

(東工大・化生研) ○森合 達也、塚本 孝政、神戸 徹也、今岡 享稔、山元 公寿

デンドリマーは中心から規則的に分枝した単一構造をもつ樹状高分子である。我々が開発した第四世代のフェニルアゾメチンデンドリマー (DPA G4: 4th generation dendritic poly-phenylazomethines, Fig. 1) はイミンと芳香環との π 共役により分子の内側ほど高くなる電子密度勾配を有するため、内側から段階的に金属と錯形成させることが可能である。

本研究ではこのデンドリマーを用いて Sn と Cu を集積したメタロデンドリマーの精密合成に成功した。また、モデル物質である DPA G1 (Fig. 2) を用いて Sn と Cu の配位力を見積もった。これを DPA G4 に適用し Sn と Cu を段階的にデンドリマーと錯形成させることで、Sn-Cu 二核メタロデンドリマーの精密合成に成功した。Sn と Cu の添加順を逆にした際に DPA G4 上で金属の交換が起きたことから Sn と Cu の配位力の差を確認した。Sn-Cu 配合メタロデンドリマーでは、デンドリマーの四層構造を利用することで三種類の組成比での精密合成に成功した (Fig. 2)。デンドリマーに対して金属を加えていく過程を UV-vis (紫外可視分光) で測定したところ、錯体由来の吸収は増加し、イミン由来の吸収は減少した (Fig. 3)。また、デンドリマーの各層に存在するイミンサイトの個数と同量の金属の添加による等吸収点がそれぞれの波長で観測されたことから、デンドリマーへの金属の段階的精密集積を確認した。

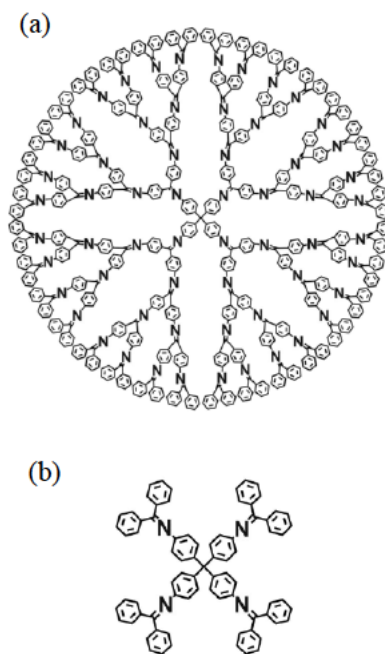


Fig. 1. Structures of (a) DPA G4 and (b) DPA G1

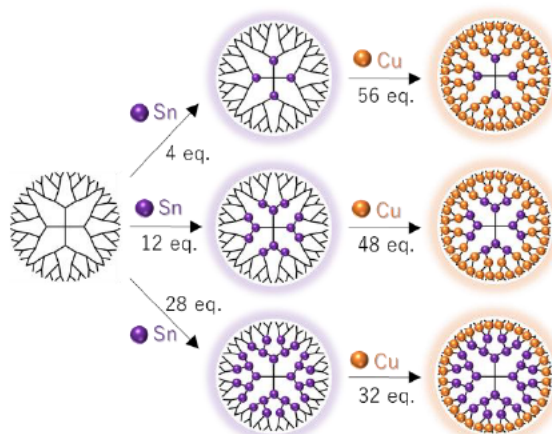


Fig. 2. Stepwise complexation schemes of Sn-Cu metallodendrimers

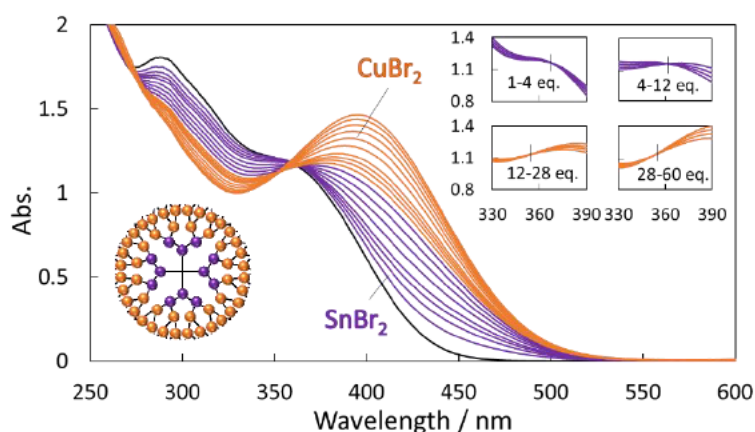


Fig. 3. UV-vis spectral change of DPA G4 during addition of SnBr₂ and CuBr₂.

Fine Controlled Synthesis of Metallodendrimers with Heterogeneous Metals by Stepwise Complexation, Tatsuya MORIAI, Takamasa TSUKAMOTO, Tetsuya KAMBE, Takane IMAOKA and 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: moriai.t.aa@m.titech.ac.jp