

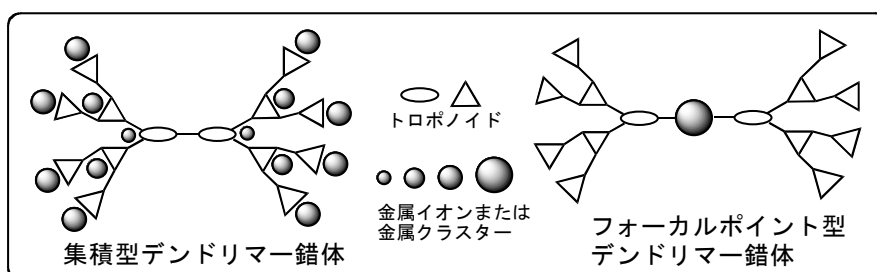
# プロジェクト名：発光材料としてのトロポノイド系 dendリマー-金属錯体の構築

代表者：佐藤 大 (理工学研究科・講師)

## 1 研究目的

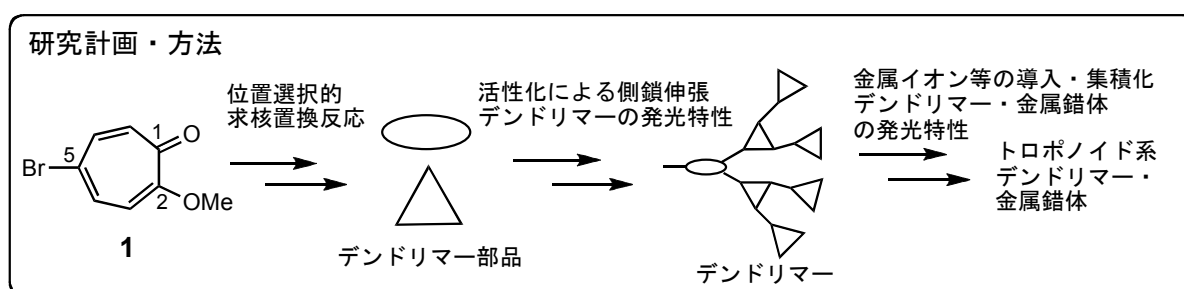
規則的な枝分かれ構造を持つ樹木状多分岐高分子である dendリマーは、分子量を精密に制御した 3 次元的構造や、その特徴的な物理化学的性質から多くの研究対象になっている。その中で、金属イオンやカルコゲン金属クラスターが導入された dendリマーには、発光特性をはじめとする光機能を内包するものが知られている。しかしながら、使用されている基本骨格の種類は限定的 (ベンジルエーテルやポリ (アミドアミン) 等がほとんど) である。

そこで本研究では、「トロポノイドを新規骨格成分とする dendリマー-金属錯体を構築し、その発光特性を解明する」ことを目的とした。ターゲット分子は発光特性の発現が想定される 2 種類を設計した。一方は金属イオン配位能を有するトロポノイド部位 (アミノトロポノイミン) で錯化させる集積型 dendリマー-錯体であり、もう一方は dendリマー中心部にカルコゲン金属クラスターを埋め込むフォーカルポイント型錯体である (下図)。



## 2 研究の進め方

研究の全体像ならびに遂行方法は下図の通りである。本研究期間において、トロポノイドの特性を十分に利用してターゲット分子の構築を目指した。すなわち、1) 位置選択的求核置換反応による dendリマー部品 (側鎖) の合成、2) 活性化反応を利用した dendリック化 (側鎖の伸張)、3) 特異的配位能による金属イオン/クラスターの導入・集積化、を鍵とする段階的アプローチをとった。

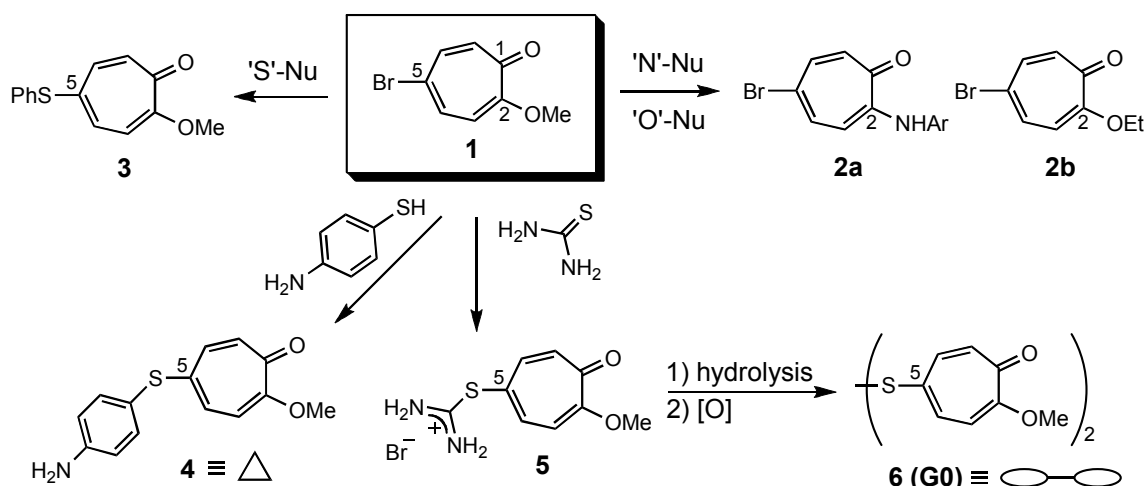


## 3 研究成果

### 1) 位置選択的求核置換反応

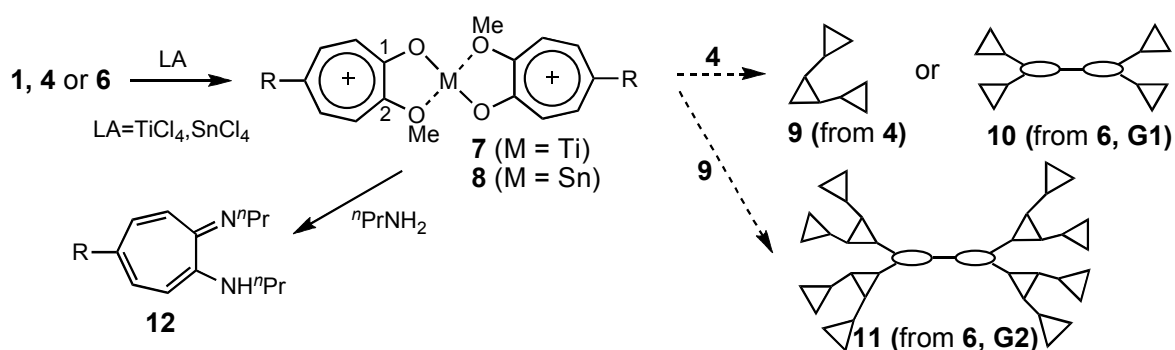
**1** に対する求核置換反応において、アニリンまたはアルコールを用いると 2-置換体 **2** を、ベンゼンチオールでは 5-置換体 **3** を選択的に与えることを見いだした。また、他の求核体 (ハロゲン、*H*、*C*、*P* など) との反応を行い、この位置選択的反応の一般性を確立した。一方、dendrimer 部品の合成に関して、*N/S* 求核体であるアミノチオフェノール、チオ尿素との反応を試みた。その結果、両者とも求核性の高い *S* 求核部が **1** の 5 位で反応した。得られた **4** は dendrimer の側鎖成分 (金属イオン集積部) となる。**5** については、加水分解に続く酸化でジスルフィド **6** とした。**6** は dendrimer

の中心部（第0世代，**G0**）となり，ジスルフィド結合を開裂することでフォーカルポイントを導入できる。



## 2) 活性化反応を利用したデンドリック化

アミノトロポニミン(ATI：トロポロン<sup>2</sup>の2つの酸素原子を窒素原子に置き換えたもの、遷移金属イオンに対する配位能力を有する)形成により側鎖を伸張する基礎的知見として、ルイス酸(TiCl<sub>4</sub>やSnCl<sub>4</sub>)を用いる新たなATI合成法を企画した。**1**、**4**または**6**にルイス酸を作用させると錯体**7**または**8**が生じる。これらは7員環部がトロピリウムイオンであり、1,2位での置換反応が容易におこるはずである。従って、**4**との反応では**9**または**10**の生成が期待できる。**10**は第1世代デンドリマー(**G1**)であり、**7**と**9**の縮合からは第2世代デンドリマー**11**(**G2**)が合成できる。実際、**1**または**6**/TiCl<sub>4</sub>/<sup>n</sup>PrNH<sub>2</sub>の組み合わせにより、対応するATI**12**の合成に成功した。



## 3) 特異的配位能による金属イオン/クラスターの導入・集積化

トロポノイド系デンドリマーに対する金属イオン/クラスターの導入・集積化の一環として、**6**を還元したチオールを用いてCdSクラスター [Cd<sub>10</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>12</sub>] 上のフェニルチオ基との交換反応を行った。その結果、フォーカルポイント型錯体であるトロポノイドでキャップされたCdS分子クラスター**13**の構築に成功した。なお、チオールの代替としてジスルフィド**6**を用いても**13**が生じることを見出し、交換反応においてジスルフィド体を利用できる可能性を提示できた。

