2E09　多元金属配合デンドリマー錯体の合成法開発

（東工大・科学技術創成研究院、JST-ERATO、理研）○塚本 孝政・神戸 徹也・中尾 愛子・今岡 享稔・山元 公寿

本研究では、デンドリマー高分子のナノ空間中に多種類の金属元素が多数集積された、多元金属配合デンドリマー錯体の合成法の開発を目指した。本研究で用いるフェニルアゾメチンデンドリマーは、分子中に多数のルイス塩基性イミンユニットを持っており、ルイス酸性の金属塩を配位結合によって取り込むことができる。またこのデンドリマーは、樹状構造の π 共役系に由来する特殊な電子密度勾配を有しており、この効果により内層に位置するイミンほど強い塩基性を示す。

ここで、ルイス酸性の強い金属塩はルイス塩基性の強いイミンに、ルイス酸性の弱い金属塩はルイス塩基性の弱イミンに優先的に配位するという性質に基づいて検討を行った。初めに、デンドリマー分子の中心部分を非対称構造とし、電子密度勾配を制御することでイミンの塩基性を複雑に変調することに成功した（Fig. 1）。さらに、金属塩のルイス酸性に着目し、金属の酸化数・対アニオン・配位子による電子的・立体的効果を利用することで、金属塩の酸性度を自在にコントロールする手法を見出した。このようにして、金属塩のルイス酸性・デンドリマーイミンのルイス塩基性の双方の調整により、より多くの金属種をより精密に集積することを可能とした。

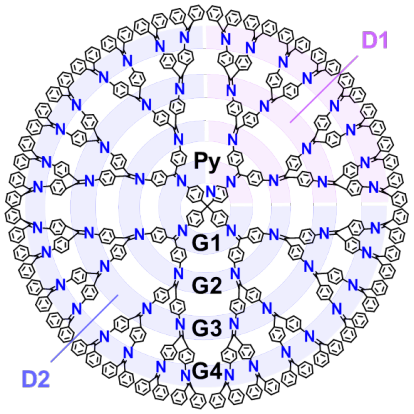

Fig. 1. The molecular structure of phenylazomethine dendrimer PyDPA-G4. Lewis basicity of imines: Py > G1 > G2 > G3 > G4, and D1 > D2.

この手法により、デンドリマーのナノ空間内に多数の金属種を、目的とする組成・個数で取り込むことができ、これまでに最大で 8 種類の金属種（鉄・ガリウム・インジウム・金・アンチモン・ビスマス・スズ・白金）を混合集積させたデンドリマー錯体の合成に成功している（Fig. 2A）。金属塩ーイミンの錯形成反応は紫外可視吸収スペクトルにより追跡を行い、錯体由来のピークの増大及びイミン単体由来のピークの減少から確認した（Fig. 2B）。また、酸性の強い金属塩から順に、塩基性の異なる各イミンの数と等しい当量を段階的に添加すると、金属塩ごとに異なる等吸収点が観測された（Fig. 2C）。この結果は、各金属塩が自らの酸性とイミンの塩基性の順序に従って精密に集積されたことを示している。

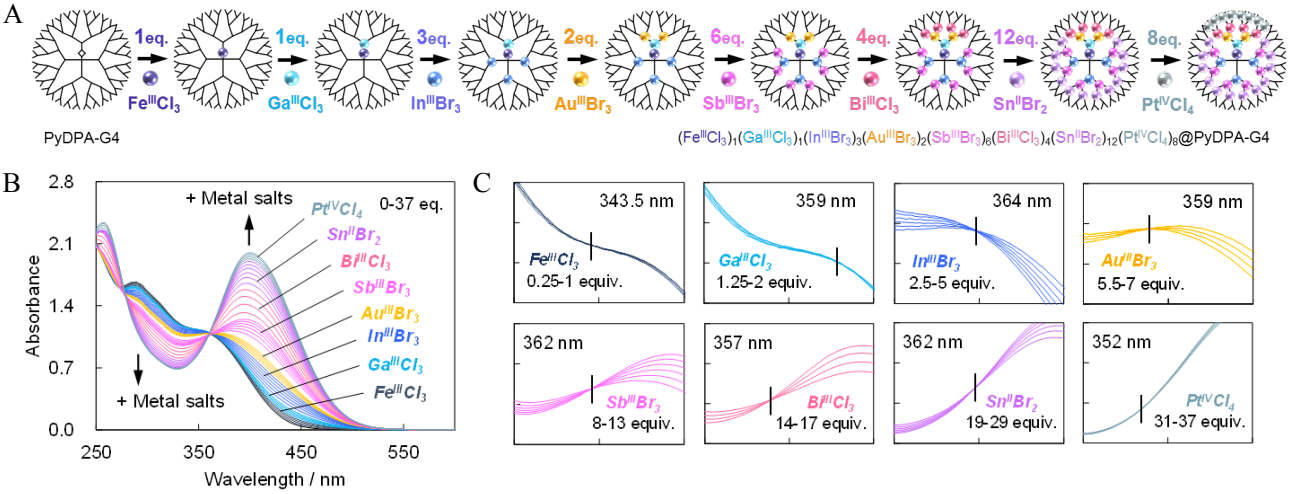

Fig. 2. Multimetallic accumulation of eight metals on PyDPA-G4. Lewis acidity of metal salts: Fe^{III}Cl$_3$ > Ga^{III}Cl$_3$ > In^{III}Br$_3$ > Au^{III}Br$_3$ > Sb^{III}Br$_3$ > Bi^{III}Cl$_3$ > Sn^{II}Br$_2$ > Pt^{IV}Cl$_4$. A) Layer-by-layer stepwise complexation scheme. B) UV-vis absorption spectral changes and C) isosbestic points during complexation.

Synthesis Method Development of Multimetallic Dendrimer Complexes, Takamasa TSUKAMOTO, Tetsuya KAMBE, Aiko, NAKAO, Takane IMAOKA and Kimihisa YAMAMOTO: Tokyo Institute of Technology, Institute of Innovative Research, JST-ERATO, RIKEN, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8503, Japan, Tel:045-924-5259, Fax: 045-924-5259, E-mail:tsukamoto.t.ad@m.titech.ac.jp