

(東工大化生研・JST-ERATO) ○神戸徹也、今岡享稔、山元公寿

【序論】

我々の研究室ではフェニルアゾメチンを骨格とした dendリマー(DPAG4)が金属塩を精密に集積できることを見出している(Fig. 1) [1]。この特異な金属集積能は樹状骨格に存在する電子密度の勾配によるものであり、様々な金属塩の集積を可能にしてきた。この金属塩の精密集積はこれまでに金属クラスターの鑄型合成に利用されてきた[2]。一方で、金属集積により得られる「メタロ dendリマー」は局所部位への金属錯体の高密度集積を可能にすることから新たな機能発現が期待できる。

【実験】

DPAG4 の溶液に対し、 BiCl_3 のアセトニトリル溶液を当量ずつ加えることで発光ビスマス錯体の dendリマー集積を行なった。錯形成挙動を UV-vis 吸収スペクトルで測定し、溶液状態での光学特性を観測した。電気化学測定により酸化還元特性を解明した。

【結果と考察】

BiCl_3 の dendリマーへの段階的な精密集積を、紫外可視吸収スペクトル、Job-plot、 ^1H NMR、XPS により実証した。この BiCl_3 集積 dendリマーは橙色の発光を示した。その発光強度は集積量で制御でき、DPAG4 内部への集積は固体状態の発光を可能にすることが分かった。また錯形成の可逆性と DPAG4 の内部空間を生かした発光のスイッチにも成功した(Fig. 2)[3],[4]。

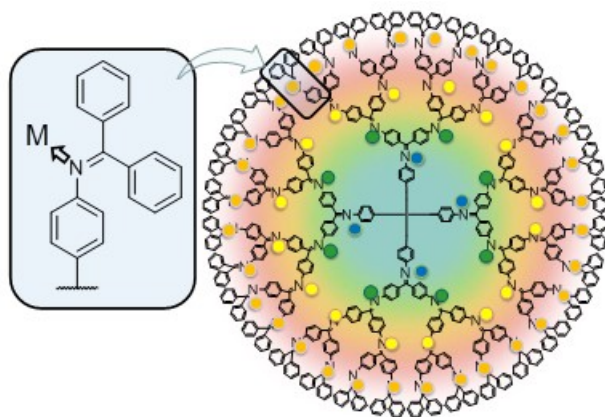


Fig. 1 Chemical structure of the DPAG4 with metal units.

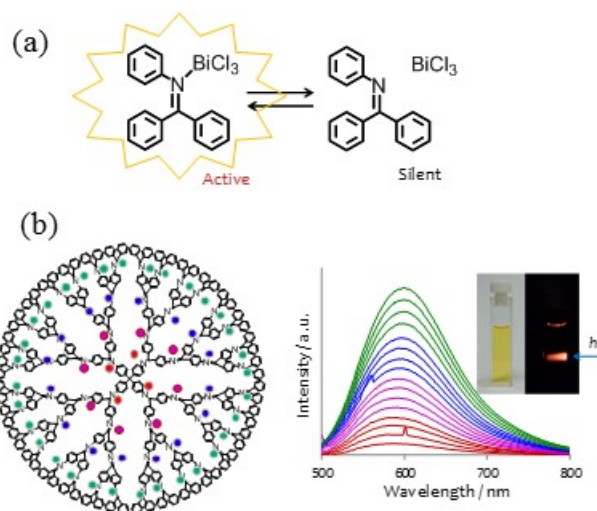


Fig. 2 (a) Reversible complexation between BiCl_3 and phenylazomethine. (b) Illustration of BiCl_3 assembled dendrimer and luminescent spectra. The intensity increased according to the amount of assembled BiCl_3 .

[1] K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba *Nature* **2002**, 415, 509.

[2] K. Yamamoto, T. Imaoka *Acc. Chem. Res.* **2014**, 47, 1127.

[3] T. Kambe, A. Watanabe, T. Imaoka, K. Yamamoto *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 13151.

[4] T. Kambe, T. Imaoka, K. Yamamoto *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2018**, 28, 463.

Photoluminescent feature of bismuth assembled dendrimers.

Tetsuya KAMBE, Takane IMAOKA, Kimihisa YAMAMOTO: Tokyo Institute of Technology, Institute of Innovative Research, Laboratory for Chemistry and Life Science, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8503, Japan, Tel: 045-924-5259, Fax: 045-924-5259, E-mail: kambe.t.aa@m.titech.ac.jp