

## 論文の内容の要旨

論文題目 Molecular Design and Functions of Novel Dendritic Macromolecules

(和訳 新規なデンドリマーの分子設計と機能)

氏名 木全 修一

### 1. 緒言

デンドリマーは、その語源（デンドロン：樹木）からも分かるように、コア、分岐ユニット（モノマーユニット）、及び外表面（末端基）の3つを構成要素とする、規則正しい枝分かれ構造を有する樹木状高分子化合物である。その最大の特徴は、高分子化合物でありながら分子量の分布がなく、分子一つで空間形態が明確なナノメートルスケールの三次元構造を提供できる点にあり、さらに構成要素のバリエーションにより、自由度の高い分子設計が可能なことである。近年、特にデンドリマーの構造的長を活かした分子設計により、これまでの鎖状高分子では見られなかった、独特の特徴、機能を発現する機能性デンドリマーが多数報告されている。その中でも、デンドリマーの立体的な効果、すなわちデンドリマーの中心部分に形成される孤立空間を利用した機能性分子の開拓は大変興味深い。

そこで本研究では、このデンドリマーの「分子のかご」としての効果に着目し、かごの形、すなわちデンドリマーが形成するマクロな構造（空間形態）がその分子の性質、機能に及ぼす影響を検討、さらにはデンドリマーの反応活性部位を導入した新規有機金属デンドリマー錯体を設計、その機能（反応性）の検討を行い、新たな機能性デンドリマーの開拓を目指した。

### 2. デンドリマーの空間形態とその光アンテナ機能との関係

ポリベンジルエーテルデンドリマーは、コア部位から複数の芳香環が放射状に配置され、光エネルギーを効率的に捕集する「アンテナ」として機能することが期待できる。実際、当研究室で設計された、ポルフィリン、アゾベンゼンなどをコアに持つデンドリマーの光化学的性質は、コアを取り巻くデンドロンサブユニットの位置及び大きさ、すなわち、デンドリマーの空間構造（morphology）に大きく依存することがわかっている。本研究では、こうしたデンドリマーの特異な挙動に関して、より詳細な知見を得るため、より単純化した2置換ベンゼン環をコアとするデンドリマーを各種合成し、そのスペクトル特性と空間形態の関連を、1) コアユニットに対するデンドロンサブユニットの導入位置（ $\sigma$ 、 $m$ 、 $p$ 、体）、2) デンドリマーの世代数、の2点から考察した。

コアとなる2官能性ベンゼン誘導体の3種類の位置異性体（ $\sigma$ 体：カテコール、 $m$ 体：レゾルシノール、 $p$ 体：ハイドロキノン）を、フォーカルポイントにプロモベンジル基を有するデンドリマーと、塩基存在下でカップリングさせることにより、中心部分の結合位置

のみが異なる、一連の dendritic 異性体 ( $x-(L_n)_2Ar$ :  $x=\sigma, m, \tau, p, n=1-4$ ) を合成した。同定は、 $^1H$  NMR 及び FAB-MS、MALDI-TOF-MS により行った。

まず各 dendritic 異性体の空間形態を検討する目的で、dendritic 外表面のメトキシ基の  $^1H$  NMR シグナルの緩和時間の測定を行った。その結果、コアユニットがパラ体で dendritic の世代が最大 (第 3 世代) のもの ( $p-(L4)_2Ar$ ) のみの緩和時間が短い値 (0.23sec) を示し、その他のものは、コアユニットの置換位置、dendritic のサイズに関わらず、ほぼ同程度の値 (0.92-1.33sec) であった。このことより、2つの大きな dendritic 組織が、コアユニットを中心に対称性良く配置された  $p-(L4)_2Ar$  では、dendritic 外表面のメトキシ基が空間的に蜜に詰まった状態、すなわち、球状の空間形態を取っていることが予想される。

次に、塩化メチレン中、各 dendritic 異性体の最大吸収波長を励起した際の蛍光スペクトルを測定、励起波長における吸光強度を一定 ( $Abs_{ex}=0.1$ ) にした時の蛍光強度 (量子収率に比例) を算出した。dendritic の世代が小さい ( $L1$ ) $_2Ar$  では、蛍光強度はパラ体が一番大きく、ついでメタ体、オルト体の順となった。ところが、dendritic の世代が大きくなるにつれ、その順序が逆転し、( $L4$ ) $_2Ar$  では、パラ体の蛍光強度が一番小さい値を示した。さらに ( $L4$ ) $_2Ar$  の各異性体について、蛍光スペクトルの偏光解消実験を行った。その結果、パラ体は、オルト体、メタ体に比較して、相対的に高い蛍光偏光解消を示すことが分かった。

この蛍光発光の特性は、dendritic の空間形態と密接に関係していると考えられる。 $p-(L4)_2Ar$  の蛍光強度の減少、高い蛍光偏光解消能は、 $p-(L4)_2Ar$  が球状の空間形態を取っていることで、dendritic 組織内において励起エネルギーの高速移動 (Energy Migration) が起きていることを示唆するものである。

このように、分子の構成ユニットの化学的構造は全く同じでありながら、わずか 1ヶ所の結合位置の違いにより、分子の形状 (空間形態) が大きく変化し、それに伴い、光化学的性質も大きく変化することは興味深い。これまで dendritic の空間形態とその機能の関連性を明確に検討した例はなく、上記結果は、機能性 dendritic の分子設計における新たな可能性を提示するものである。

### 3. 新規有機金属 dendritic 錯体の設計と機能

これまでに dendritic 部位を有する種々の金属錯体触媒が設計され、その触媒能が調べられている。しかしそれらは、反応活性部位である金属錯体周辺を dendritic 組織で包み込むことにより、dendritic の立体的、構造的特徴を付与しているものであった。そこで、ここでは dendritic の立体的効果をより効率的に、その機能に反映させる事を目的に、反応活性部位に直接 dendritic ユニットの導入することを考え、dendritic のフォーカルポイントに反応活性部位としてロジウムポルフィリン錯体のアキシアル位の金属-炭素結合を導入した新規錯体を設計した。金属ポルフィリン錯体は、熱や光といっ

た外部刺激によりアキシアル位の金属-炭素結合の開裂、または結合間への低分子の挿入といったユニークな反応性を示すことが知られている。新規錯体は、ロジウムポルフィリンのアキシアル位に反応活性部位であるロジウム-炭素結合を介して dendrimer を直接導入した形であり、dendrimer の存在により、ロジウムポルフィリンの反応性が大きく変化することが期待できる。

合成は、有機ロジウムポルフィリン錯体の合成法を参考に行った。まず、ヨードロジウム(III)ポルフィリン錯体に、THF 中、水素化ホウ素ナトリウムを添加、還元し、ロジウム(I)ポルフィリン錯体とする。これに、フォーカルポイントにプロモベンジル基を有するポリベンジルエーテル dendrimer ( $L_nBr$  :  $n=1-5$ ) を添加することで目的の錯体 ( $L_n-Rh(Por)$  :  $n=1-5$ ) を得た。同定は、 $^1H$  NMR 及び FAB-MS、MALDI-TOF-MS により行った。

メチルロジウム(III)ポルフィリン錯体は、ベンゼン中、一酸化炭素共存下、可視光の照射により、ロジウム-炭素結合の間に CO が挿入した形のアシル錯体を与えることが知られている。そこで、 $L_n-Rh(Por)$  の Rh-C 結合への CO の挿入反応を検討した。

$L_n-Rh(Por)$  ( $n=1,3-5$ ) の 1 mM 重ベンゼン溶液に CO を 10 分間通気した後、10°C で可視光 ( $h\nu > 445\text{nm}$ ) を照射した。反応は  $^1H$  NMR により追跡した。時間の経過とともに、ロジウムに結合しているベンジル基のシグナル(-3.06ppm)が消失し、-1.46ppm に新たなシグナルの出現が観測された。これは、Rh-C 結合間への CO の挿入により生成したアシルベンジル基のシグナルに帰属される。さらに IR スペクトルにより、アシル錯体の生成を確認した。

次に、反応速度と dendrimer の大きさの関係を調べたところ、dendrimer が大きくなるほど、反応速度は低下することが分かった。この反応性の差は、dendrimer の立体的効果によるものと考えられる。可視光の照射により Rh-C 結合のホモリシスが起き、dendrimer のフォーカルポイントに炭素中心ラジカルを有する「dendrimer ティックラジカル」が生成する。然し、dendrimer 組織が大きいと、生成した dendrimer ティックラジカルの拡散が抑制され、ロジウムポルフィリン錯体との再結合が起き易くなり、CO の挿入反応との競争反応になると考えられる。さらには、CO の反応中心 (Rh-C 結合) への進入が、dendrimer 組織により抑制されていることも考えられる。このため、結果として dendrimer 組織のより大きなモノほど反応速度の低下が観測されたと思われる。このように、dendrimer の立体的な効果により、ポルフィリン錯体の反応性をコントロールできたのは大変興味深いといえる。

#### 4. まとめ

dendrimer の空間形態とその光アンテナ機能との関係、dendrimer に反応活性部位を導入した新規有機金属 dendrimer 錯体の設計と反応性の検討を通じて、dendrimer の空間形態、大きさがその機能に対して大きな影響力を持つことが明らかとなった。この

マクロな構造の設計による分子の性質、機能のファインチューニングは、従来の低分子化合物や鎖状高分子では不可能であり、 dendrimer を利用することで初めて可能となる。これまでの機能性分子は、分子のある特定部位の機能化、すなわち、分子の局所的構造の設計により、その機能開拓が行われてきた。しかし、 dendrimer の利用による分子のマクロな構造の設計により、新たな機能性分子の開拓が期待できる。