

## ポテンシャル勾配を有する樹状高分子の創製

## Development of a Dendrimer with Potential Gradient

東工大資源研<sup>1</sup> °アルブレヒト 建<sup>1</sup>, 山元 公寿<sup>1</sup>Tokyo Inst. Tech.<sup>1</sup>, °Ken Albrecht<sup>1</sup>, Kimihisa Yamamoto<sup>1</sup>

E-mail: yamamoto@res.titech.ac.jp

天然のたんぱく質の多彩で高効率な機能は精密に制御された分子内の静電的・力学的なポテンシャル場によって発現している。このように、分子内のポテンシャル構造を自在制御することが出来ればまったく新しい材料となることが期待される。低分子系において任意なポテンシャル構造を構築するためには種々の分子の積層や連結といったアプローチが可能であるが、高分子等の巨大分子系においては分子量分布、コンホメーションや分子内・間の相互作用が一定でないため困難である。そこで、本研究では最も単純なポテンシャル構造である「勾配」を高分子構造内に発現させることを目的とした。安定したコンホメーションを有し、単一分子量であることから繰り返し単位の置換基効果に基づいてポテンシャル勾配が発現することを期待して、剛直なカルバゾール dendron に着目し外層電子リッチなポテンシャル勾配が存在することを見出したので報告する。(Fig.1)。

従来、カルバゾール dendron の合成に使用されていた Ullmann 反応に変わって銅触媒を使用した N-Arylation を鍵反応として使用することで高世代のカルバゾール dendron と種々の誘導体を合成することに成功した(Scheme 1)。ベンゼン誘導体の UV-vis や蛍光スペクトルの測定からカルバゾール dendron がねじれによって共役の限定された構造を有していることが明らかとなった。ベンゾフェノン誘導体の IR スペクトル、フェニルアゾメチン誘導体の GaCl<sub>3</sub> との錯形成挙動、フェロセン誘導体の酸化還元電位からカルバゾール dendron の電子求引性が明らかとなった。カルバゾール dendron の <sup>1</sup>H-及び <sup>13</sup>C-NMR の完全な帰属によってポテンシャル勾配の存在が明らかとなった(Fig.3)。カルバゾール dendron のねじれた構造によってカルバゾールの電子求引性が誘起され、これの連鎖によってカルバゾール dendron 内に外層電子リッチなポテンシャル勾配が発現したと考えられる。

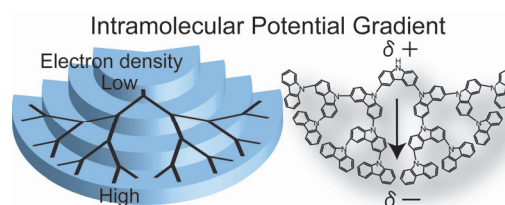
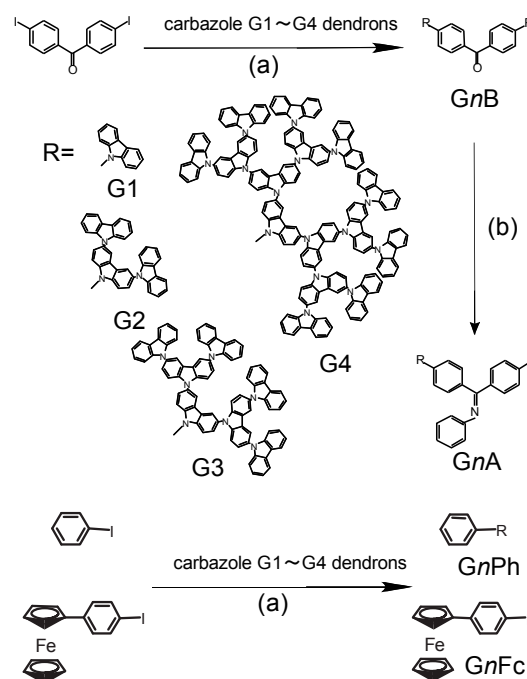
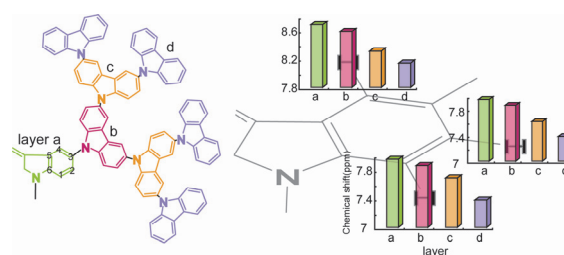


Fig.1 Image of the potential gradient.



Scheme1 The synthesis of carbazole derivatives. reagents & conditions (a) CuI, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, trans-1,2-cyclohexanediamine, dioxane, 110°C, 24h (b) Aniline, TiCl<sub>4</sub>, DABCO, PhCl, 125°C, 1-4 hours.

Fig.3 Assignment of the <sup>1</sup>H-NMR chemical shifts of G4Fc.