

## 1. 緒言

ポリフェニルアゾメチン PPA は耐熱性  $\pi$  共役高分子として知られている。このポリマーはプロトドープングによる導電性発現や金属との高分子錯体化、光環化によるラダーポリマー化などの機能化が可能であると期待される。

本研究では単一分子量を有する樹状高分子の合成を目的として、フェニルアゾメチン骨格からなる、このような dendrimer を合成した。得られた dendrimer は、高い溶解性、単一な分子量を有し、さらに金属との錯体化が可能である。また高世代の dendrimer は堅い球状の形態をとることから、このような錯体を基盤上に均一に集積させることで電気素子として応用が期待される。

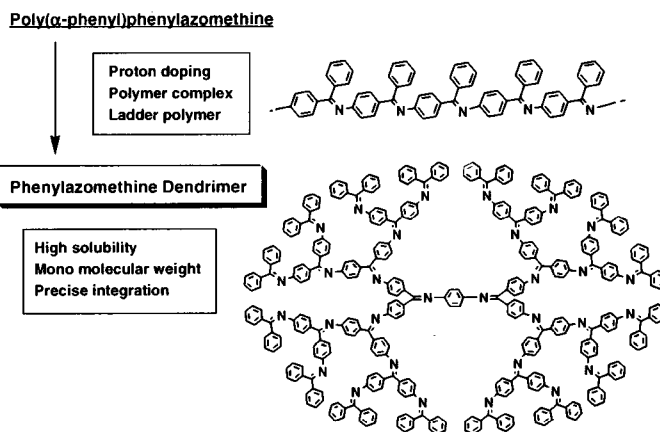
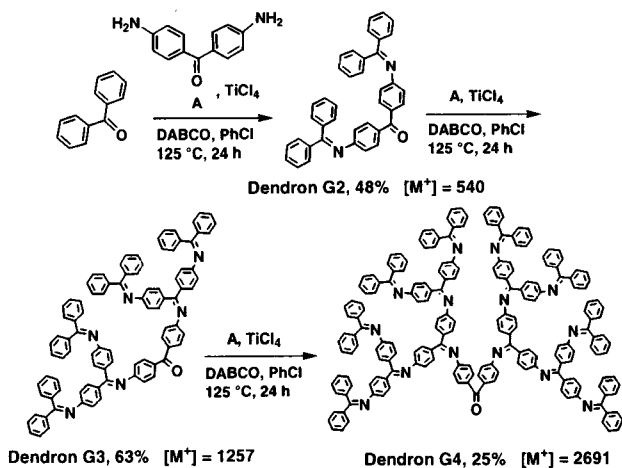


Fig.1 Phenylazomethine Dendrimer (DPA)

## 2. 実験及び結果

### 2.1 dendron の合成

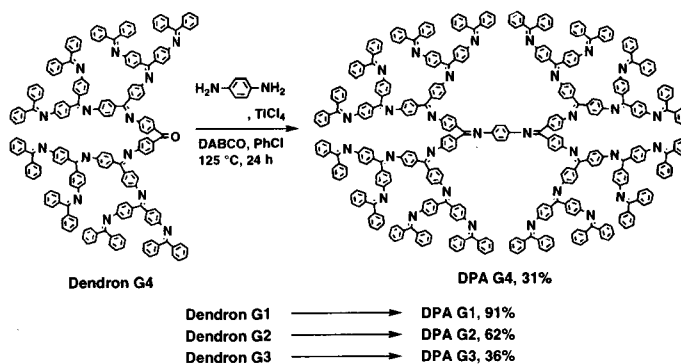
dendrimer は外郭となる dendron から合成していくコンバージェント法により合成した。ベンゾフェノンとジアミノベンゾフェノンを四塩化チタン、ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (DABCO) 存在下クロロベンゼン中で反応させ<sup>1)</sup>、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離し、dendron G2 を収率 48% で得た。次に得られた dendron G2 とジアミノベンゾフェノンを同様に反応させ dendron G3 を収率 63% で、dendron G3 とジアミノベンゾフェノンから dendron G4 を収率 25% で得た (Scheme 1)。



Scheme 1

### 2.2 dendrimer の合成

dendrimer の合成は、得られた dendron に p-フェニレンジアミンをコアとして反応させる、コンバージェント法により合成した。dendron G4 とフェニレンジアミンを四塩化チタン、DABCO 存在下、反応させ、dendrimer G4 を収率 31% で得た。G1, G2, G3 も同様の反応でそれぞれ、収率 91%、62%、36% で得た (Scheme 2)。



Scheme 2

### 2. 3 デンドリマーの物性

得られたデンドリマーはクロロホルム、DMSOなどの有機溶媒に可溶で、これらに不溶な直鎖状フェニルアゾメチンに比べ高い溶解性を示した (Table 1.)。

それぞれの化合物の同定は<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR、マスペクトル、元素分析より行った。得られたDPAのクロロホルム中でのプロトンNMRはFig. 2のようになり、G3まではコアのベンゼン環由来のシングレットが最も高磁場に現れ、フェニレンジアミンの両端にデンドロンが結合していることが確認できた。またプロトンNMRの緩和時間測定から<sup>2)</sup>、DPAの世代が増加するにつれ末端のベンゼン環プロトンの緩和時間が大きくなり、デンドリマーの周囲でベンゼン環が密になることが確認された (Fig. 3, Table 2.)。

Table 1. Solubility of Phenylazomethines


Solvent	Dendrimer			HW PPA	LW PPA
	G2	G3	G4		
CHCl <sub>3</sub>	○	○	○	×	△
Me <sub>2</sub> SO	○	○	△	×	×
MeOH	×	×	×	×	×
MeCN	△	×	×	×	×
Hot 	○	○	○	×	○
CF <sub>3</sub> COOH	○	○	○	×	○

Table 2. Relaxation time (*T*<sub>1</sub>) of DPAs.

Dendrimer	<i>T</i> <sub>1</sub> , sec	
	Internal	External
G1	1.18	1.37
G2	1.23	1.42
G3	1.48	1.65
G4	1.57	2.16

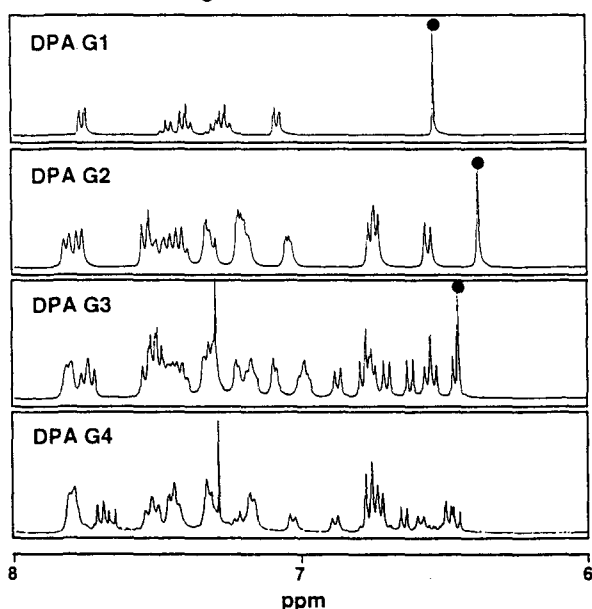


Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR Spectra of DPAs

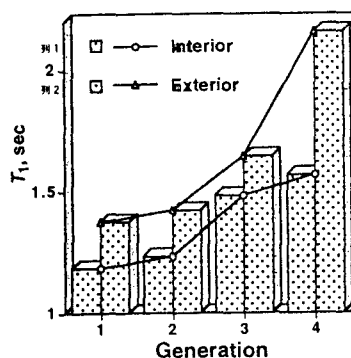


Fig. 3 *T*<sub>1</sub> of the DPAs

### 2. 4 デンドリマーのプロトン化

デンドリマーG1からG3までのUVスペクトルの測定をジクロロメタン中とトリフルオロ酢酸 (TFA) 中で行った (Fig. 4)。ジクロロメタン中で280nmに観測されるアゾメチンの吸収はTFA中でアゾメチンがプロトン化されることにより320nmへのシフトすることが観測された。また重TFA中のNMR測定からアゾメチンは完全にプロトン化されていることも判明した。

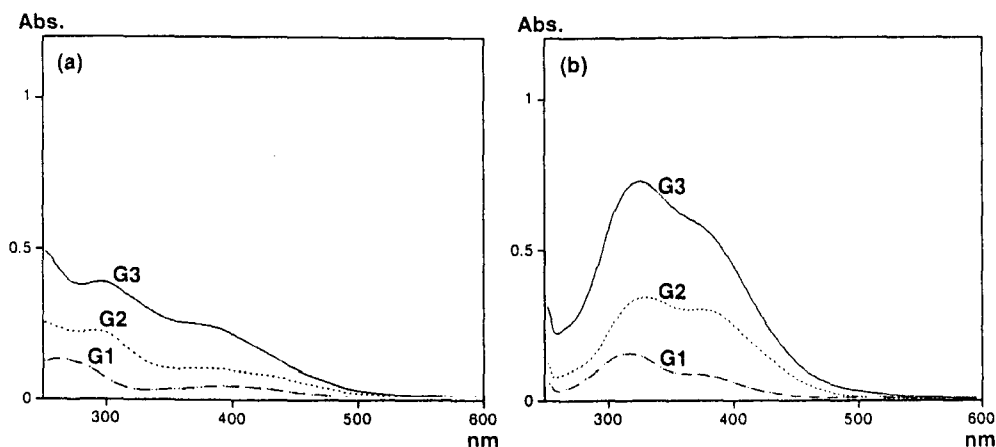


Fig. 4 UV-vis. spectra of dendrimer G1, G2, and G3 in (a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and (b) CF<sub>3</sub>COOH.

## 2.5 熱分析測定

DPAG1 から G4 の熱重量減少温度測定を行った。G1 では5%重量減少温度は340°Cであったが、G2 から G4 では減少曲線がほとんど同じになり5%重量減少温度は500°C前後になった。これよりG2以上では分子量にほとんど依存しない耐熱性を持つと考えられる (Fig. 5)。

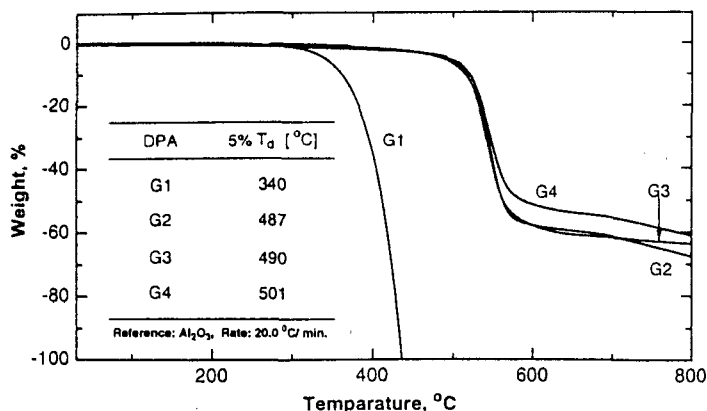


Fig. 5 Thermogravimetry of DPAs

## 2.6 光環化反応

フェニルアゾメチンは硫酸中での光照射により環化反応をすることが知られている。 dendリマーを用いてこの反応を行えばラダー状構造を持つ新規な dendリマーが得られる (Fig. 6)。この dendリマーでは、新しい結合により共役が広がることでバンドギャップの減少やリジッドな円盤状分子となると期待される。

そこでまずモデル物質による光環化反応を行い UV スペクトルを測定すると環化によるスペクトルの変化が確認された (Fig. 7)。次に dendリマーの硫酸溶液に Xe ランプを5分間照射し、UV スペクトルの変化を測定した。この時の dendリマーの環化率を吸光度の変化率から計算すると、G1, G2, G3 はそれぞれ 100%, 48%, 26% の割合で環化して見積もられた (Fig. 8)。

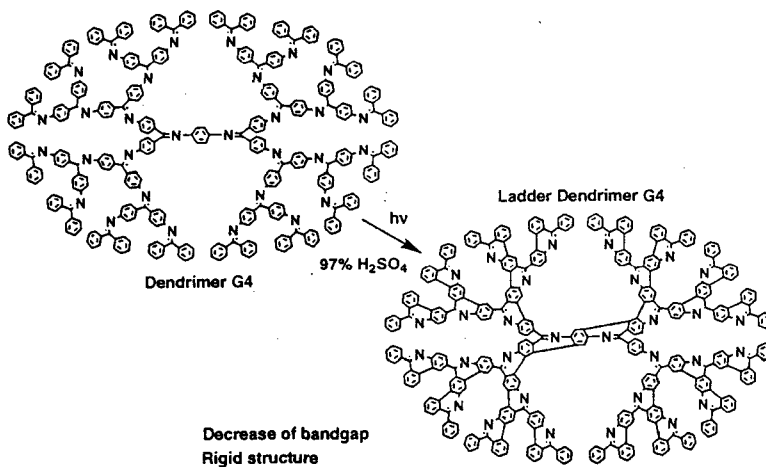


Fig. 6 Ladder Dendrimer

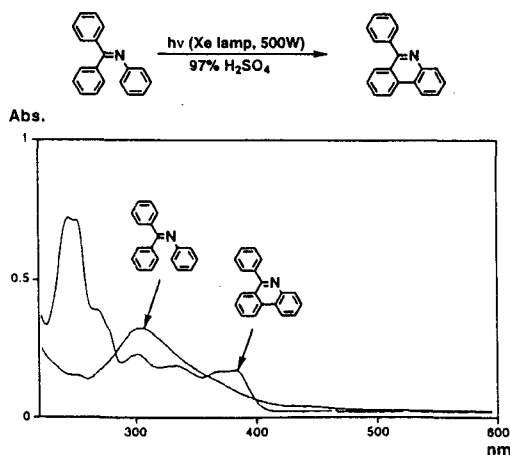


Fig. 7 UV spectrum of model reaction

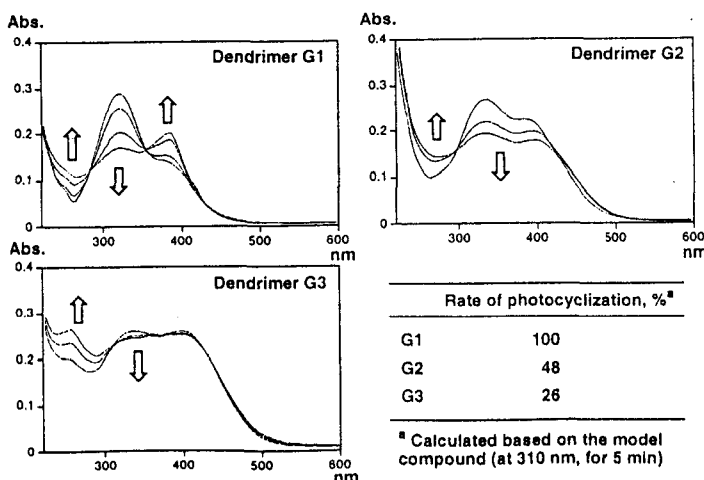


Fig. 8 UV spectra of photocyclization

## 2. 7 デンドリマーのAFM観察

DPAG3のクロロホルム溶液をグラファイト基板の上にキャストし、乾燥後、その表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した<sup>3)</sup>。その結果DPAG3は密にパッキングした多層構造をとっていることが判明した。

## 3. 結論

フェニルアゾメチン骨格からなる新規なデンドリマー (DPA) を合成した。このデンドリマーは高い溶解性を持ち、グラファイトなどの基板ではパッキング状態であることが観察できた。また、酸によるプロトン化、光照射によるラダーデンドリマー化が可能であることが判明した。

## 4. 参考文献

- 1) H. W. Boone, et al.: *Macromolecules*, **29**, 5835 (1996)
- 2) F. Zeng, et al.: *Chem. Rev.* **97**, 1681 (1997)
- 3) W. Stocker, et al.: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 7691 (1998)