

機能性色素材料の開発

○木村 睦、白井汪芳、英 謙二・小林長夫*
信州大学繊維学部、*東北大学大学院理学研究科

1. 緒言

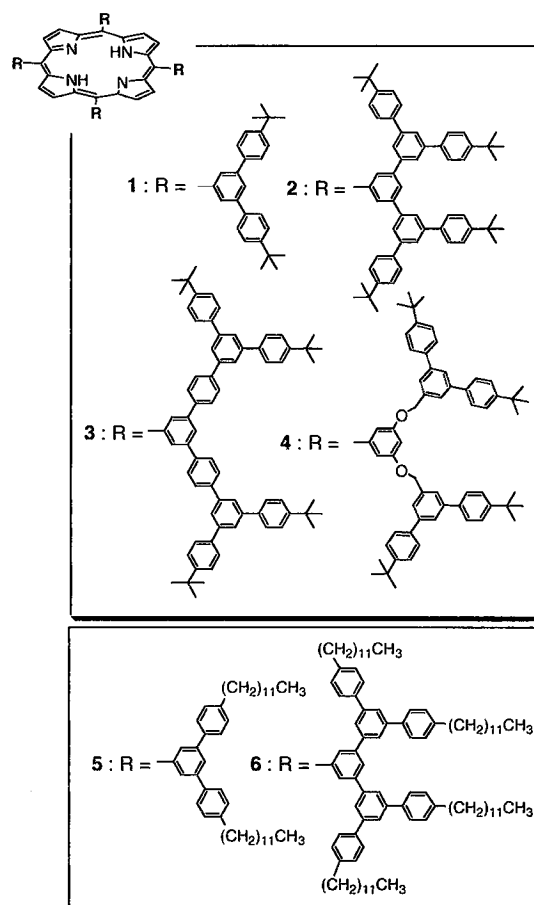
デンドリマーは、ナノメートルオーダーの均一な3次元構造を作り出すことができることから、種々の機能性物質との複合化が計られ3次元構造由来の新規な機能発現について盛んに検討が行われている。デンドリマーその構成単位間の連結方法によって2種に分けることができる。アリルエーテル・アミドアミン・アミドエーテルなどによって構成される柔らかいデンドリマー (Flexible Dendrimer) とポリフェニレン・ポリフェニルアセチレンなどによって構成される剛直なデンドリマー (Rigid Dendrimer) である。柔らかいデンドリマーでは外部環境によってデンドリマー自体の大きさや内部空間が変化するのにに対し、剛直なデンドリマーでは外部環境の変化によって大きさに大きな影響を受けず一定のナノ空間を作り出すことができる。本研究では、ポルフィレン周囲に剛直なデンドリマーを構築することによってナノ空間を作りだし、さらにこのナノ空間内での特異な分子認識および触媒能について検討を行った。さらに、デンドリマー表面にアルキル鎖を導入した液晶性デンドリマーも合成し、この自己組織化についても検討を行った。

2. 実験方法

剛直なデンドリティックポルフィリンは Suzuki カップリングを繰り返すことによって合成を行った。得られたデンドリマーは ^1H NMR, MALDI-TOF Ms, GPC, UV-Vis などによって構造を同定した。偏向顕微鏡、DSC、XRD によって、**5** および **6** の自己組織体の構造について詳細な検討を行った。

3. 結果と考察

1,3,5-phenylene ユニットの持つ剛直性から一定の大きさのナノ空間をポルフィリン周辺に配置することができると考えられることから、今回合成した **1** - **4** の C_{60} に対するホスト能について検討を行った。トルエン溶液中で各デンドリティックポルフィリンと C_{60} との混合し、可視吸収スペクトルを測定したところ **2** のみが C_{60} の添加によって Soret 帯の red シフトと淡色効果がみられた。しかしながら、他のデンドリティックポルフィリンにおいては同様な吸収の変化はみられなかった。さらに、高濃度 (1mM) で **2** と C_{60} とを混合したとこ



ろ暗褐色の沈殿が生じた。これをろ取し、元素分析および Ms スペクトル測定を行ったところ、この沈殿は **2** と C_{60} の 1:1 の錯体であることが明らかとなった。つまり、 C_{60} とコアであるポルフィリン部とのドナー・アクセプター相互作用および 1,3,5-phenylene ユニットの形成されるナノ空間と C_{60} サイズとの一致によって、**2** は C_{60} に対する超分子ホストとして機能することが明らかとなった。デンドリマー表面にアルキル鎖を導入した **5** および **6** の自己組織化について検討を行った。**6** は、50-128°Cの間でモザイクテクスチャーを示したのに対し、世代の低い **5** は液晶性を示さなかった。また、**6** の自己組織体の構造は XRD 測定からレクタングュラーカラムナ一相であった。

剛直なデンドリマーをポルフィリン周辺に構築することにより、 C_{60} のホスト能が発現した。また、アルキル基を導入することにより液晶性を示した。

1) *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5636