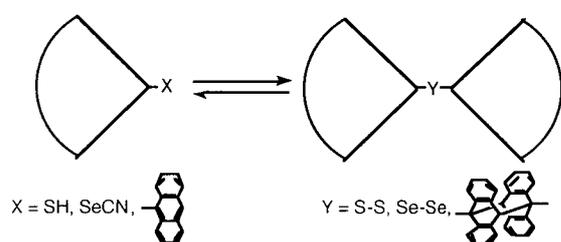


ジカルコゲニド結合をコアに持つ dendrimer 及び光応答性 dendrimer の合成

高口 豊・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

樹木状多分岐高分子である dendrimer は、溶液中で球状や円錐状の空間形態をとることが知られている。更に、こうした dendrimer の構造と dendrimer 特有の物性や機能が密接に関係していることが明らかになるにつれ、dendrimer の空間形態のデザインによる機能の制御について、最近特に注目されている。分子カプセル、液晶、光捕集アンテナ等の dendrimer の物性は、dendrimer の空間形態を変化させることにより制御可能であると考えられることから、外部からの刺激によってその空間形態を変化させる環境応答型 dendrimer についての研究は、dendrimer を様々な分野へ応用するうえで大変重要である。しかし、これまでにこうした環境応答型 dendrimer に関する報告は数例しかなく、また、その空間形態の変化も小さいものであった。本研究において、コアの結合の生成開裂を利用することにより、従来に比べ大きな空間形態の変化を可能にすることを考えた (Scheme 1)。



Scheme 1

即ち、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の可逆な酸化還元過程による結合の生成開裂、あるいは、アントラセンの[4+4]光付加環化とその逆反応を利用することにより、dendrimer の空間形態を制御できることを明かした。以下、

ジカルコゲニド結合、及びアントラセン誘導体をコアに持つ dendrimer の合成と反応性について述べる。

2. 結果と考察

①ジカルコゲニド結合をコアに持つ dendrimer
新規なジカルコゲニド結合をコアに持つアリアルエーテル dendrimer を Convergent 法を用い合成した。また、ポリアミドアミン dendrimer についても Divergent 法を用いて合成した。2世代のアリアルエーテル dendrimer 及び 2.5世代のポリアミドアミン dendrimer において様々な酸化還元系による可逆的な空間形態制御が可能であることを確認することができた。

②光応答性 dendrimer

新規なアントラセン骨格を中心に持つポリアミドアミン dendrimer を Divergent 法を用い合成した。dendrimer の構造については、GPC 及び各種 NMR スペクトルにより決定した。1.5世代から 3.5世代の各世代について、パイレックス管中メタノールを溶媒として用い、高圧水銀灯(500W)による光照射を行なったところ、付加環化反応が進行し、比較的良い収率で dendrimer が得られた。また、逆反応についても検討したところ、熱及び低圧水銀灯照射によりもとの dendrimer が得られることがわかった。以上の結果により、dendrimer の中心へのアントラセン骨格の導入が dendrimer の構造制御に有効な手段となることを明らかにすることができた。

今後は、こうした dendrimer の空間形態の可逆的な制御法を確立し、機能性 dendrimer 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。