

可逆な結合の生成開裂を利用した環境応答型 dendriマーの開発

○高口 豊、本吉谷二郎、青山 弘

1. 緒言

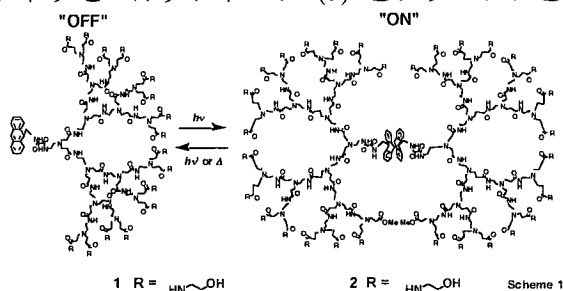
樹木状多分岐高分子である dendriマーは、その特異な構造と機能の相関から多くの研究者の注目を集めている。特に環境に応答して構造が変化する環境応答型 dendriマーは dendriマーの様々な機能を応用するうえで有用である。我々はこれまでに、 dendriマーのコアに結合の生成開裂が容易な官能基を導入することにより、光や酸化還元によって構造制御(ON⇌OFF)可能な dendriマーを合成し、その機能と構造の制御について検討を重ねてきた。我々の開発した環境応答型 dendriマーは、分子間反応を利用し、 dendron⇌ dendriマー間の大きな構造の変化を利用した機能の制御が可能であるところに特徴がある。

2. 結果と考察

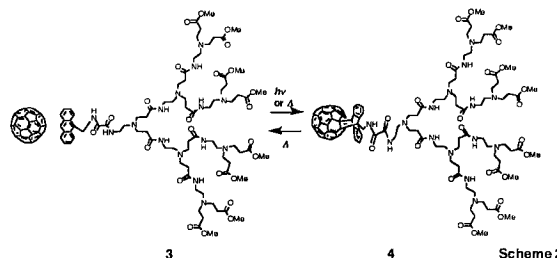
(1) アントラセンを環境応答部位として用いた光応答性 dendriマー^{1,2}

末端官能基として水酸基を持つポリアミドアミン(PAMAM) dendronの中心にアントラセンを導入したアントラセニル dendron (1) は光二量化と熱または光による逆反応によって良い収率で可逆的な構造制御が可能であった(Scheme 1)。²⁾更に、水溶液中でのフェノールブルーの包接能について検討したところ、 dendron (1) においてはフェノールブルーを包接しないが、 dendriマー (2) においては包接することを明かとし、構造の ON⇌OFF に伴って、包接能が ON⇌OFF することを確認した。

また、最近 C₆₀ への官能基の導入に興味を持たれているが、特に C₆₀ と dendriマーの複合体の構築はそれら両方の機能を併せ持つ高次元機能の発現が期待されることから大変興味を持たれている。しかし、可逆的な結合の生成開裂を利用した dendriマーとフラレン複合体の単離例は全くない。そこで、我々の合成したアントラセニル dendron (3) とフラレンとの

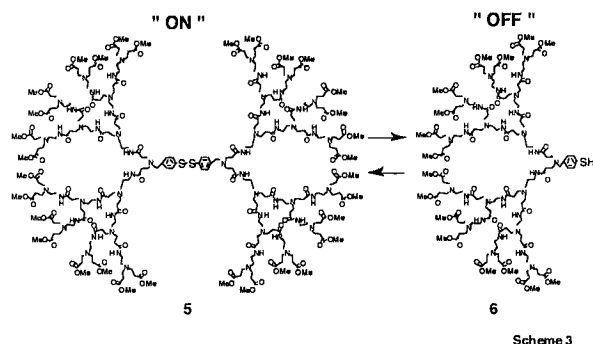


反応をとこと可逆的な付加体 (4) 生成に成功した(Scheme 2)。更に得られた付加体は酸性水溶液中に可溶であり、電子スペクトル、CV とともに物性に大きな変化が現れることが確認された。



(2) ジスルフィドを環境応答部位として用いた酸化還元応答性 dendriマー³⁻⁵

PAMAM dendriマージスルフィド (5) は、ジチオスレイトールによる還元反応及び空気酸化といった温和な条件下での構造制御(ON⇌OFF)が可能であることを明かとした(Scheme 3)。更に、構造の変化にともなってロゾール酸の抽出能がどの様に変化するか検討し、会合定数において、(5) ($K_{ass} = 3.05 \times 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)の方が (6) ($K_{ass} = 2.85 \times 10^3 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) に比べて約 10 倍高いことが分かった。



References

1. Y. Takaguchi, T. Tajima, K. Ohta, J. Motoyoshiya, H. Aoyama, T. Wakahara, T. Akasaka, M. Fujitsuka, and O. Ito, *Angew. Chem., Int. Ed.*, in press (2002).
2. Y. Takaguchi, T. Tajima, K. Ohta, J. Motoyoshiya, and H. Aoyama, *Chem. Lett.*, pp. 1388-1389 (2000).
3. Y. Takaguchi, K. Saito, S. Suzuki, K. Hamada, K. Ota, J. Motoyoshiya, and H. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2002).
4. Y. Takaguchi, S. Suzuki, K. Ohta, J. Motoyoshiya, and H. Aoyama, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **176**, 61-67 (2001).
5. Y. Takaguchi, S. Suzuki, T. Mori, J. Motoyoshiya, and H. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, pp. 1857-1860 (2000).