

コアにジカルコゲニド結合を持つ dendriマーの合成と性質

高口 豊・鈴木真二・森 孝裕・細川 明・本吉谷二郎・青山 弘
信州大学 繊維学部 素材開発化学科

1. 緒言

樹木構造を持つ高分子である dendriマーは、放射状の高度分岐構造、単分散高分子、高い末端官能基密度、球状構造などの特徴を有しており、分子を自由に設計できかつ構造を制御できる新素材として注目を集めている。最近、こうした dendriマー特有の構造が分子カプセル等の分子の機能と密接に関係していることが明らかになってきた。従って dendriマーの構造を変化させることにより、その機能を制御できると予想される。一方、ジスルフィド結合を始めとしたジカルコゲニド結合の酸化還元反応による結合の生成開裂を利用してタンパク質やクラウンエーテル等の構造を変化させ、物性の制御を行う試みはバイオミメティック化学において数多く為されているが dendriマーに応用した例はない。

今回我々は dendriマーの構造を可逆な酸化還元過程により変化させ分子カプセル等の dendriマーの機能がどの様に影響を受け変化するか注目し、 dendriマーのコアとして、ジスルフィド結合(-SS-)やジセレニド結合(-SeSe-)といったジカルコゲニド結合を持つ dendriマー-ジカルコゲニドの合成について検討したので報告する。

2. 結果と考察

新規なジカルコゲニド結合をコアに持ちアルコキシベンジル基を構成単位とする dendriマーを Convergent法を用い合成した。外殻から内核に向かって合成を進めていく Convergent法は、コアに様々な化学種を導入するうえでも利点が多い。

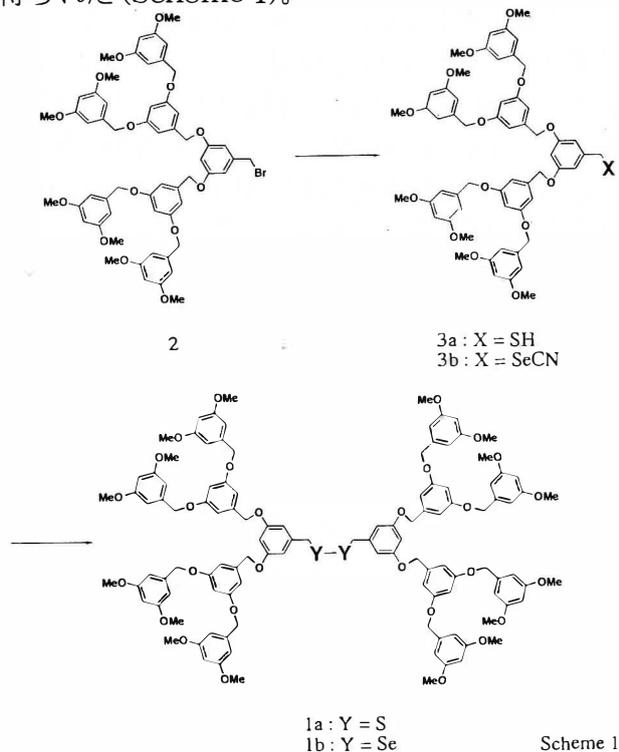
① dendriマー-ジスルフィド(1a)の合成

dendriロン(2)をチオ尿素と反応させることにより、dendriロン(3a)を得た。更に、(3a)をヨウ素

酸化することにより、目的の dendriマー(1a)が得られた (Scheme 1)。

② dendriマー-ジセレニド(1b)の合成

dendriロン(2)を KSeCN と反応させることにより、dendriロン(3b)を得た。更に、(3b)をアルカリ処理することにより、目的の dendriマー(1b)が得られた (Scheme 1)。



ジカルコゲニド結合は酸化還元反応により容易に結合の生成解離を行うことが可能である。したがって、 dendriマー構造の「ON」「OFF」が容易にしかも可逆的に行えることが予想される (Scheme 2)。今後は、こうした dendriマーの構造の可逆的な制御法を確立し、機能性 dendriマーにおける構造変化と機能発現との相関について詳細な検討を行う予定である。

