキサエチルベンゼンをコアとする dendritic コアを合成するには、アセチレン末端基の置換パターンを制御する必要があるが、そのための一般的かつ効率の良い方法はこれまで知られていない。そこで我々は、芳香族のポリエチル化の反応効率の向上、ならびに特定の位置に特定の置換基を有するヘキサエチルベンゼンの合成法の開発を目的として以下の研究を行なった。

まず、エチル亜鉛反応剤を利用する触媒的カップリング (根岸反応) により芳香族のポリエチル化が効率良く進行することを見いだした。すなわち、パラジウム触媒存在下、ヘキサプロモベンゼンとトリメチルシリルエチル亜鉛との反応を行なったところ、ヘキサキス (トリメチルシリルエチル) ベンゼン (2) を 64% の収率で得た。また、ハロゲンの反応性の差を利用して、菌頭反応、ならびに根岸反応の二種類の反応を順次行なうことにより、異なるエチル基を有するヘキサエチルベンゼンを簡便に合成できることがわかった。たとえば、反応性の高いヨウ素の部分で菌頭反応を、続いて残りの塩素の部分で根岸反応を行なうことにより、1,3,5-トリクロロ-2,4,6-トリヨードベンゼンから D_{3h} 対称の 3 を良好な収率で得た。また、1,4-ジクロロ-2,3,5,6-テトラヨードベンゼンからは D_{2h} 対称の 4 を良好な収率で得た。



都立大〇伊与田正彦・中村叙子・戸高美絵・山縣祥子・堀野建・桑谷善之・吉田正人

フラレンおよびナノチューブは内部に三次元空孔を持ち、ヘリウムや金属を取り込むことが知られている。このような現象は、フラレンやナノチューブがマイクロカプセルとして利用できることを意味し、新しい機能性材料としての応用が盛んに研究されている。我々は、かさ高い置換基を有する交差共役系の研究の延長として拡張ラジアル型 π 共役系 1, 2 を合成し、その構造および内部三次元空孔の機能について調べた。

ポリエニン型大環状化合物 1, 2 は、オクタデカアール[9]ラジアル 3 の π 系を拡張した分子であり、AM1 計算から D_3 対称に近い C_3 対称構造 1a, 2a が予想される。その結果、1a, 2a では内部に直径 5.1Å および 6.6Å の空孔ができ、小さな分子やイオンを取り込むことが可能になる。また、1, 2 はその周囲を芳香環で取り囲まれた剛直な構造をしているので、このような π ホスト分子の溶液中での構造とゲスト選択性にも興味を持たれる。

1, 2 の合成は、銅アート型カルベノイド錯体の三量化によって調製したヘキサアール[3] dendralen 誘導体にアセチレンを導入し、さらにそのカップリング反応による環状三量化を用いて行った。得られた 1, 2 は、熱および光に対して安定であり、室温付近で 2 つの C_3 対称構造 1a, 2a が比較的速い反転を起こす動的な系であった。また、1, 2 は銀イオンなどを取り込んで π 錯体を作るので、それらのスイッチ機能などが期待される。

