

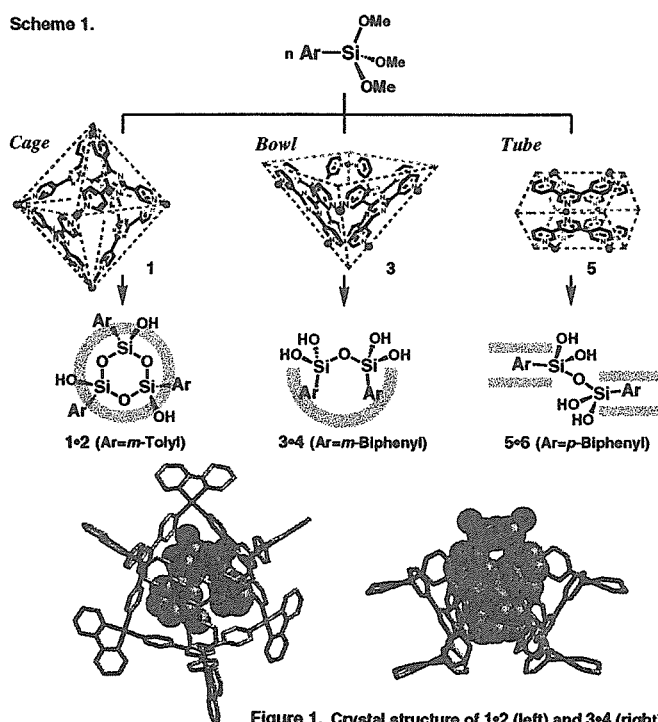
P805

自己集合性錯体の内部空間におけるアルコキシシランの選択的縮合反応 (名大院工¹・千葉大分析セ²)

○吉沢道人¹・楠川隆博¹・藤田 誠¹・坂本 茂²・山口健太郎²

ナノサイズを有する三次元孤立空間の反応場としての利用は、これまでにない高度な反応の制御や活性化学種の安定化等が期待できる。本研究では、自己集合性かご状、ボウル状およびチューブ状錯体の内部空間を用いることで、通常困難なアルコキシシランの縮合反応の制御およびその不安定中間体の安定化に成功した。

トリメトキシシランの重縮合反応を水溶液中、かご状錯体 **1** の存在下で行ったところ、錯体内では通常のポリマー生成が完全に抑制され、シロキサン環状3量体 **2** のみが定量的に生成した(Scheme 1)。さらに、ボウル状錯体 **3** およびチューブ状錯体 **5** の場合には、その形状と大きさに応じた、折り畳み状(**4**)および直線状(**6**)のシロキサン2量体がそれぞれ定量的に生成した。これらの構造は、各種2次元 NMR、ESI-MS 及び X 線結晶構造解析により決定した(Figure 1)。得られたシロキサン化合物はいずれも活性な OH 基を有するため、通常は水溶液中で不安定であるが、自己集合性錯体内では極めて安定に存在した。



P806

Coordination Polymers Containing Grids of Various Dimensions (CREST¹ and Nagoya University²) Kumar Biradha² and Makoto Fujita^{1,2}

The utility of linear bifunctional ligand such as 4,4'-bipyridine, **1**, has been well explored in the studies of crystal engineering of coordination polymers. In 1991 it has been shown that the ligand **1** can form coordination polymers containing square grids of dimension 10x10 Å. Since then several reports appeared without significantly increasing the length of **1**. Here we prepared the library of higher analogues (**2-4**) of **1** in order to synthesize the coordination polymers containing grids of required dimension. The crystal structures of the coordination polymers that are prepared by treating **1-4** with the metal salts revealed that it is possible to prepare the open network coordination polymers containing grid dimensions of 10x15, 10x20, 15x15, 15x20 and 20x20 Å. Interestingly in these structures the square grid coordination polymers found to contain large uniform channels that are occupied by columns of guest molecules. Whereas rectangular grid polymers found to contain the layers of guest molecules which interpenetrates through the 2D coordination nets. The synthesis, crystal structures and properties of these coordination polymers will be discussed.

