

内部に機能性官能基が導入可能な dendrimer を用いた、

多段階光酸化還元分子構築に関する研究

菊澤 良弘

博士 (理学)

総合研究大学院大学

物理科学研究科

構造分子科学専攻

平成 16 年度

(2004)

# 目次

序論	…2
第1部 内部に複数のカルボキシル基を持つデンドロン	
1-1 序	…17
1-2 結果と考察	…18
1-3 結論	…24
1-4 実験の項	…25
参考文献	…38
第2部 フェロセンデンドリマー-ポルフィリン結合化合物	
2-1 序	…57
2-2 結果と考察	…58
2-3 結論	…64
2-4 実験	…65
参考文献	…77
第3部 キノンデンドリマー-ポルフィリン結合化合物	
3-1 序	…96
3-2 結果と考察	…96
3-3 結論	…99
3-4 実験	…99
参考文献	…101
総括	…110
研究業績	…113
謝辞	…114

## 序論

光エネルギーを化学エネルギーに変換する光合成は、地球上の生態系を維持する基本プロセスであり、またエネルギー問題解決に向けての危急の研究課題でもある。天然の光合成系は近年研究が進み、その構造や反応機構が良く知られるようになった。図 1 に緑色植物の光合成の模式図を示す<sup>1)</sup>。植物の光合成明反応は大きく分けると酸素発生複合体、光化学系 I、II、NADP<sup>+</sup>還元酵素と、それらを繋ぐ電子伝達系から構成されている。最も重要な光化学系 I、II は、機能に若干の違いがあるものの、エネルギー変換の基本的な機構は共通している<sup>2)</sup>。その機構は大きく 3 つの過程に分けることができる：(1) 光励起とそれに続く電荷分離、(2) 分離した正負の電荷を酸化還元当量として安定に蓄積する、(3) 蓄積された酸化還元当量を用いて化学反応を駆動する。

これらの機構が明らかになるとともに、生体系を規範とする人工光合成の研究が進められるようになった。このような研究において近年注目されてきたのは (1) の電荷分離過程である。その顕著な成果として、Marcus 理論を基盤にした光励起電子移動ダイナミクスの研究<sup>3)</sup>や、その応用としての色素増感光電変換の研究<sup>4)</sup>などが挙げられる。また (2)、(3) をも含めた光合成物質変換の系は 1980 年代に活発に研究され、増感剤（有機色素や無機半導体）に電子伝達剤と金属コロイドなどを組み合わせた多成分の系で多くの成果が得られている<sup>5)</sup>。しかしながら、これらの系は性能向上が困難で、1990 年代以降次第に研

究は下火になっている。その理由には以下のようなものが考えられる。すなわち固体半導体を用いた系は一般に不均一性が激しく、分子レベルでの理解に限界がある。一方有機分子や錯体を用いた溶液系は、溶液中の拡散に強く依存しているため、十分な制御が難しい。

これらの困難を克服するためには (2)、(3) を分子レベルで制御できる系の開発が必要である。この点で、生体系は優れた規範を示している。図 1 に示した通り、多くの構成要素は、タンパク質によって構造・機能が規定されている。更にこれらのタンパク質等は、補助分子 (キノン等) とともに膜中に固定されており、その空間分布が適切に制御されている。生体系における高効率のエネルギー変換は、このような構造的特徴に基づいて実現している。このことを鑑みれば、(2)、(3) を人工の系で効率良く実現するためには、分子レベルで空間分布も含めた制御を行う方法論が要求されると考えられる。

本研究は上記 (2) を分子レベルで達成することを目指し、更に色素と組み合わせ、多段階光酸化還元分子の開発を目指した。1 電子過程である光励起電子移動 (1) と、多電子過程である化学結合の変化 (3) を合理的に結び付けるために、複数の電荷を溜めることのできる、「電子プール」を介在させることを考えた (図 2)。

分子レベルの電子プールとしてはいくつかの候補が考えられる：(1) 金属や金属酸化物などのナノ粒子、(2) 複核金属錯体、(3) フラーレンのように多段階酸化還元が可能な単一分子、(4) 酸化還元活性高分子。(1) は有機分子と組

み合わせることが容易でない<sup>6)</sup>ため、分子レベルで空間配置も含めて制御することが難しい。(2)については有機分子と組み合わせた例は報告されている<sup>7)</sup>が、合成が多くの場合困難である。(3)は保持できる電荷の量が少なく、また電荷を連続して注入する際のクーロン反発が大きいため、多段階の酸化還元に必要なエネルギーが高いという問題がある。(4)は(1)～(3)のような問題点は持たないが、通常の高分子は分子量や構造が不均一な混合物であるため、分子レベルで詳細に性質を調べるのが難しい。

そこで本研究では、電子プールに用いる高分子として dendrimer を利用した。Dendrimer は分岐構造を規則正しく繰り返した、樹状の高分子である。1978年にカスケード分子として合成が報告<sup>8)</sup>され、1980年代以降 dendrimer として名付けられて様々な研究<sup>9)</sup>がなされてきた。

他の典型的な高分子と異なる特徴として、まず単一構造を持つ点がある。これは dendrimer の骨格を構築する際の反応点が有限であり、期待される生成物が1つに限定されることに起因する(図3)<sup>10)</sup>。また核部位から末端部位に向かって分岐数が累乗で増加して骨格の空間占有率が上昇するため、分子構造が3次元的に広がり、球状を取る点も、dendrimer 固有の特徴といえる。このため一般的に溶液中の高分子の構造が溶媒の極性や溶質のイオン強度などに依存して大きく変化するのに対し、dendrimer は構造の制御が容易になっている。

更に dendrimer は核部位、分岐単位、末端部位に用いる官能基を選択する

ことによって、その基本的物性を調整することが可能であり、また通常分子の大きさが数 nm から数十 nm になることから、機能性ナノ分子としての応用が研究されてきた。ドラッグデリバリー<sup>11)</sup>や反応の容器<sup>11b), 12)</sup>として dendrimer 内部の空間を利用した例<sup>13)</sup>や、樹状構造から生じる集光機能を利用した例<sup>14)</sup>、複数の官能基を導入して触媒<sup>14g, 15)</sup>や消光活性<sup>14)</sup>に数の効果を見出した例がある。

導入する官能基として酸化還元活性な分子を利用した dendrimer は、複数の電荷が保持でき、しかも分子種として均一なものが合成可能であるため、分子レベルで物性を測定し検討できる電子プールとして利用が期待される。このような dendrimer は「分子バッテリー (molecular batteries)」<sup>15)</sup>と呼ばれ、1990 年代後半から精力的に研究されてきた。

分子バッテリーのデザインには大きく分けて 2 通りある。1 つは dendrimer の骨格に酸化還元活性基が組み込まれたものである。組み込まれた活性基としては、フェロセニル基<sup>16a, 17)</sup>、ポリピリジル金属錯体<sup>14acdf, 16a, 18)</sup>、フェニレンジアミノ基<sup>19)</sup>、フラレン<sup>14d, 20)</sup>がある。これらの dendrimer は、酸化還元活性基が dendrimer の骨格そのものを構成しているため、活性基の種類を変えるには骨格のデザインそのものを変える必要があり、多様性の獲得には困難を伴う。

一方もう 1 つのデザインは、dendrimer の末端に酸化還元活性基を導入したものである。例としては、フェロセニル基<sup>16a, 17)</sup>、ナフトレンジイミド<sup>21)</sup>、

テトラチアフルバレン<sup>22)</sup>、9,10-ビス(1,3-ジチオール-2-イリデン)-9,10-ジヒドロアントラセン<sup>23)</sup>を用いたものがある。このデザインでは、骨格と酸化還元活性基は独立なので、1つの骨格で多様な活性基を用いることが、原理的には可能である。しかしながら末端にのみ活性基が分布している場合、核部位との平均的な距離が大きくなるため、核部位に別の機能性官能基(例えば光を吸収する分子)を導入しても、相互作用が小さくなることが予想される。

本研究では、内部に官能基を持つ dendrimer を新たにデザインし、それを用いて合成の最終段階で酸化還元活性基を導入することを計画した。立体的な広がりを持つ dendrimer の特徴から、内部に導入された酸化還元活性基は3次元的に均一に分布する(図4)。また、光活性基を dendrimer の核部位に導入することを考えた。このデザインで、光によって得られたエネルギーで、dendrimer の酸化還元活性基を次々に酸化還元し、複数の電荷を dendrimer に蓄積できると期待出来る。表面と異なって内側に分布しているこれらの酸化還元活性基は、核部位にある光活性基の近傍に常に数個が位置している。これにより、酸化還元活性基と光活性基との間により大きな相互作用が期待される。

本論文の第1部では、内部に官能基を持つ新規な dendron 骨格(dendronとは dendrimer 合成の中間生成物を意味する)の合成法について述べる。第2部では、この dendron を骨格分子として、酸化活性基のフェロセニル基と光活性基のポルフィリンを導入した分子の合成と基本的な光化学・電気化学について述べる。第3部では、還元活性基のキノンと光活性基のポルフィリン

を導入した分子の合成と基本的な光化学・電気化学について述べる。

### 参考文献

- 1 D. R. Ort and C. F. Yocum, "Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions", *Advanced in photosynthesis Vol. 4*, Kluwer Academic Publishers, 5 (1996).
- 2 P. Mathis, *Photosynthesis: from Light to Biosphere*, Vol. I, Chap. 2 and Vol. II, Chap. 4, Kluwer Academic Publishers (1995).
- 3 a) G. J. Kavarnos and N. J. Turro, *Chem. Rev.*, **86**, 401 (1986). b) P. F. Barbara, T. J. Meyer, and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13148 (1996).
- 4 J. E. Moser, P. Bonnôte, and M. Grätzel, *Coord.Chem. Rev.*, **171**, 245 (1998).
- 5 a) A. Fujishima and T. N. Rao, *Pure Appl. Chem.*, **70**, 2177 (1998). b) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol., C*, **4**, 145 (2003).
- 6 a) E. Galoppini, W. Guo, W. Zhang, P. G. Hoertz, P. Qu, and Gerald J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 7801 (2002). b) H. Imahori, Y. Kashiwagi, Y. Endo, T. Hanada, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Araki, O. Ito, and S. Fukuzumi, *Langmuir*, **20**, 73 (2004).
- 7 a) C. Zhou, L. Ca, and R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **35**, 2767 (1996). b) T. Nagata, *Chem. Lett*, **2**, 127 (1997). c) A. Magnuson, Y. Frapart, M.



- Abrahamsson, O. Horer, B. Åkermark, L. Sun, J.-J. Girerd, L. Hammarstöm, and S. Styrng, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 89 (1999).
- 8 E. Buhleier, W. Wehner, and F. Vöglte, *Synthesis*, **2**, 155 (1978).
- 9 a) D. A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, and P. Smith, *Polym. J.*, **17**, 117 (1985). b) G. R. Newkome, Z. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.*, **50**, 2003 (1985).
- 10 G. R. Newkome, E. He, and C. N. Moorefield, *Chem. Rev.*, **99**, 1689 (1999).
- 11 a) M. Liu, K. Kono, and J. M. J. Fréchet, *Polym. Soc., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 3492 (1999). b) A. W. Bosman, H. W. Janssen, and E. W. Meijer, *Chem. Rev.*, **99**, 1665 (1999). c) U. Boas and P. M. H. Heegaard, *Chem. Soc. Rev.*, **33**, 43 (2004).
- 12 a) J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. N. M. van Leeuwen, P. Wjken, D. M. Grove, and G. van Koten, *Nature*, **372**, 659 (1994). b) P. Bhyrappa, J. K. Young, J. S. Moore, and K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5708 (1996). c) M. T. Reetz, G. Lohmer, and R. Schwckard, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 1526 (1997). d) M. E. Piotti, F. Rivera, R. Bond, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9471 (1999). e) M. Zhao and R. M. Crooks, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 364 (1999). f) R. M. Crooks, B. I. Lemon III, L. K. Yeung, and M. Zhao, *Top. Curr.*

- Chem.*, **212**, 81 (2001). g) R. Kreiter, A. W. Klej, R. J. M. K. Gebbink, G. van Koten, *Top. Curr. Chem.*, **217**, 163 (2001).
- 13 a) F. G. A. Jansen and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 4417 (1995).  
b) S. Stevelmans, J. C.M. van Hest, J. F. G. A. Jansen, D.A. F. J. van Boxtel, E. M. M. de Brander-van den Berg, and E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7398 (1996). c) F. Zeng and S. C. Zimmermann, *Chem. Rev.*, **97**, 1681 (1997).  
d) J. D. Dunitz, *Chem. Eur. J.*, **4**, 1353 (1998). e) M. W. P. L. Baars and M. W. Meijer, *Top. Curr. Chem.*, **210**, 131 (2000). f) S. C. Zimmermann and L. J. Lawless, *Top. Curr. Chem.*, **217**, 95 (2001).
- 14 a) V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Jurs, S. Serroni, and M. Venturi, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 26 (1998). b) A. Adronov and J. M. J. Fréchet, *Chem. Comm.*, 1701 (2000). c) V. Balzani and A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, **211**, 97 (2001). d) V. Balzan, P. Ceron, A. Jurs, M. Venturi, S. Campagna, F. Puntorero, and S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.*, **219-221**, 545 (2001). e) S. Hecht and J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **40**, 74 (2001). f) S. Campagna, C. D. Pietro, F. Loiseau, B. Maubert, N. McClenaghan, R. Passalacqua, F. Puntorero, V. Ricevuto, and S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.*, **229**, 67 (2002). g) J. M. J. Fréchet, *Polym. Soc., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 3713 (2003). h) L. Pu, *J. Photochem. Photobiol., A*, **155**, 47 (2003).
- 15 D. Astruc, Electron Transefer and Radical Processes in Transition-Metal

Chemistry, VCH Publishers (1995).

- 16 a) . Cuadrado, M. Morán, C. M. Casado, B. Alonso, and J. Losada, *Coord.Chem. Rev.*, **193-195**, 395 (1999). b) D. Astruc and F. Chardac, *Chem. Rev.*, **101**, 2991 (2001). c) L. J. Twyman, A. S. H. King and I. K. Martin, *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 69 (2002). d) R. van Heerbeek, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, and J. N. H. Reek, *Chem. Rev.*, **102**, 3717 (2002).
- 17 a) C. M. Casado, I. cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. García, B. González, and J. Losada, *Coord.Chem. Rev.*, **185-186**, 53 (1999). b) M.-C. Daniel, J. Ruiz, and D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1150 (2003).
- 18 a) E. C. Constable, *Chem. Comm.*, 1073 (1997). b) M. . Hearshaw and J. R. Moss, *Chem. Comm.*, 1 (1999). c) G. R. Newkome, A. K. Patri, and L. A. Godínez, *Chem. Eur. J.*, **5**, 1445 (1999). d) S. Serron, S. Campagna, F. Puntoriero, C. D. Pietro, N. D. McClenaghan, and F. Loiseau, *Chem. Soc. Rev.*, **30**, 367 (2001).
- 19 T. D. Selby and S. C. Blackstock, . *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 12155 (1998).
- 20 a) N. Armaroli, C. Boudon, D. Felder, J.-P. Gisselbrechet, M. Gross, G. Marconi, J.-F. Nicoud, J.-F. Nierengarten, and V. Vicinelli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 3730 (1999). b) X. Camps, E. Dietel, A. Hirsch, S. Pyo, L. Echegoyen, S. Hackbarth, and B. Röder, *Chem. Eur. J.*, **5**, 2362 (1999). c) D. Felder, H. Nierengarten, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, E. Leize, J.-F.

- Nicoud, M. Gross, M. Gross, A. V. Dorsselaer, and J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.*, **24**, 687 (2000). d) J.-F. Nierengarten, N. Armaroli, G. Accorsi, Y. Rio, and J.-F. Eckert, *Chem. Eur. J.*, **9**, 37 (2003).
- 21 I. Tabakovic, L. L. Miller, R. G. Duan, D. C. Tully, and Donald A. Tomalia, *Chem. Mater.*, **9**, 736 (1997).
- 22 a) M. R. Bryce, W. Devonport, L. M. Goldenberg, and C. Wang, *Chem. Comm.*, 945 (1998). b) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **10**, 589 (2000). c) A. Kanibolotsky, S. Roquet, M. Cariou, P. Leriche, C.-O. Turrin, R. de Bettignies, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, V. Khodorkovsky, and A. Gorgues, *Org. Lett.*, **6**, 2109 (2004).
- 23 N. Godbert and M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.*, **12**, 27 (2002).

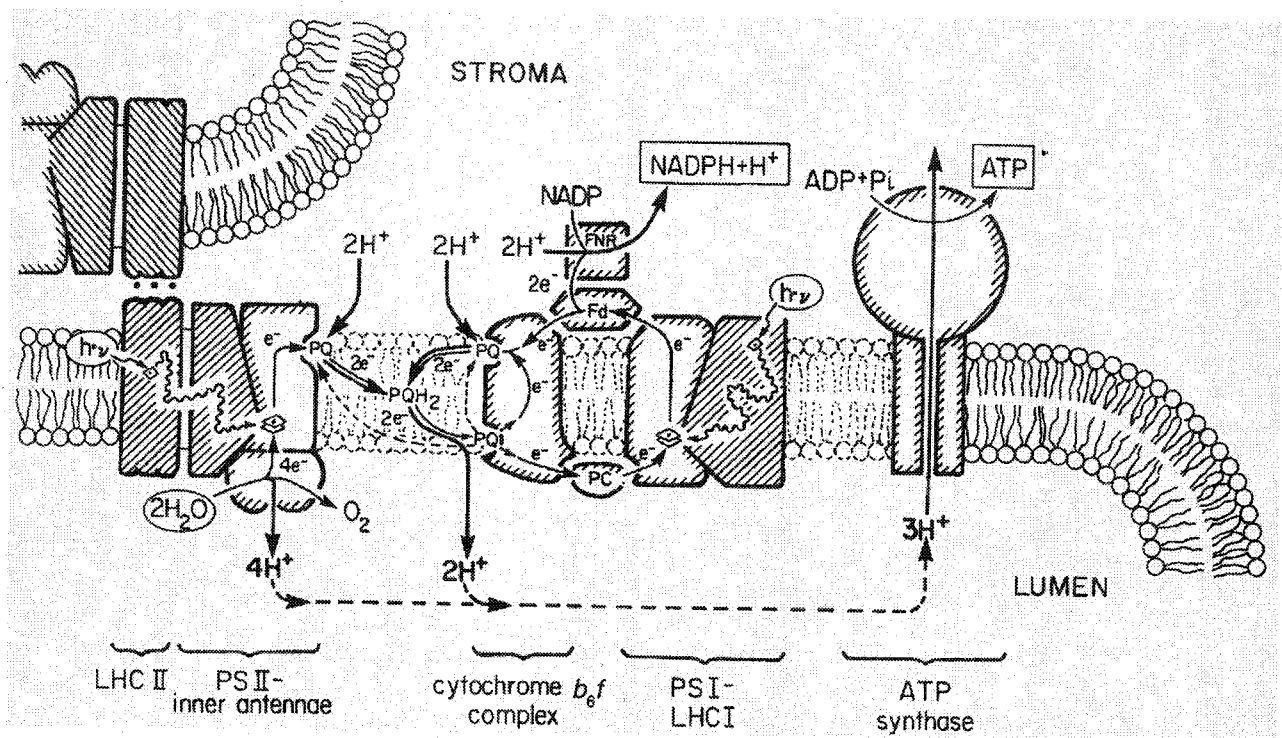


図 1 緑色植物の光合成の模式図

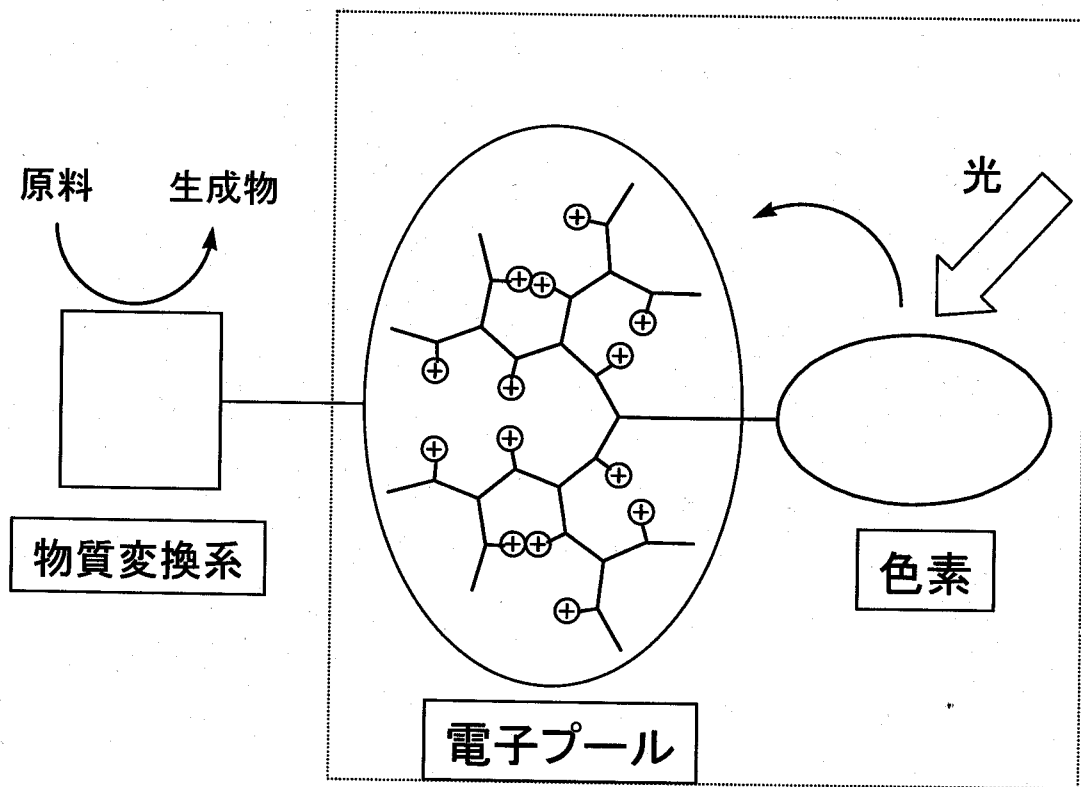


図 2 人工光合成の模式図:⊕ = 酸化還元活性基  
 色素での光励起電子移動は1電子過程だが、物質変換系での化学反応は多電子過程である。これらをつなぎ合わせるには、複数の電荷を蓄積できる電子プールが不可欠である。本研究では点線内の開発を目指した。

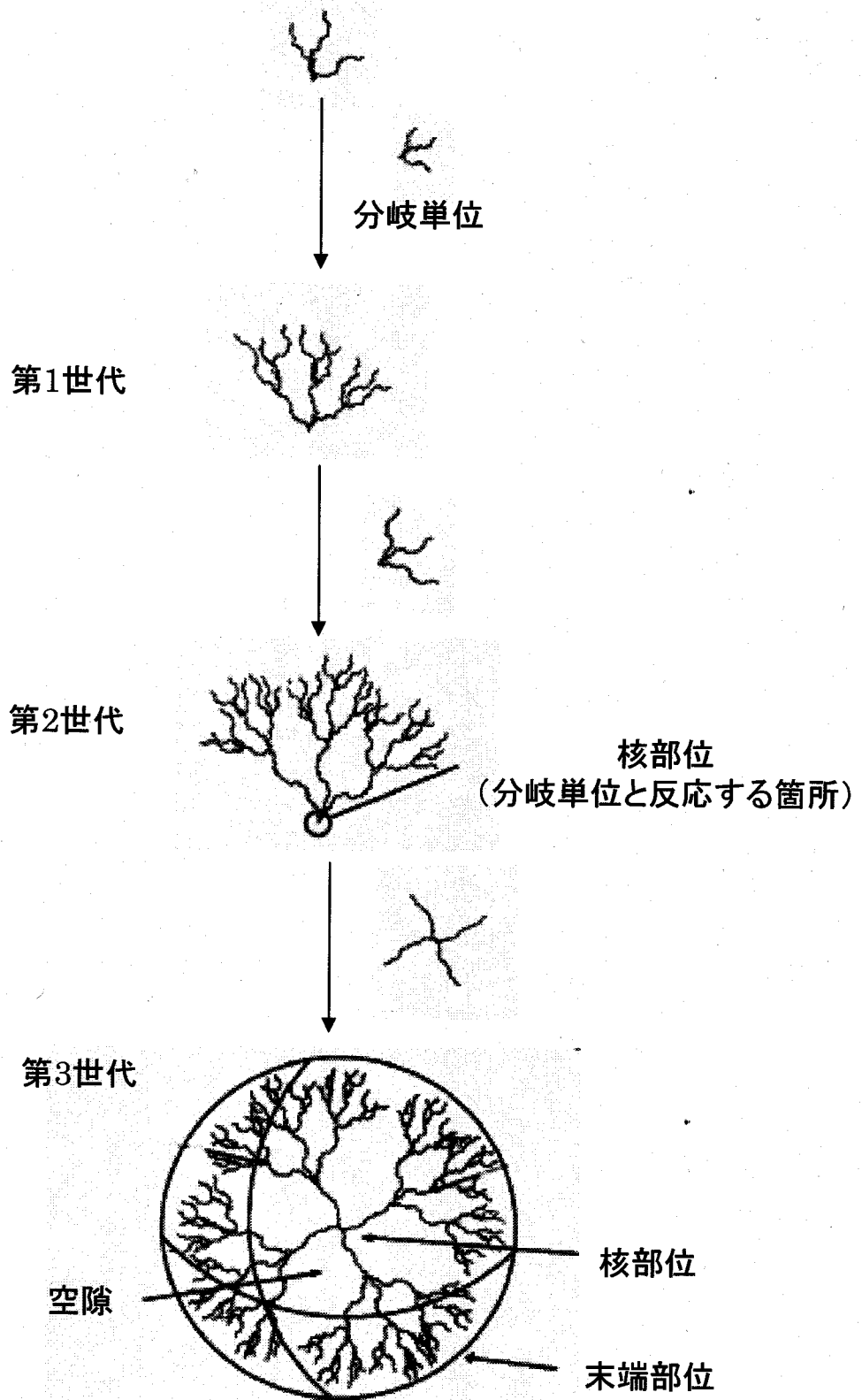
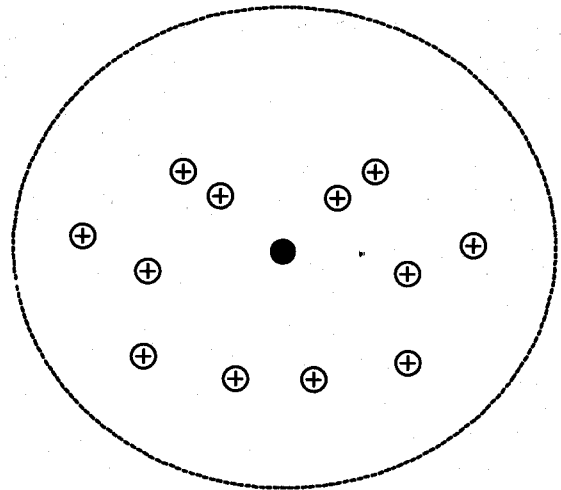
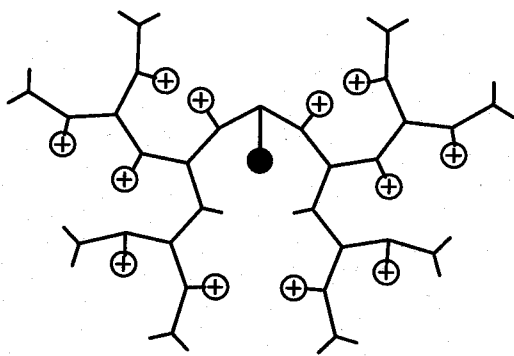


図3 デンドリマーのコンバージェント法による一般的な合成法<sup>10)</sup>  
 反応する箇所が決まっているため、合成されるデンドリマーは1つに限定される。  
 その構造は内部に空隙を有する球状となる。

(a)



(b)

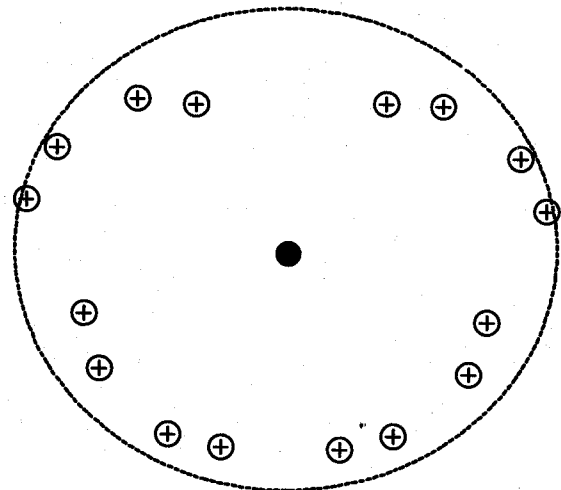
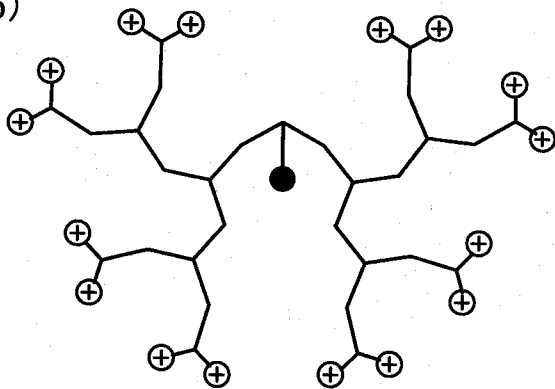


図 4 酸化還元活性基を導入した dendrimer の模式図: ⊕ = 酸化還元活性基 ● = 核部位  
(a) 内部に活性基を導入した dendrimer (b) 末端に活性基を導入した dendrimer  
右は核部位と活性基の分布を示したもの。(b)と比較して(a)は⊕が●近くにあり、分散している。



## 第1部

内部に複数のカルボキシル基を持つデンドロン

Yoshihiro Kikuzawa and Toshi Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, 993-1000  
(2004)

## 1-1 序

カルボキシル基を有するデンドリマーは、pHを調節できる単分子ミセル<sup>1)</sup>、一定の形状の両親媒分子<sup>2)</sup>、ポリイオン性分子<sup>3)</sup>、金属錯体の配位子<sup>4)</sup>としての研究がなされてきた。核部位にカルボキシル基のあるデンドリマーは、水素結合を介しての自己集合<sup>5)</sup>や、金属への配位に関する研究<sup>4)</sup>が報告されている。

一方、末端部位にカルボキシル基のあるデンドリマーでは、フラーレン<sup>6)</sup>やポルフィリン<sup>1e-g)</sup>といった親油性の化合物に結合させて水中に溶解させたり、複数の官能基を導入したり<sup>7)</sup>といった利用がなされてきた。ポリイミン<sup>1c, 4)</sup>、ポリアミド<sup>1a, b, d, 3b, 6, 7b, 8)</sup>、ベンジルエーテル<sup>1e-g, 3a, c, d, 7a)</sup>、フェニルアセチレン<sup>2)</sup>からなるデンドリマーの末端にカルボキシル基があるデンドリマーが合成されている。しかしながら、デンドリマーの「内部」(すなわち、末端部位でも核部位でもなくデンドリマー骨格の途中)に官能基を有するものの例は少ない。

Fréchetらは内部に複数のメチルエステル基を持つベンジルエーテルデンドリマーを合成し、ヒドロキシメチル基に還元して単分子逆ミセルとして用いて触媒活性を調べている<sup>9)</sup>(図1)。この内部メチルエステル基を用いれば、更に別の官能基への変換や、金属への配位が期待できる。しかしFréchetらのデンドリマーは、分岐単位にメチルエステル基を有している。そのため、メチルエステル基は立体的に過密な環境にあり、官能基変換が困難なことが予想される。実際この化合物のヒドロキシメチル基への還元は、テトラヒドロフラン中過剰

の水素化リチウムアルミニウムを加えて 16 時間加熱するという方法で行っている。

そこで我々は新規に内部にカルボキシル基を有するデンドロンの合成を計画した。今回合成した第 3 世代デンドロン  $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  を図 2 に示す。基本骨格として、Fréchet 型デンドリマーの分岐単位 (3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール、4) の間に、スペーサー単位 (3-ヒドロキシ-5-ヒドロキシメチル安息香酸メチル、3) を導入した。このスペーサー単位は、メチルエステル基周囲に空隙を与え、例え大きな世代であっても後の官能基変換を容易にすることが期待できる。またデンドロンはより大きく空間的に広がり、核部位が立体的に空くために、デンドロン合成が容易になることも期待できる。第 1 部では  $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  を合成し、デンドロンの構造や溶媒分子との相互作用について分子動力学計算を行った。またメチルエステル基を加水分解し、水/テトラヒドロフラン混合溶媒中の凝集状態についても調べた。

## 1-2 結果と考察

### 1-2-1 合成

第 1 世代から第 3 世代のデンドロン  $G_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-OH} \sim G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  はスキーム 1 に従って合成した。即ち、スペーサー単位 3 と分岐単位 4 を交互に用いたコンバージェント法<sup>10)</sup>である。

スペーサー単位 3 の合成をスキーム 2 に示す。今回合成したデンドロンにお

いて、スペーサー単位は重要な部分であり、大量かつ容易に合成できる必要がある。このため、フェノール性水酸基に *t*-ブチルジメチルシリル保護基を導入した。*t*-ブチルジメチルシリル保護基は扱う化合物の極性を下げて有機溶媒への溶解を容易にする利点がある。また、極性が低いために **2** のクロマトグラフィー精製も容易となる。ただし、**2** の精製後、脱保護にフッ化テトラブチルアンモニウムを使用すると、テトラブチルアンモニウム塩を取り除くのが困難であった。そこでフッ化カリウムを代わりに使用することで、高収率で **3** を得た。

デンドロンの合成は化合物 **G<sub>0</sub>-Br<sup>11</sup>** から出発した。オクチル基はデンドロンの有機溶媒への溶解度を高める効果がある。各世代のデンドロンの臭素化には四臭化炭素とトリフェニルホスフィンを用いた。この手法は中性条件のため、ベンジルエーテルの切断やエステル交換などの副反応を起こしにくい。またデンドロンの世代数が増しても反応試剤の当量を増やすことですみやかに反応が完結する。エーテル結合生成反応は、アセトン中炭酸カリウムと触媒量の 18-クラウン-6 エーテルを用いて行った。**G<sub>n</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>(2<sup>n+1-2</sup>)-Br</sub>** はスペーサー単位 **3** と、**G<sub>n.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>(2<sup>n+1-1</sup>)-Br</sub>** は分岐単位 **4** とエーテル結合させた。反応は 2 時間以内で完結し、更に長時間加熱すると分子量の大きい副生成物が生じることが分析ゲル濾過カラムクロマトグラフィー (GPC) で確認された。これはスペーサー単位のメチルエステルと核部位のヒドロキシメチル基との間のエステル交換反応が原因だと推測される。

次に、第 3 世代デンドロン **G<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-OH** の 14 個あるメチルエステル基

の加水分解を行った。 $G_3\text{-OH}$  をテトラヒドロフランとメタノールの混合溶媒に溶解させ、大過剰の水酸化カリウム水溶液を加えて加熱した。反応は 3 時間で完結した。

一般にベンジルエーテル結合からなるデンドリマーの合成反応は、特に大きな世代において数日間必要となることが知られている (3a, d, 7a)。今回のデンドロンのエーテル結合生成及び加水分解反応は、全て数時間で反応が完結しており、非常に反応性が高いことが分かる。

### 1-2-2 同定

今回合成したデンドロンの  $^1\text{H NMR}$  を図 3 に示す。デンドロンは全て重クロロホルム中で  $^1\text{H NMR}$  を測定し、芳香環、アリアルベンジルエーテルのメチレン、オクチルオキシ基、メチルエステル基の全てのピークについて、対応する積分比で観測された。デンドロンの合成にあたっては、核部位のベンジル位メチレン基のピーク変化を利用して、反応の進行を追跡した (図 4)。ヒドロキシメチル基のメチレン水素の化学シフトは 4.5~4.7 ppm で、プロモメチルの場合は 4.4~4.5 ppm であり、両者ともシャープなピークで区別が可能である。例として  $G_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-OH}$ 、 $G_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-Br}$ 、 $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  のベンジル位メチレン基の  $^1\text{H NMR}$  拡大図を図 4 に示す。 $G_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-OH}$  で 4.64 ppm だったベンジル位メチレン基の化学シフト (図 4a) は、 $G_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-Br}$  で 4.36 ppm に移り (図 4b)、 $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  で 4.54 ppm に移る (図 4c)。

加水分解反応は重ジメチルスルホキシド中の  $^1\text{H NMR}$  で反応の追跡を行っ

た。図5で示した通り、加水分解前に見られた数種類のメチルエステル基のピークと、オクチルオキシ基由来のピーク(図5a)は、加水分解後オクチルオキシ基のピークのみ(図5b)となっている。

各デンドロンのMALDI-TOF質量分析の結果を図6に示す。各世代のデンドロンの一番強いピークは $M+Na^+$ として観測された。また $G_2(CO_2Me)_6-OH$ 及び $G_3(CO_2Me)_{14}-OH$ では $M+K^+$ に相当するピークも観測された。デンドリマーのMALDI-TOF質量分析測定において、 $M+H^+$ ではなく $M+Na^+$ や $M+K^+$ のピークが観測されることは、これまでもしばしば報告されている<sup>12)</sup>。全てのスペクトルにおいて、 $M+Na^+$ よりも $m/z$ が小さいピークは、マトリクス由来のバックグラウンドピークのみであり、低い世代の化合物の混入はないことが確認された。

各世代デンドロンの分析GPCの結果を図7に示す。分子が大きくなるにつれ保持時間が短くなるのが分かる。特にスペーサー単位を導入する前後( $G_n(CO_2Me)_{(2^{n+1}-2)}-OH \rightarrow G_{n.5}(CO_2Me)_{(2^{n+1}-1)}-OH$ )よりも、分岐単位を導入する前後( $G_{n.5}(CO_2Me)_{(2^{n+1}-1)}-OH \rightarrow G_{n+1}(CO_2Me)_{(2^{n+2}-2)}-OH$ )の方が、より保持時間が短くなっている。これはデンドロンの成長の変化とも良く一致する。またピークは対称な形を保っており、他の不純物のピークもみられない。以上の同定の結果から、これらのデンドロンは高い純度で得られていることが分かる。

### 1-2-3 分子動力学

これらのデンドロンの溶液中の分子構造と、メチルエステル基の位置や配向

性を調べるため、分子動力学の計算を行った。 $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  を対象として、AMBER 7 のパッケージ<sup>13)</sup>を用い、溶媒分子が無い状態（真空状態）とクロロホルム溶媒の箱の中にある状態について調べた。図 8 に分子動力学計算の前後におけるデンドロンの分子構造を示す。(a) 初期のエネルギー最小化の構造、(b) 溶媒分子が無い状態で 300 K 100 ピコ秒後の構造、(c) 溶媒クロロホルムで 300 K 100 ピコ秒後の構造である。溶媒分子が無い場合、100 ピコ秒後にデンドロンは小さく縮んでしまう。それに対し、溶媒分子があると 100 ピコ秒後もデンドロンは十分に広がっていることがわかる。これより、このデンドロンが空間的に大きく広がっており、内部に溶媒分子で埋められた空隙を保っていることがわかる。

実際、核部位周辺と溶媒分子の相互作用の度合いを調べるため、最も内側に位置するメチルエステル基のカルボニル炭素を中心として、溶媒分子及び他のデンドロンを構成する原子の動径分布関数を図 9 に示した。

溶媒分子が無いモデルでの計算結果では、デンドロンの原子は 3 Å まで近付いている（図 9a）。しかし溶媒分子を含めた系では、5 Å 以内にデンドロンの原子は存在しないものの、溶媒分子は存在していることが分かる（図 9b）。この結果は最内部、すなわち核部位周辺まで溶媒分子が入り込んでおり、それによってデンドロンが真空状態の計算結果のように縮まないことを示している。また、最も内側に位置するメチルエステル基近傍まで溶媒分子が存在することは、加水分解が容易に進行するという実験事実と関連があると推測される。

#### 1-2-4 ミセル形成

デンドロンの構造と溶媒分子の相互作用を示すため、このデンドロンのミセル分子としての物性を調べた。 $G_3(CO_2H)_{14}\cdot OH$  をクロロホルム溶液とし、当量の水酸化ナトリウム水溶液で中和して攪拌した後、溶媒を留去し真空乾燥させて、 $G_3(CO_2Na)_{14}\cdot OH$  とした。

得られた粉末は、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム、アセトニトリル中で均一な乳濁液となるが、メタノール、アセトン、アセトニトリル、エタノール、ヘキサン、酢酸エチル、水では乳化しない。水/テトラヒドロフラン混合溶媒（45%～2%）系で無色透明な溶液となった。水2%～0%では白濁しているが、溶け残りが器壁に確認出来た。60%～45%では、水の割合が増加するとともに白濁が強くなり、水60%以上は濃い白濁液となった。

このような濁り方の変化はミセルの粒径に依存していると考えられる。散乱光強度と動的光散乱測定（DLS）による粒子の大きさの変化と、水の割合の相関を図10に示した。水の割合が90%～60%の時、散乱光の強度はほぼ横ばいだが、水の割合の減少とともに、半径が100 nm から 400 nm へと大きくなる。60%～45%では粒子直径が200～700 nm の間で不規則に変化し、散乱光の強度は急激に小さくなっている。45%～0%の間では、粒子半径は400 nm 前後で変化がないが、散乱光の強度は小さい。この範囲の混合溶媒中では、ほとんどのデンドロン分子は散乱光を出さない小さい、あるいは単分子の逆ミセルを形成していると考えられる。



これらの結果に対しては図 11 の仮説を考えている。水 90 %~60 %の混合溶媒中デンドロン分子は、テトラヒドロフランとオクチル基を内側に向けた順ミセルを形成している (状態 A、B)。テトラヒドロフランの割合が増加すると、1 ミセルあたりの取り込まれるテトラヒドロフラン分子の割合も増え、ミセルは大きくなる (状態 B)。しかし、60 %~45 %では、テトラヒドロフラン分子の数が多すぎて順ミセルを維持出来なくなる。水分子、テトラヒドロフラン分子、デンドロン分子が複雑に絡んだ状態 C となり、半径が不規則に変化する (状態 C)。水が 45 %以下では、デンドロン分子は逆ミセル分子を形成する。 $G_3(\text{CO}_2\text{Na})_{14}\text{-OH}$  は、内側に親水性基、外側に疎水性基を持つ。そのため、順ミセルに比べて逆ミセルの方が構造上取りやすく、逆ミセルは順ミセルの様に大多数の分子が寄り添わなくても良い。45 %~2 %では、400 nm のミセル分子による散乱光が確認されているがその強度は弱い。大多数のデンドロン分子は、散乱光を出さない小さな逆ミセル分子を形成していると推測される (状態 D)。水がない、あるいは極端に少ないと、逆ミセルを形成することが出来ず、溶け残りが生じる (状態 E)。このように、デンドロンの凝集状態が溶媒の極性に依存することから、内部のカルボキシル基が外側の溶媒分子と相互作用することが可能であり、デンドロンの骨格が柔軟であることを示している。

### 1-3 結論

今回内部に複数のカルボキシル基を持つ新規デンドロンを合成した。デンド

ロンの末端部位のオクチル基は有機溶媒に対する溶解度を大きくしている。また基本骨格にメチルエステル基を有するスペーサー単位を導入した結果、デンドロン内部に大きな空隙が与えられ、デンドロン合成やメチルエステル基加水分解の反応性の向上をもたらした。このような構造上の特徴は、分子動力学の計算からも確かめられた。また  $G_3(CO_2Na)_{14}\cdot OH$  の水/テトラヒドロフラン混合溶媒中における凝集状態を調べたところ、内部に位置するカルボキシル基は、デンドロンの柔軟な構造のためにデンドロン外部とも相互作用できることが確認された。

今回メチルエステル基を加水分解してカルボキシル基に変換したが、他の官能基変換や更には機能性官能基導入も加水分解同様容易であることが期待できる。つまりこのデンドロンは複数の機能性官能基が導入可能な骨格分子としての利用が期待できる。第2部、第3部では、このデンドロンを骨格分子として応用した例について論ずる。

#### 1-4 実験の項

以下の合成及び測定実験において、精製テトラヒドロフランはナトリウム/ベンゾフェノンケチルから、精製塩化メチレンは水素化カルシウムから蒸留したものをそれぞれ利用した。他の試薬は購入したものをを用いた。NMR (500MHz) の測定は JEOL の LAMBDA-500 を用いた。化学シフト (ppm) は、クロロホルム溶媒中ではクロロホルム ( $^1H$  NMR  $\delta = 7.24$ ,  $^{13}C$  NMR  $\delta$

= 77.0) を、重ジメチルスルホキシド中ではジメチルスルホキシド ( $^1\text{H NMR } \delta = 2.49$ ,  $^{13}\text{C NMR } \delta = 39.7$ ) を基準にした。MALDI-TOF 質量分析の測定は Applied Biosystems Voyager System DE-DTR を用いた。マトリクスには 2-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)安息香酸を使用した。中圧分取液体クロマトグラフィーでの精製は山善の PUMP540-2CSC と和光純薬工業の Wakogel C-200 silica gel を用いた。ゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) での精製は、日本分析工業の LC-908 と JAIGEL 2H/2.5H カラムを用いて、クロロホルム溶媒で行った。分析ゲル濾過クロマトグラフィーの測定は東ソーの GPC-8020 と TSKgel super HM-H/HM-M/H3000 カラムで、クロロホルム溶媒で行った (流速 0.6 ml/min、カラム温度 40 °C)。動的光散乱 (DLS) の測定は大塚電子の DLS-6000 を用いた。散乱光強度の測定は島津製作所の RF-5300PC を用いた。

3-(*t*-ブチルジメチルシロキシ)-5-(ヒドロキシメチル)安息香酸メチル 2。5-(*t*-ブチルジメチルシロキシ)-イソフタル酸ジメチル 1 (32.5 g, 100 mmol) のテトラヒドロフラン (100 ml) 溶液に、0 °C で水素化リチウムアルミニウム (1.90 g, 50.0 mmol) を少しずつ加え、30 分間激しく攪拌した。水 (3.60 ml, 200 mmol) を加え、生じた固体を濾過して塩化メチレン (500 ml) で洗浄した。濾液と洗液を濃縮して中圧クロマトグラフィーで精製した (ヘキサン/酢酸エチル)。収量 16.3 g (55%)。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.59$  (s, 1H, 6- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.37 (s, 1H, 2- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.03 (s, 1H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 4.66 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ,  $J = 6.0$  Hz),

3.87 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) , 1.94 (t, 1H, OH, J = 6.0 Hz) , 0.97 (s, 9H, *t*Bu) ,  
0.19 (s, 6H, Me)。

3-ヒドロキシ-5-(ヒドロキシメチル)安息香酸メチル 3. 2 (14.7 g, 50.0 mmol)  
のメタノール (150 ml) 溶液に、室温でフッ化カリウム (5.81 g, 100 mmol)  
を加え、10 分間攪拌した。4 M 塩酸 (12.5 ml) を加えて溶媒を留去した後、  
メタノール (20 ml) クロロホルム (400 ml) 無水硫酸ナトリウムを加えた。  
固体を濾別してクロロホルム (200 ml) で洗浄し、濾液と洗液の溶媒を留去し  
た。クロロホルム (50 ml) から再結晶させて 8.70 g (96%) の白い固体を得  
た。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) ,  $\delta$  = 9.74 (s, 1H, OH) , 7.36 (s, 1H, 6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) ,  
7.19 (s, 1H, 2-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) , 6.97 (s, 1H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) , 5.25 (t, 1H, CH<sub>2</sub>OH, J = 5.9  
Hz) , 4.46 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 5.9 Hz) , 3.81 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me)。<sup>13</sup>C NMR  
(DMSO-*d*<sub>6</sub>) ,  $\delta$  = 166.6 (C=O), 157.7 (3-Ar), 145.0 (5-Ar), 130.8 (1-Ar),  
118.3 (6-Ar), 117.9 (4-Ar), 114.2 (2-Ar), 62.6 (CH<sub>2</sub>OH), 52.2 (OCH<sub>3</sub>)。

ベンジルアルコールからのベンジルブロミドの合成 (手順 A)。ベンジルアル  
コールのテトラヒドロフラン溶液に、窒素ガス気流下 0 °C で四臭化炭素を加え、  
均一な溶液となるまで 1~2 分攪拌した。次にトリフェニルホスフィンを加え、  
溶解するまで 1~2 分攪拌した後、反応溶液を窒素化のまま室温で攪拌した。5  
~8 分後、白い沈殿が生じてきた。暫くすると黄色みを帯びてくるので、氷浴  
に戻し、<sup>1</sup>H NMR と TLC で反応の完結を確認した。反応が未完の場合は、四  
臭化炭素とトリフェニルホスフィンを追加し、原料の消失を確認するまで追加

を続けた。反応は水で終結させ、通常の後処理を行った。反応混合物からまずオープンカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、塩化メチレン）で副生するトリフェニルホスフィンオキシドを取り除き、更に中圧カラムクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル）で精製を行った。

エーテル結合生成反応（手順B）。ベンジルブロマイドとフェノール誘導体（3又は4）、18-クラウン-6 エーテルをアセトンに溶解させ、炭酸カリウムを加え、アルゴンガス気流下 80 °C で激しく攪拌した。アセトンを留去し、通常の後処理を行い、中圧カラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル）又は分取ゲル濾過カラムクロマトグラフィーで精製を行った。

**G<sub>0.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)-OH**。3,5-ビス(オクチルオキシ)ベンジルブロミド (15.1 g, 35.4 mmol)、**3** (10.7 g, 58.9 mmol) , 炭酸カリウム (6.1 g, 44 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (0.703 g, 2.66 mmol) をアセトン (350 ml) 中で手順 B に従い反応させ、**G<sub>0.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)-OH** (12.8 g, 69%) を合成した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) ,  $\delta$  = 7.61 (s, 1H, Ar) , 7.54 (s, 1H, Ar) , 7.18 (s, 1H, Ar) , 6.54 (d, 2H, Ar, J = 2.0 Hz) , 6.39 (t, 1H, Ar, J = 2.0 Hz) , 5.00 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>OAr') , 4.68 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH) , 3.91 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 6.6 Hz) , 3.89 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) 1.74 (m, 5H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; OH) , 1.41 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 1.26-1.30 (8H, CH<sub>2</sub>) , 0.86 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, 7.1 Hz)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) ,  $\delta$  = 166.8 (C=O), 160.5, 158.9, 142.9, 138.6, 131.4, 120.4, 118.1, 114.3, 105.6, 100.8 (Ar), 70.1 (ArCH<sub>2</sub>OAr'), 68.0, 31.7, 29.3, 29.2, 26.0, 22.6, 14.0 (octyl),

64.5 (CH<sub>2</sub>OH), 52.1 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**G<sub>0.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)-Br**。手順 A に従って、テトラヒドロフラン (40 ml) 中 **G<sub>0.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)-OH** (5.29 g, 10.0 mmol) に四臭化炭素 (4.97g, 15.0 mmol) とトリフェニルホスフィン (3.94 g, 15.0 mmol) を反応させ、**G<sub>0.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)-Br** (5.70 g, 9.60 mmol, 96%) を合成した。<sup>1</sup>H NMR, (CDCl<sub>3</sub>), δ = 7.65 (s, 1H, Ar), 7.55 (s, 1H, Ar), 7.18 (s, 1H, Ar), 6.54 (d, 2H, Ar, J = 2.0 Hz), 6.39 (t, 1H, Ar, J = 2.0 Hz), 5.00 (s, 2H, ArCH<sub>2</sub>OAr'), 4.45 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.92 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 6.6 Hz), 3.90 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) 1.74 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26-1.29 (8H, CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, J = 7.1 Hz)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 166.2 (C=O), 160.5, 158.9, 139.4, 138.3, 131.9, 122.6, 120.4, 115.2, 105.7, 100.9 (Ar), 70.3 (ArCH<sub>2</sub>OAr'), 68.0, 31.8, 29.3, 29.2, 26.0, 22.6, 14.0 (octyl), 52.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>Br)。

**G<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-OH**。 **G<sub>0.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)-Br** (4.97 g, 8.40 mmol) と **4** (0.561 g, 4.00 mmol) を、炭酸カリウム (2.76 g, 20.0 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (0.317 g, 1.20 mmol) 存在下アセトン (50 ml) 中手順 B に従って 30 分反応させ、**G<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-OH** (4.34 g, 93%) を合成した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 7.68 (s, 2H, Ar), 7.57 (s, 2H, Ar), 7.23 (s, 2H, Ar), 6.59 (d, 2H, Ar, J = 2.0 Hz), 6.54 (d, 4H, Ar, J = 2.2 Hz), 6.50 (t, 1H, Ar, J = 2.0 Hz), 6.39 (t, 2H, Ar, J = 2.2 Hz), 5.02 (s, 4H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 5.01 (s, 4H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.62 (d, 2H, CH<sub>2</sub>OH, J = 6.1 Hz), 3.92 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 6.6 Hz), 3.89 (s,

6H, CO<sub>2</sub>Me), 1.74 (m, 9H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; OH), 1.41 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.22-1.30 (32H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, J = 6.9 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 166.7 (C=O), 160.6, 159.9, 159.0, 143.7, 138.9, 138.6, 131.8, 121.1, 119.0, 114.8, 106.0, 105.8, 101.2, 101.0 (Ar), 70.3, 69.4 (ArCH<sub>2</sub>OAr'), 68.1, 31.8, 29.4, 29.3, 26.1, 22.7, 14.1 (octyl), 65.2 (CH<sub>2</sub>OH), 52.3 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

HRMS (MALDI-TOF), Found: *m/z* 1183.710, Calcd for [M + Na]<sup>+</sup> 1183.706.

**G<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-Br.** G<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-OH (3.72 g, 3.20 mmol) に、四臭化炭素 (2.65 g, 8.00 mmol) とトリフェニルホスフィン (2.10 g, 8.00 mmol) を THF (24 ml) 中手順 A に従って反応させ、**G<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-Br** (3.85 g, 3.14 mmol, 98%) を合成した。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 7.68 (s, 2H, Ar), 7.58 (s, 2H, Ar), 7.24 (s, 2H, Ar), 6.62 (d, 2H, Ar, J = 2.2 Hz), 6.54 (d, 4H, Ar, J = 2.2 Hz), 6.52 (t, 1H, Ar, J = 2.2 Hz), 6.39 (t, 2H, Ar, J = 2.2 Hz), 5.03 (4H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 5.00 (4H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.91 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 6.6 Hz), 3.90 (s, 6H, CO<sub>2</sub>Me), 1.74 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.22-1.30 (32H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, 12H, CH<sub>3</sub>, J = 7.1 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 166.6 (C=O), 160.5, 159.8, 159.0, 139.9, 138.5, 131.7, 121.0, 118.8, 114.8, 108.3, 105.7, 102.1, 100.9 (Ar), 70.3, 69.4 (ArCH<sub>2</sub>OAr'), 68.1, 31.8, 29.3, 29.2, 26.0, 22.6, 14.1 (octyl), 52.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 33.3 (CH<sub>2</sub>Br).

$G_{1.5}(\text{CO}_2\text{Me})_3\text{-OH}$ ,  $G_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-Br}$  (3.67 g, 3.00 mmol) と **3** (0.574 g, 3.15 mmol) を、炭酸カリウム (0.518 g, 3.75 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (0.0596 g, 0.225 mmol) 存在下、手順 B に従いアセトン (64 ml) 中で 2 時間反応させ、 $G_{1.5}(\text{CO}_2\text{Me})_3\text{-OH}$  (4.34 g, 93%) を合成した。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.68$  (s, 2H, Ar), 7.61 (s, 1H, Ar), 7.57 (s, 2H, Ar), 7.51 (s, 1H, Ar), 7.24 (s, 2H, Ar), 7.16 (s, 1H, Ar), 6.65 (d, 2H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 6.52-6.54 (5H, Ar), 6.39 (t, 2H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 5.03 (6H,  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}'$ ) 5.00 (s, 4H,  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}'$ ), 4.67 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $J = 6.1$  Hz), 3.91 (t, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ,  $J = 6.6$  Hz), 3.88-3.89 (9H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1.74 (m, 9H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ; OH), 1.41 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.22-1.30 (32H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86 (t, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.1$  Hz)。 $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 167.0$  (C=O), 160.7, 160.1, 159.2, 159.0, 143.7, 138.9, 138.8, 131.8, 121.2, 120.7, 119.0, 118.0, 114.9, 114.0, 106.5, 105.9, 101.9, 101.1 (Ar), 70.4, 70.1, 69.7 ( $\text{ArCH}_2\text{OAr}'$ ), 68.2, 32.0, 29.5, 29.3, 26.2, 22.8, 14.3 (octyl), 64.7 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 52.4 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )。

$G_{1.5}(\text{CO}_2\text{Me})_3\text{-Br}$ 。手順 A に従い、 $G_{1.5}(\text{CO}_2\text{Me})_3\text{-OH}$  (3.98 g, 3.00 mmol) から四臭化炭素 (5.97 g 18.0 mmol) とトリフェニルホスフィン (4.72 g, 18.0 mmol) をテトラヒドロフラン (40 ml) 中反応させ、 $G_{1.5}(\text{CO}_2\text{Me})_3\text{-Br}$  (3.75 g, 90%) を合成した。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.69$  (s, 2H, Ar), 7.66 (s, 1H, Ar), 7.58 (s, 2H, Ar), 7.55 (s, 1H, Ar), 7.24 (s, 2H, Ar), 7.17 (s, 1H, Ar), 6.66 (d, 2H, Ar,  $J = 2.0$  Hz), 6.54-6.56 (5H, Ar), 6.39 (t, 2H,



Ar,  $J = 2.0$  Hz), 5.03 (6H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 5.01 (s, 4H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.44 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.91 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  $J = 6.4$  Hz), 3.89-3.91 (9H, CO<sub>2</sub>Me), 1.72 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.22-1.30 (32H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, 12H, CH<sub>3</sub>,  $J = 6.9$  Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 166.6$  (C=O), 160.5, 159.9, 159.0, 139.5, 138.7, 138.5, 132.0, 131.7, 122.8, 121.0, 120.5, 118.9, 115.2, 114.7, 106.4, 105.8, 101.7, 100.9 (Ar), 70.3, 70.1, 69.4 (ArCH<sub>2</sub>OAr'), 68.1, 31.8, 29.3, 29.2, 26.0, 22.6, 14.0 (octyl), 52.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.4 (CH<sub>2</sub>Br).

**G<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-OH.** 手順 B に従い、**G<sub>1.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>3</sub>-Br** (2.63 g, 1.89 mmol) と **4** (0.126 g, 0.900 mmol) を炭酸カリウム (0.622 g, 4.50 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (0.0713 g, 0.270 mmol) 存在下、アセトン (36 ml) 中で 2 時間反応させ、**G<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-OH** (2.28 g, 91%) を合成した。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 7.69$  (s, 4H, Ar), 7.68 (s, 2H, Ar), 7.57 (s, 4H, Ar), 7.56 (s, 2H, Ar), 7.24 (s, 4H, Ar), 7.21 (s, 2H, Ar), 6.67 (d, 4H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 6.59 (d, 2H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 6.55 (10H, Ar), 6.49 (t, 1H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 6.39 (t, 4H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 4.99-5.02 (24H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.59 (d, 2H, CH<sub>2</sub>OH,  $J = 6.4$  Hz), 3.91 (t, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  $J = 6.6$  Hz), 3.88 (18H, CO<sub>2</sub>Me), 1.99 (t, 1H, OH,  $J = 6.4$  Hz), 1.74 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.41 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.26-1.31 (64H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, 24H, CH<sub>3</sub>,  $J = 7.1$  Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta = 166.5$ -166.7 (C=O), 160.5-160.7, 159.8-160.1,

158.8-159.1, 144.0, 138.5-139.2, 131.6-131.8, 121.1, 121.0, 118.9, 118.6, 114.8, 114.6, 106.4, 105.8, 105.7, 100.9-101.7 (Ar), 70.1-70.3, 69.2-69.5 (ArCH<sub>2</sub>OAr'), 68.2, 31.9-31.8, 29.2-29.4, 26.0-26.2, 22.6-22.8, 14.0-14.2 (octyl), 65.0 (CH<sub>2</sub>OH), 52.2 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). HRMS (MALDI-TOF). Found: *m/z* 2776.541, 2792.536. Calcd for [M + Na]<sup>+</sup> 2776.543, [M + K]<sup>+</sup> 2792.517.

**G<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-Br.** G<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-OH (1.76 g, 0.640 mmol) に四臭化炭素 (1.27 g, 3.84 mmol) とトリフェニルホスフィン (1.01 g, 3.84 mmol) を手順 A に従ってテトラヒドロフラン (20 ml) 中で反応させ、G<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-Br (1.73 g, 96 %) を合成した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 7.68 (6H, Ar), 7.57 (s, 6H, Ar), 7.22 (6H, Ar), 6.67 (d, 4H, Ar, J = 2.2 Hz), 6.60 (d, 2H, Ar, J = 2.2 Hz), 6.53-6.55 (10H, Ar), 6.51 (t, 1H, Ar, J = 2.2 Hz), 6.39 (t, 4H, Ar, J = 2.2 Hz), 4.99-5.02 (24H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.90 (t, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, J = 6.6 Hz), 3.88 (18H, CO<sub>2</sub>Me), 1.73 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.39 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.25-1.28 (64H, CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, 24H, CH<sub>3</sub>, J = 6.9 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 166.4 (C=O), 160.4, 159.8, 159.6, 158.9, 158.7, 139.8, 138.9, 138.6, 138.5, 138.4, 131.6, 120.8, 118.7, 114.6, 108.2, 106.3, 105.6, 102.0, 101.5, 100.8 (Ar), 70.8, 69.8, 69.2 (ArCH<sub>2</sub>OAr'), 67.9, 31.7, 29.2, 29.1, 25.9, 22.5, 14.0 (octyl), 52.0 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 32.2 (CH<sub>2</sub>Br).

**G<sub>2.5</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>7</sub>-OH.** G<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-Br (1.58 g, 0.560 mmol) と **3** (0.107 g, 0.588 mmol) を、炭酸カリウム (97 mg, 0.70 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (10

mg, 0.039 mmol) 存在下、手順 B に従ってアセトン (30 ml) 中 2 時間反応させ、 $G_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-OH}$  (1.22 g, 75%) を合成した。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta =$  7.67 (6H, Ar), 7.58 (s, 1H, Ar), 7.55-7.56 (6H, Ar), 7.47 (s, 1H, Ar), 7.23-7.24 (6H, Ar), 7.13 (s, 1H, Ar), 6.67 (d, 4H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 6.63 (d, 2H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 6.54-6.55 (11H, Ar), 6.38 (t, 4H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 4.99-5.02 (26H,  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}'$ ), 4.64 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $J = 6.1$  Hz), 3.85-3.91 (37H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 2.18 (t, 1H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $J = 6.1$  Hz), 1.72 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.40 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.25-1.29 (m, 64H,  $\text{CH}_2$ ), 0.85 (t, 24H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 6.1$  Hz,  $J = 7.1$  Hz)。  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 166.3$  (C=O), 160.2-160.5, 159.6-159.7, 158.4-158.7, 142.8, 138.2-138.9, 131.1-131.4, 120.6, 120.1, 118.5, 117.7, 114.4, 113.8, 106.1, 105.4, 101.3, 100.6 (Ar), 69.9, 69.0 ( $\text{ArCH}_2\text{OAr}'$ ), 67.8, 31.4-31.8, 28.9-29.3, 25.7-26.0, 22.3-22.6, 13.8-14.1 (octyl), 64.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 51.8 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )。

$G_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-Br}$ 。手順 A に従い、 $G_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-OH}$  (0.963 g, 0.330 mmol) に四臭化炭素 (0.657 g, 1.98 mmol) とトリフェニルホスフィン (0.519 g, 1.98 mmol) を THF (40 ml) 中反応させ、 $G_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-Br}$  (0.897 g, 91%) を合成した。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), 7.68-7.69 (6H, Ar), 7.62 (s, 1H, Ar), 7.55 (6H, Ar), 7.51 (s, 1H, Ar), 7.22-7.26 (6H, Ar), 7.13 (s, 1H, Ar), 6.66 (d, 4H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 6.64 (d, 2H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 6.52-6.55 (11H, Ar), 6.37 (t, 4H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 4.98-5.01 (26H,  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}'$ ), 4.48 (s, 2H,

$\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.86-3.90 (37H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1.72 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.39 (m, 16H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.23-1.27 (m, 64H,  $\text{CH}_2$ ), 0.84 (t, 24H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.1$  Hz)。

$\text{G}_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$ 。  $\text{G}_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-Br}$  (0.815 g, 0.273 mmol) と **4** (18.2 mg, 0.130 mmol) を、炭酸カリウム (90 mg, 0.65 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (10 mg, 0.039 mmol) 存在下、手順 B に従いアセトン (16 ml) 中で 2 時間反応させ、 $\text{G}_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  (0.422 g, 55%) を合成した。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ), 7.64-7.68 (14H, Ar), 7.51-7.57 (14H, Ar), 7.17-7.24 (14H, Ar), 6.65-6.68 (12H, Ar), 6.47-6.55 (25H, Ar), 6.37 (t, 8H, Ar,  $J = 2.2$  Hz), 4.94-4.99 (56H,  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}'$ ), 4.54 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.84-3.90 (74H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 1.70 (m, 32H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.38 (m, 32H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.23-1.26 (128H,  $\text{CH}_2$ ), 0.84 (t, 48H,  $\text{CH}_3$ ,  $J = 7.1$  Hz)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 166.8$  (C=O), 160.7, 160.1, 159.2, 159.0, 144.1, 139.2, 138.9, 138.7, 131.9, 121.2, 119.0, 114.9, 106.6, 105.9, 101.8, 101.1 (Ar), 70.4, 70.2, 69.6 ( $\text{ArCH}_2\text{OAr}'$ ), 68.2, 32.0, 29.5, 29.4, 26.2, 22.8, 14.3 (octyl), 65.2 ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 52.4 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )。 HRMS (MALDI-TOF), Found:  $m/z$  5962.223, 5978.103, Calcd for  $[\text{M} + \text{Na}]^+$  5962.218,  $[\text{M} + \text{K}]^+$  5978.191。

$\text{G}_3(\text{CO}_2\text{H})_{14}\text{-OH}$ 。  $\text{G}_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  (96 mg, 0.016 mmol) の THF (5 ml) 溶液に水酸化カリウム (0.39 g, 6.95 mmol) の水溶液 (0.6 ml) とメタノール (2 ml) を加え、均一溶液とした。3 時間 80 °C で加熱攪拌し、 $^1\text{H}$  NMR でメチル

エステルピークが消失したのを確認した。塩酸で反応を終結させ、通常の後処理を経て、 $G_3(CO_2H)_{14}\cdot OH$  (86 mg, 94%) を得た。 $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ) , 7.57-7.60 (14H, Ar) , 7.41-7.45 (14H, Ar) , 7.26-7.27 (14H, Ar) , 6.69-6.71 (12H, Ar) , 6.60-6.63 (4H, Ar) , 6.50-6.55 (21H, Ar) , 6.32 (8H, Ar) , 5.00-5.08 (56H,  $ArOCH_2Ar'$ ) , 4.38 (s, 2H,  $CH_2OH$ ) , 3.82 (t, 32H,  $OCH_2CH_2$ ) , 1.58 (m, 32H,  $OCH_2CH_2$ ) , 1.27 (m, 32H,  $OCH_2CH_2CH_2$ ) , 1.16-1.22 (128H,  $CH_2$ ) , 0.78 (t, 48H,  $CH_3$ )。

分子動力学計算。 $G_3(CO_2Me)_{14}\cdot OH$  の初期構造の分子座標は Chem 3D のプログラムを用いて作成した。各原子上の RESP (restrained ElectroStatic Potential fit) 法による電荷<sup>15)</sup>は、Gaussian 98<sup>16)</sup>で分子軌道計算 (HF/6-31G\*) を行って決定した。 $G_3(CO_2Me)_{14}\cdot OH$  は計算するには大きすぎるため、 $G_{0.5}(CO_2Me)\cdot OH$  と  $G_1(CO_2Me)_2\cdot OH$  で計算を行い、その結果を類似の分子に適用した。得られた座標データと分子軌道計算の結果を AMBER 7 の ANTECHAMBER パッケージで処理し、GAFF (general Amber force field) に従って原子の種類とパラメータを決定した。Amber の分子配列とパラメータファイルは、AMBER 7 の tLeap モジュールを利用して作成した。溶媒分子をシミュレーションに含める時には、 $G_3(CO_2Me)_{14}\cdot OH$  の周囲に 10 Å のクロロホルム溶媒の箱を付け加えた。分子動力学計算は、Amber 7.0 の SANDER モジュールを用いて、全ての水素原子に対して SHAKE 法<sup>17)</sup>を適用し、2 フェムト秒ステップで実行した。Berendsen 温度カップリング<sup>18)</sup>は、時間定数 0.5 ピ

コ秒で使用した。

真空中のシミュレーション実験は、エネルギー最小化を 500 ステップで行い、次に 10 ピコ秒の間ゆっくりと温度を 0 K から 300 K まであげていき、最後に 300 K で 100 ピコ秒間実行するという、3 つの段階で行った。この時、誘電率 1.0 で Generalized Born モデル<sup>19)</sup>を利用し、20-Å を有効範囲とした。溶媒分子の箱中でのシミュレーションは、次の 7 つの段階で行った。(A)溶質分子に 500 kcal/mol/Å<sup>2</sup> の制限を与えた上でのエネルギー最小化を行う 500 ステップ (B)溶質分子に 10 kcal/mol/Å<sup>2</sup> の制限を与えた上での溶媒分子との平衡(1)体積一定で 1 ピコ秒をかけて 100 K から 300 K へ温度を上昇させる(2)300 K、1 気圧で圧力一定の 24 ピコ秒(C)600 ステップからなる 2 つの最小化(1)溶質分子に 50 kcal/mol/Å<sup>2</sup> の制限(2)0 kcal/mol/Å<sup>2</sup> の制限(D)一定体積での全ての系の前平衡化 (1 ピコ秒かけて 100 K から 300 K へ温度を上昇させ、さらに 24 ピコ秒間 300 K で保つ) (E)300 K 1 気圧で 100 ピコ秒シミュレート、以上 7 つである。長距離の静電引力は particle mesh Ewald 法<sup>20)</sup>を用いて見積もり、9-Å 以上のものは適用しなかった。一定の圧力のシミュレーションにおいては、分子を基準とする等方的なスケーリングを用いた。全ての計算は NEC の SX-7 で行った。

ミセル形成の実験。G<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>14</sub>-OH (101 mg, 0.018 mmol) のクロロホルム溶液 (30 ml) に水酸化ナトリウム (10 mg, 0.25 mmol) の水溶液 (0.3 ml) を加え、10 分間攪拌した。溶媒を留去し、得られた G<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Na)<sub>14</sub>-OH を真空

乾燥させた。DLS 測定は、 $x$  ml のテトラヒドロフランと  $(2-x)$  ml の水を  $G_3$  ( $CO_2Na$ ) -OH (2.0 mg, 0.33  $\mu$ mol) に加え、5 分間超音波処理したものを使用した。

ミセルの流体力学的半径は以下の手順で算出した。DLS の測定から得られた散乱強度に対する時間相関関数  $g_2(\tau)$  から式 1 を用いて散乱電場の相関関数  $g_1(\tau)$  を求め、これを式 2 を用いてフィッティングした。得られた  $\Gamma$  の値から Einstein-Stokes の関係式を用いて平均半径  $r$  を求めた (式 3)。フィッティングの計算はヒューリンクス社のカレイダグラフを用いた。レーザー光の波長  $\lambda$  は 632.8 nm (He-Ne レーザー)、散乱角  $\theta$  は  $90^\circ$  温度  $T$  は 301 K を用いた。水/テトラヒドロフラン混合溶液の粘度と屈折率は参考文献 21) から引用した。散乱光強度は、530 nm の入射光に対する散乱光スペクトルの頂点の強度を測定した。

$$g_1(\tau) = \sqrt{g_2(\tau) - 1} \quad (\text{式 1})$$

$$\left. \begin{aligned} g_1(\tau) &= m \cdot \exp(-\Gamma_1 \tau) + (1 - m) \cdot \exp(-\Gamma_2 \tau) \quad (x \geq 1.2) \\ g_1(\tau) &= m \cdot \exp(-\Gamma_1 \tau) + a \quad (x \leq 1.1) \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 2})$$

$$\Gamma = \left( \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta \right)^2 \times \frac{kT}{3\pi r} \quad (\text{式 3})$$

## 参考文献

1 a) J. K. Young, G. R. Baker, G. R. Newkome, K. F. Morris, and C. S.

Johnson, Jr, *Macromolecules*, **27**, 3464 (1994). b) S. A. Kuzdzal, C. A. Monnig, G. R. Newkome, and C. M. Moorefield, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2139. c) J. C. M. van Hest, M. W. P. L. Baars, C. Elissen-Román, M. H. P. van Genderen, and E. W. Meijer, *Macromolecules*, **28**, 6689 (1995). d) M. Niwa, T. Higashizaki, and N. Higashi, *Tetrahedron*, **59**, 4011 (2003). e) R. Sadamoto, N. Tomioka, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3978 (1996) f) N. Tomioka, D. Takasu, T. Takahashi, and T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 1531 (1998) g) G.-D. Zhang, N. Nishiyama, A. Harada, D.-L. Jiang, T. Aida, K. Kataoka, *Macromolecules*, **36**, 1304 (2003).

2 a) D. J. Pesak, J. S. Moore, and T. E. Wheat, *Macromolecules*, **30**, 6467 (1997). b) D. J. Pesak and J. S. Moore, *Tetrahedron*, **53**, 15331 (1997).

3 a) C. J. Hawker, K. L. Wooley, and J. M. J. Fréchet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 1287. b) A. Ritzén and T. Frejd, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 3771. c) J. G. Weintraub, S. Broxer, N. M. Paul, and J. R. Parquette, *Tetrahedron*, **57**, 9393 (2001) d) M. J. Lauffersweiler, J. M. Rohde, J.-L. Chaumette, D. Sarazin, and J. R. Parquette, *J. Org. Chem.*, **66**, 6440 (2001).

4 R. C. van Duijvendobe, A. Rajanayagam, and G. J. Koper, *Macromolecules*, **33**, 46 (2000).

5 a) S. C. Zimmerman, F. Zeng, D. E. C. Reichert, and S. V. Kolotuchun, *Science*, **271**, 1095 (1996). b) V. Percec, W.-D. Cho, and G. Ungar, *J. Am.*



*Chem. Soc.*, **122**, 10273 (2000). c) F. Zeng, S. C. Zimmerman, S. V. Kolotuchun, D. E. C. Reichert, and Y. Ma, *Tetrahedron*, **58**, 825 (2002).

6 a) M. Brettreich and A. Hirsch, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 2731(1998). b) A. Quaranta, D. J. McGarvey, E. J. Land, M. Brettreich, S. Burghardt, H. Schönberger, A. Hirsch, N. Gharbi, F. Moussa, S. Leach, H. Göttinger, and R. V. Bensasson, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 843 (2003).

7 a) J. W. Leon, M. Kawa, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8847 (1996). b) G. R. Newkome, C. D. Weis, C. N. Moorefield, and I. Weis *Macromolecules*, **30**, 2300 (1997).

8 a) P. R. Ashton, D. W. Anderson, C. L. Brown, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, and M. S. Tolley, *Chem. Eur. J.*, **4**, 781 (1998). b) Y. Wang, C. M. Cadona, and A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9756 (1999). c) C. M. Cardona, T. D. McCarley, and A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, **65**, 1857 (2000). d) C. M. Cardona, J. Alvarez, A. E. Kaifer, T. D. McCarley, S. Pandey, G. A. Baker, N. J. Bonzagni, and F. V. Bright, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6139 (2000). e) C. M. Cardona, T. Wilkes, W. Ong, A. E. Kaifer, T. D. McCarley, S. Pandey, G. A. Baker, M. N. Kane, S. N. Baker, and F. V. Bright, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 8649 (2002).

9 M. E. Piotti, F. Rivera, R. Bond, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9471 (1999).

- 10 F. Vöglte, and M. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 884 (1999).
- 11 a) P. B. Rheiner and D. Seebach, *Chem. Eur. J.*, **5**, 3221 (1999). b) B. Forier and W. Dehaen, *Tetrahedron*, **55**, 9829 (1999).
- 12 K.W. Pollak, E. M. Sanford, and J. M. J. Fréchet, *J. Mater. Chem.*, **8**, 519 (1998).
- 13 D. A. Case, D. A. Pearlman, J. W. Caldwell, T. E. Cheatham III, J. Wang, W. S. Ross, C. L. Simmerling, T. A. Darden, K. M. Merz, R. V. Stanton, A. L. Cheng, J. J. Vincent, M. Crowley, V. Tsui, H. Gohlke, R. J. Radmer, Y. Duan, J. Pitner, I. Massova, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weiner and P. A. Kollman, *Amber 7*, University of California, San Francisco (2002).
- 14 D. Felder, M. G. Nava, M. P. Carreón, J.-F. Eckert, M. Luccisano, C. Schall, P. Masson, J.-L. Gallani, B. Heinrich, D. Guillon, and J.-F. Nierengarten, *Helv. Chim. Acta*, **85**, 288 (2002).
- 15 C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10269 (1993).
- 16 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dappricg, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala,

- Q. Cu, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Coslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Poeng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *Gaussian 98* (Revision A.7); Gaussian, Inc.:Pittsburgh, PA (1998).
- 17 J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti and H. J. C. Berendsen, *J. Computat. Phys.*, **23**, 327 (1977).
- 18 H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3684 (1984).
- 19 V. Tsui and D. A. Case, *Biopolymers (Nucl. Acid. Sci.)*, **56**, 275 (2001).
- 20 T. Darden, D. York and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, **98**, 10089 (1993).
- 21 T. M. Aminabhavi and B. Gopalakrishna, *J. Chem. Eng. Data*, **40**, 856 (1995).

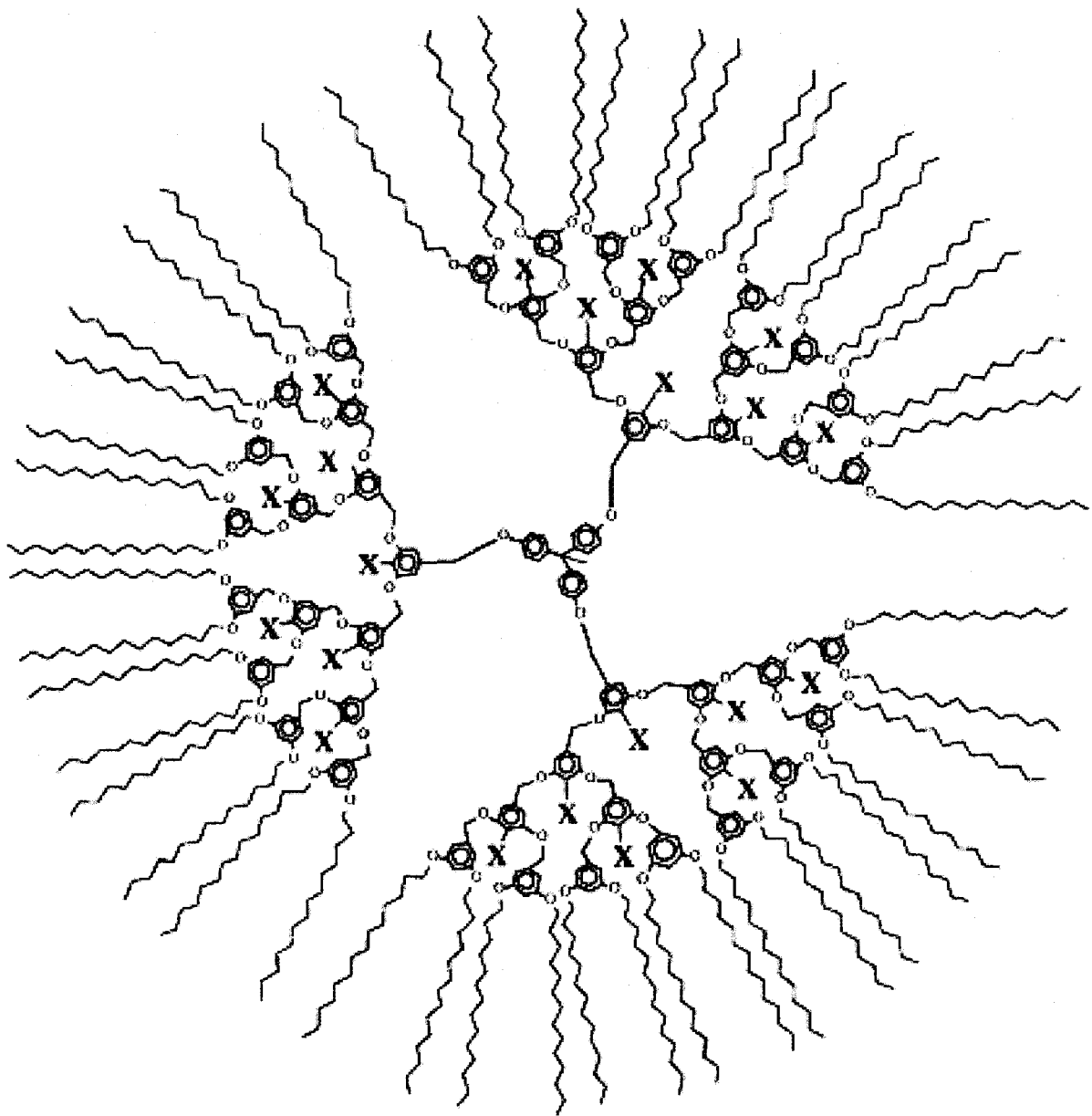


図 1 Fréchetらの内部に複数の官能基を有するデンドリマー<sup>9)</sup>  
 21個のメチルエステル基はヒドロキシメチル基に還元し、逆ミセル分子として触媒に用いている。

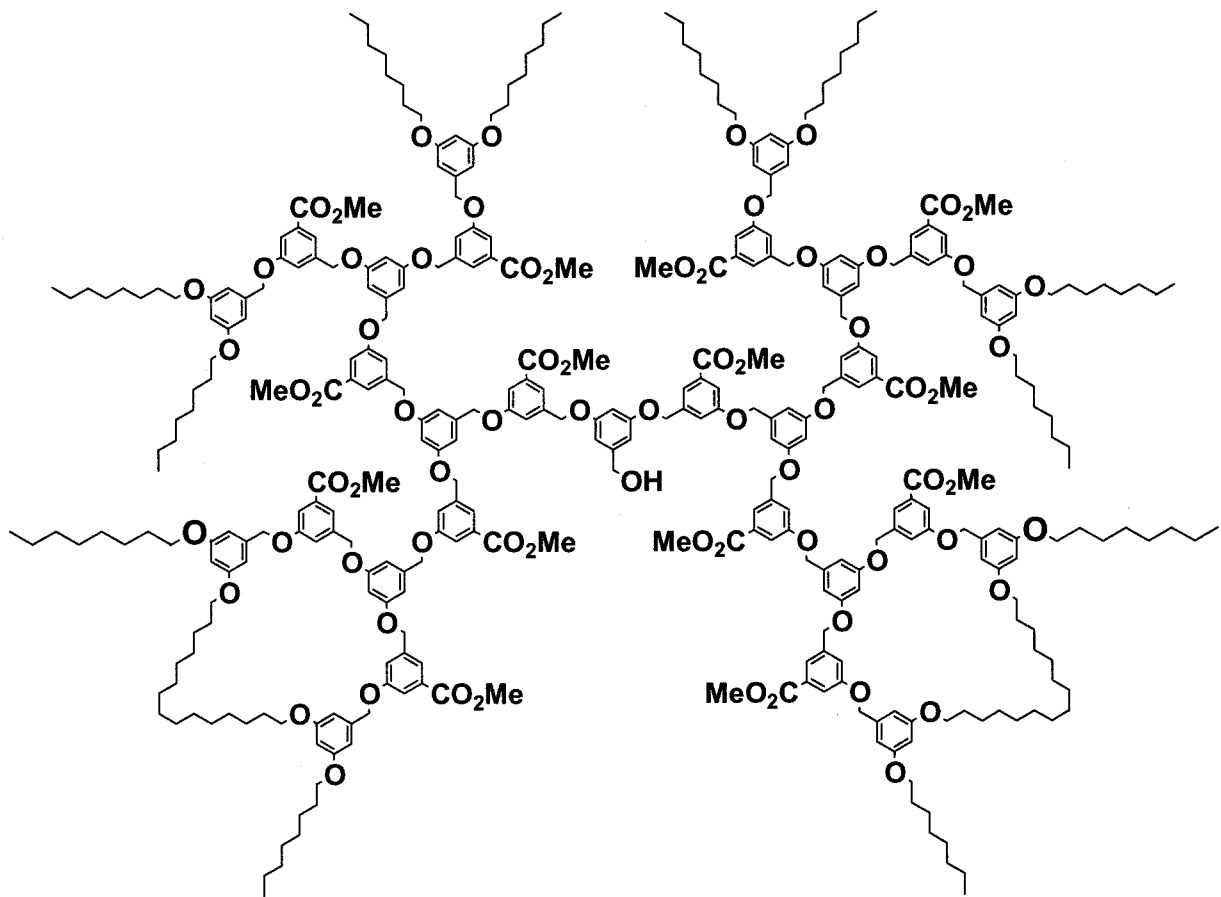
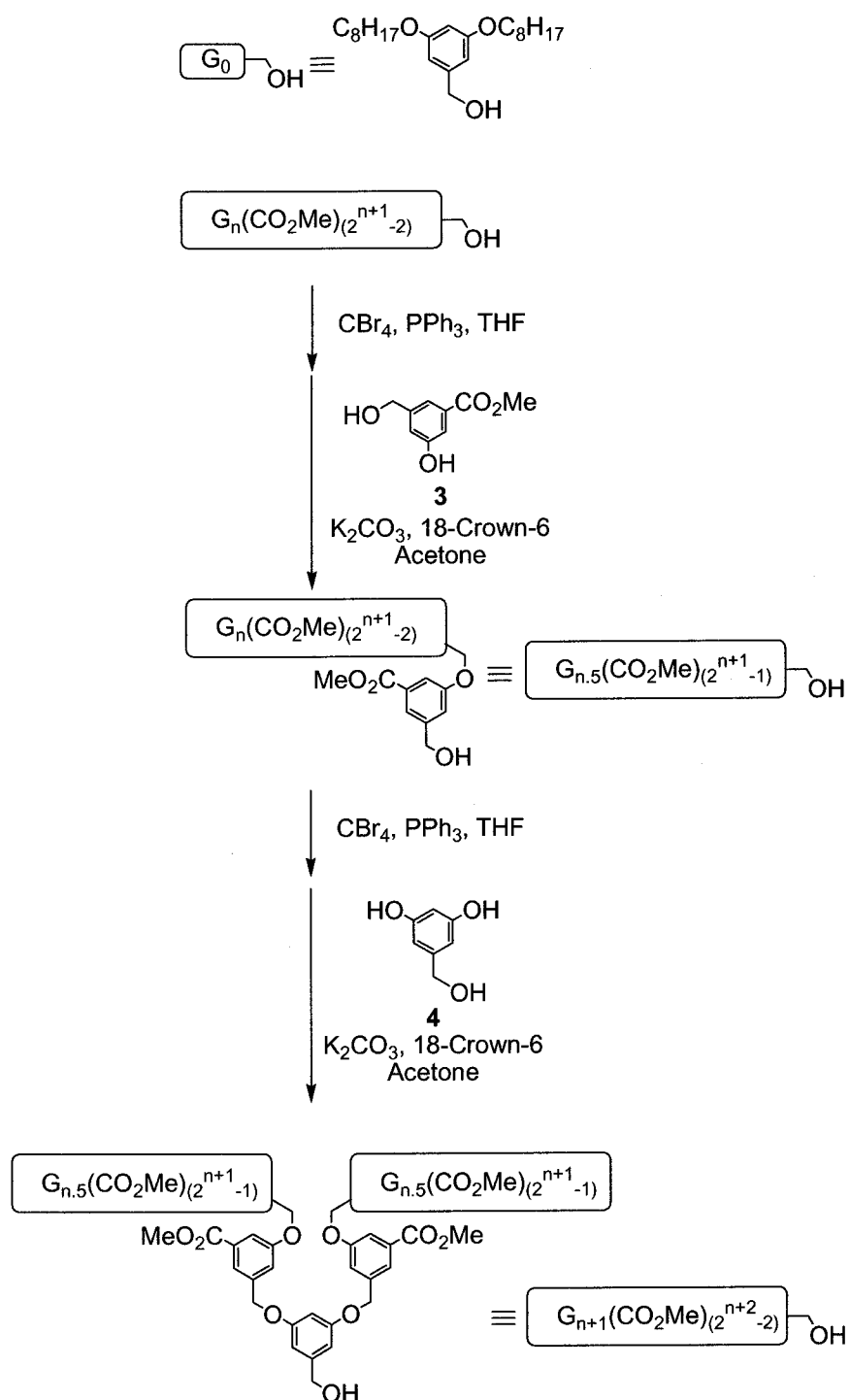
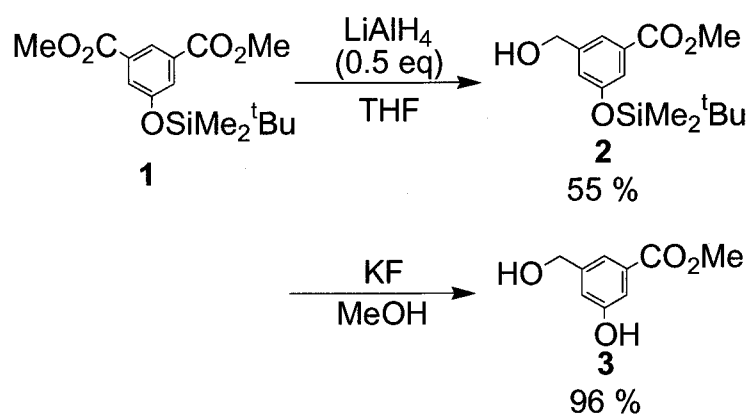


図 2 第3世代デンドロン  $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$



スキーム 1  $G_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{OH} \sim G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  の合成



スキーム 2 スペースー単位の合成

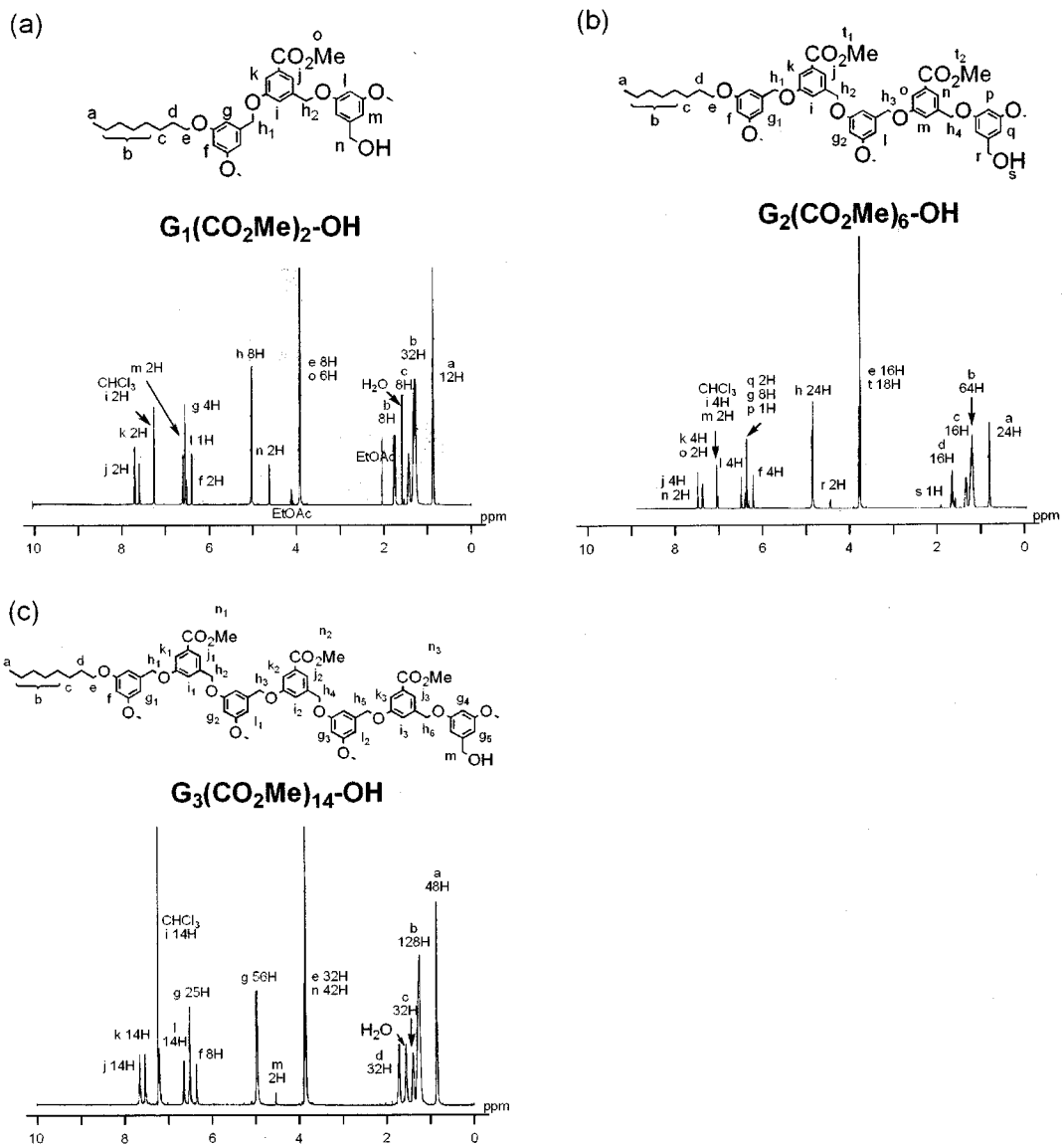


図 3 重クロロホルム中のデンドロンの $^1\text{H}$  NMR  
 (a)  $G_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-OH}$  (b)  $G_2(\text{CO}_2\text{Me})_6\text{-Br}$  (c)  $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$



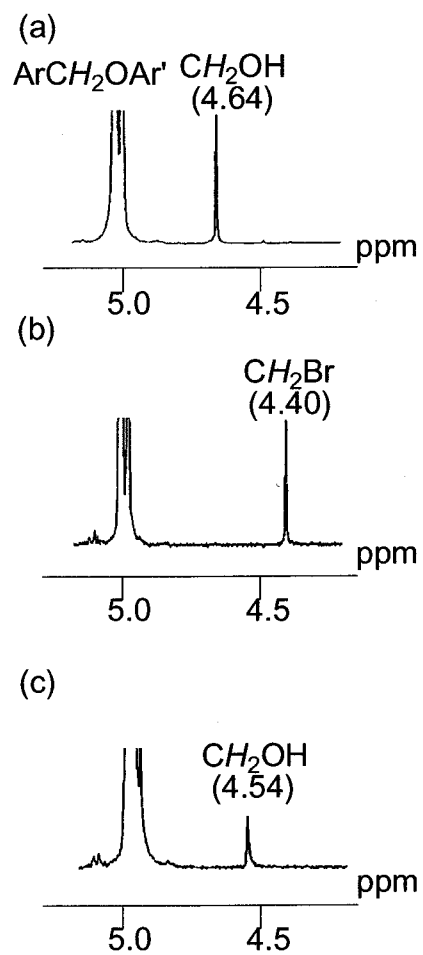


図 4 核部位のベンジル位メチレン基の $^1\text{H}$  NMRの変化  
 (a)  $\text{G}_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-OH}$  (b)  $\text{G}_{2.5}(\text{CO}_2\text{Me})_7\text{-Br}$   
 (c)  $\text{G}_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$

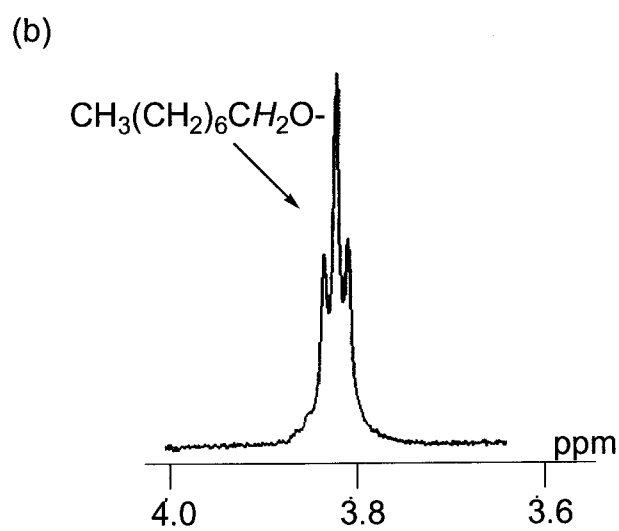
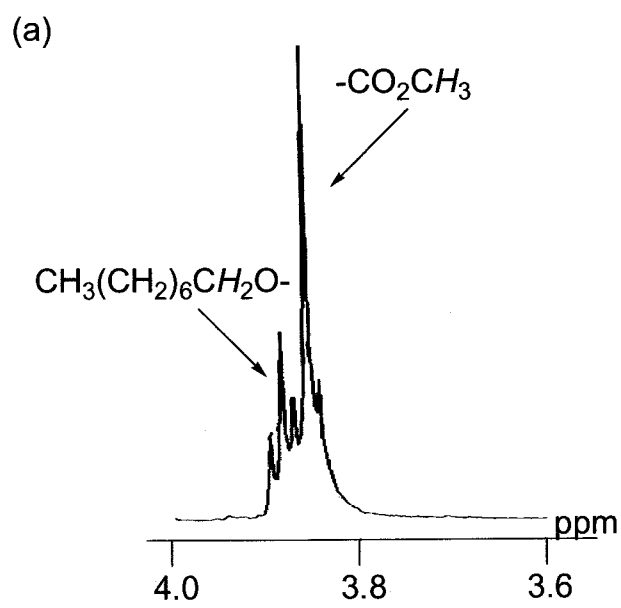


図 5 メチルエステル基の $^1\text{H}$  NMRの変化  
 (a)  $\text{G}_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  (b)  $\text{G}_3(\text{CO}_2\text{H})_{14}\text{-OH}$

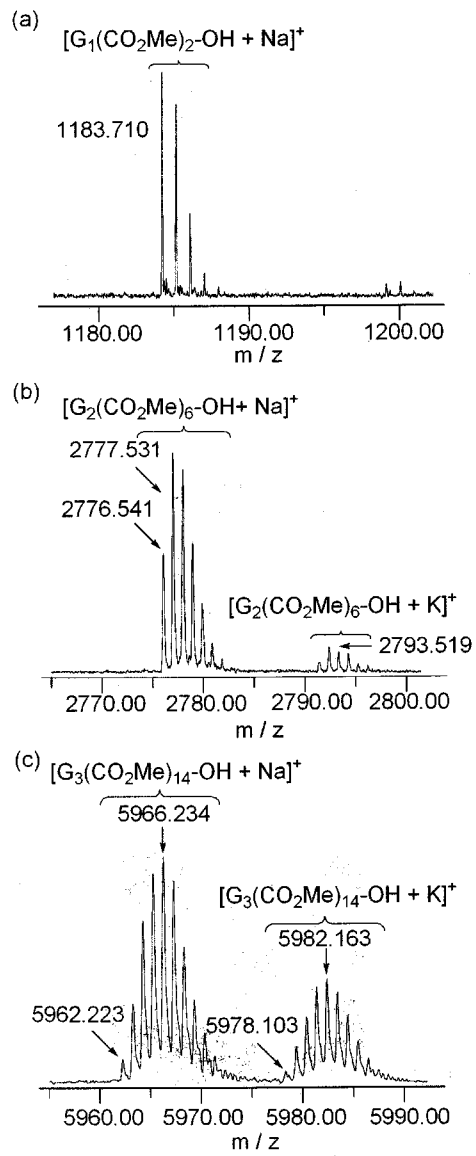


圖 6 MALDI-TOF質量分析  
 (a)  $G_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-OH}$  (b)  $G_2(\text{CO}_2\text{Me})_6\text{-OH}$   
 (c)  $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$

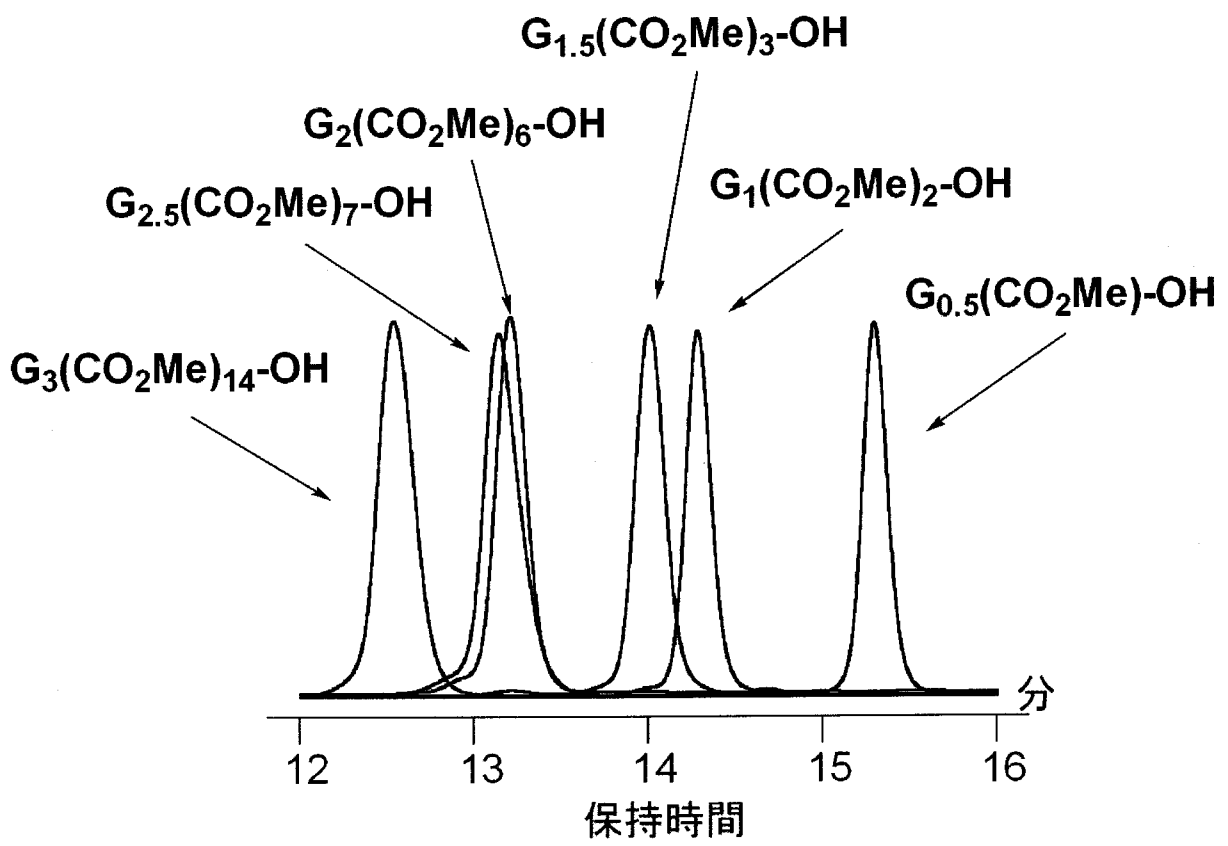


図 7 各世代デンドロンの分析GPC

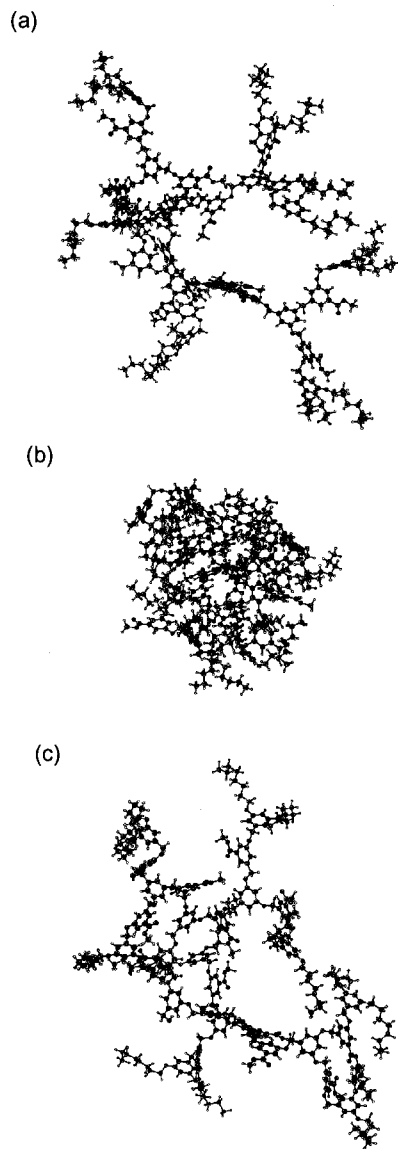
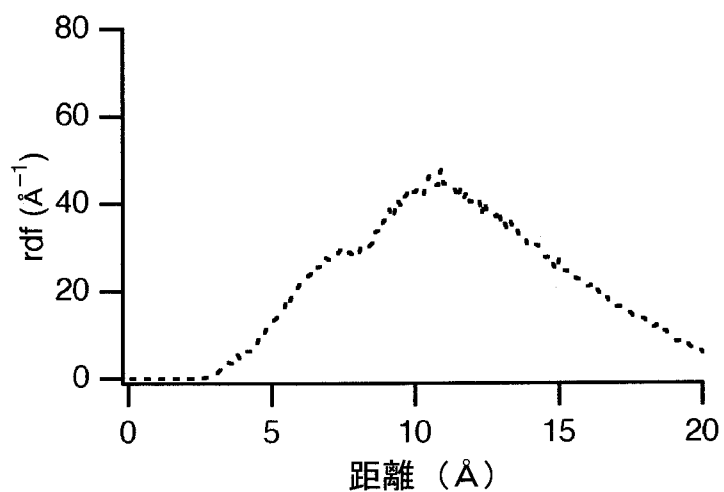


図 8  $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$  の分子構造模式図  
(a) 分子動力学計算前 (b) 溶媒が無い状態で  
100ピコ秒計算したもの (c) クロロホルム溶媒で  
100ピコ秒計算したもの

(a)



(b)

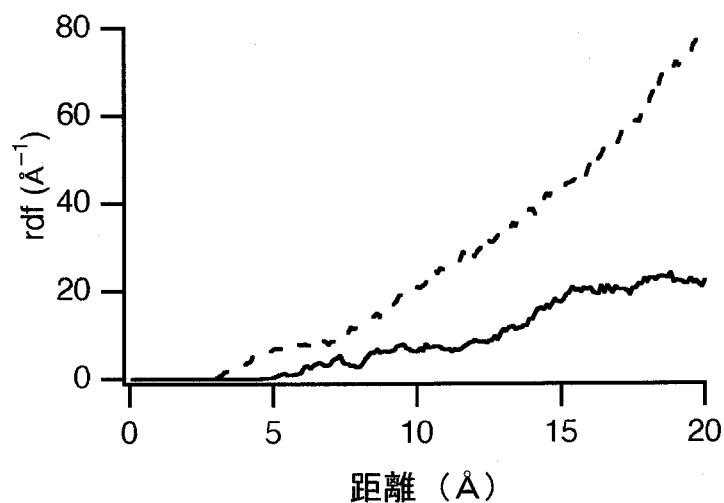


図9 最も内側に位置するメチルエステル基を中心とする動径分布関数  
(a)溶媒が無い状態の計算結果から、デンドロンを構成する原子との距離 (b)クロロホルム溶媒中の計算結果; デンドロンを構成する原子との距離(実線)、溶媒分子との距離(波線)。デンドロンを構成する原子との距離では、最も内側に位置するエステル基及びそのエステル基を持つ芳香環の原子は省いてある。

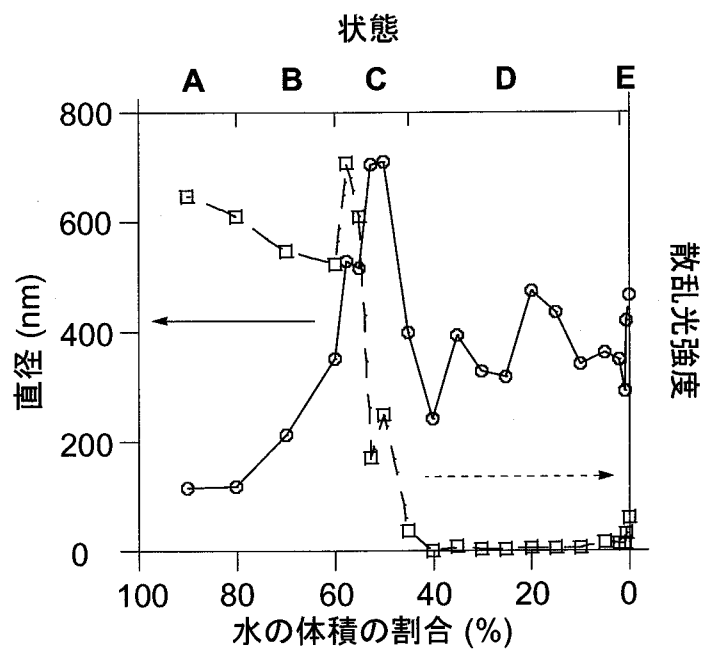


図 10 水/テトラヒドロフラン混合溶媒中のミセル粒子の平均半径(実線、○)と散乱光強度(破線、□)

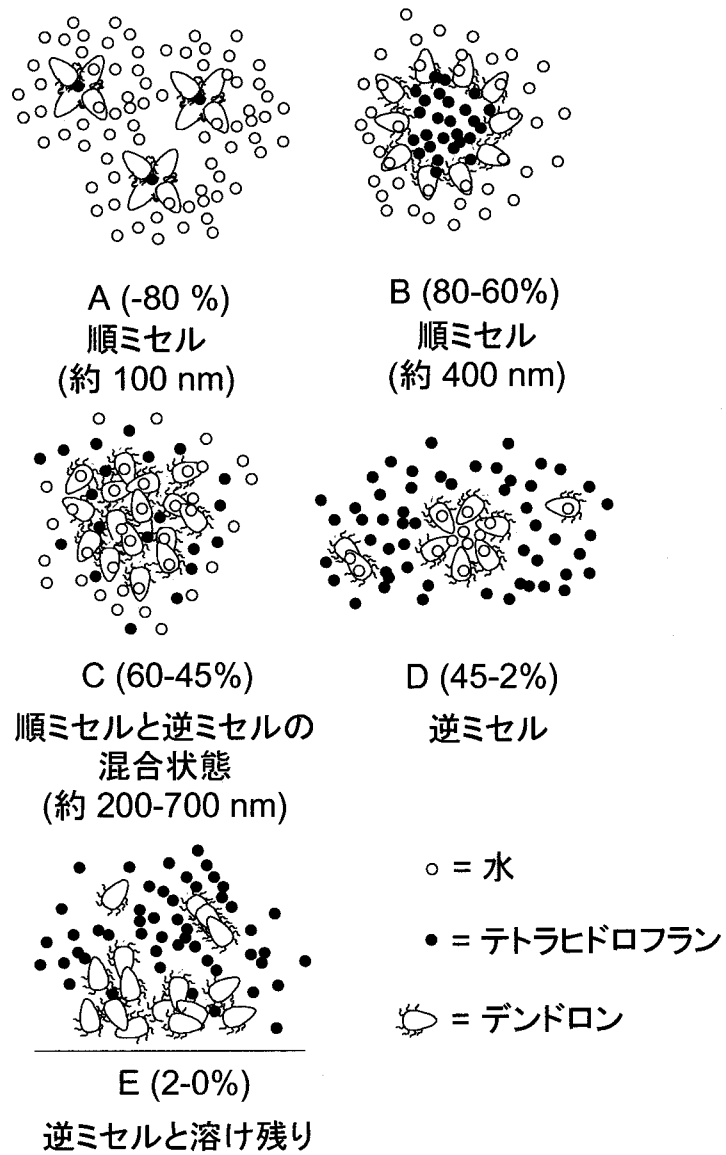


図 11 水/テトラヒドロフラン混合溶媒中の凝集状態に対する推測されるモデル



## 第2部

フェロセン dendrimer-ポルフィリン結合化合物

## 2-1 序

フェロセニル基を 1 電子酸化活性基として dendrimer に導入した研究は、1990 年代後半から数多く報告されてきた<sup>1)</sup>。フェロセニル基を導入した箇所は、核部位<sup>2)</sup>、末端部位<sup>3)</sup>、骨格の一部<sup>4)</sup>に大別できる (図 1)。これらの dendrimer はさまざまな利用法が考えられ、その例として小分子のセンサー (アニオン<sup>3b, i)</sup>、シクロデキストリン<sup>2c, f)</sup>、一酸化炭素<sup>3d)</sup>など)、酸化還元活性な液晶<sup>2h, 3a, 4a)</sup>、有機金属触媒の配位<sup>2b, 3g)</sup>などが報告されているが、最も良く研究されているのは電気化学特性<sup>2d, e, g, h, 3b, c, e, f, h, 4b)</sup>および「分子バッテリー」<sup>5)</sup>としての性質である。末端部位にフェロセニル基を複数有する dendrimer は、全てのフェロセニル基が同じ電位で酸化されることが既に知られている<sup>1b, c, 3b, c, e, f, h, 5)</sup>。また骨格の一部にフェロセニル基を有する Majoral らの dendrimer<sup>4b)</sup>では、第 1、2 世代に位置するフェロセニル基と、第 3 世代に位置するフェロセニル基が、それぞれの化学構造に応じた電位で一度に酸化されることが報告されている (図 1c)。一方、ポルフィリンとフェロセンが結合した化合物で、ポルフィリンの光化学的挙動の変化を調べる研究が Beer<sup>6)</sup>、Kadish<sup>7)</sup>、Wrighten<sup>8)</sup>、今堀<sup>9)</sup>やその他のグループ<sup>10)</sup>によって行われている。しかしながら、dendrimer に結合したフェロセンを用いてポルフィリンとの相互作用を調べた例はこれまでにない。

そこで我々は、内部にフェロセニル基を有する新規のデンドリマーを合成し、その核部位に光活性基としてポルフィリンを導入することを計画した。核部位にあるポルフィリンの光励起電子移動によって、フェロセニル基を酸化し、複数の正電荷を貯蓄することを期待している。図 2 に今回合成した第 3 世代デンドリマー-ポルフィリン結合化合物  $G'_3(\text{Fc})_{14}\cdot\text{PZn}$  を示した。 $G'_3(\text{Fc})_{14}\cdot\text{PZn}$  は第 1 部で合成法を確立したデンドロンの分岐単位を利用している。骨格の一部にフェロセニル基を持つデンドリマーと比較して、ベンジルエーテル骨格は柔軟なため、フェロセニル基はスペーサー単位がもたらすデンドリマー内部の空隙を適度に「拡散」することが期待できる。また末端部位ではなく、デンドリマー内部にフェロセニル基が導入できるので、光活性基の近傍にもフェロセニル基が存在し、電子移動が速くなることを期待できる。

第 2 部では  $G'_1(\text{Fc})_2\cdot\text{PZn}$  と  $G'_3(\text{Fc})_{14}\cdot\text{PZn}$  合成と、その基本的な光化学・電気化学について報告する。

## 2-2 結果と考察

### 2-2-1 合成

第 1 世代から第 3 世代のデンドロン  $G'_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\cdot\text{Br}\sim G'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\cdot\text{Br}$  のコンバージョン法<sup>11)</sup>による合成をスキーム 1 に示した。第 1 部で述べた合成法に対して、以下の点について改良を加えた。

第一に、末端部位の出発物質として、オクチル基の代わりにペンテニル基を持つ  $G'_0\text{-OH}$  を用いた。ペンテニル基の孤立二重結合はデンドリマー合成の反応条件で安定であり、かつ骨格合成後に末端部位を選択的に修飾できる可能性を提供する。以下、" $G'_n$ "とプライムを付けた表記は、末端がペンテニル基のデンドリマーを指すものとする。

第二に、スペーサー単位 2 つと分岐単位からなる骨格基本単位 **11** を新規に合成し、これを用いてデンドロンの成長反応を行った。第 1 部の合成では、世代数を一つ増やすのに 4 段階 ( $G_n(\text{CO}_2\text{Me})_{(2^{n+1}\cdot 2)\text{-OH}} \rightarrow G_n(\text{CO}_2\text{Me})_{(2^{n+1}\cdot 2)\text{-Br}} \rightarrow G_{n.5}(\text{CO}_2\text{Me})_{(2^{n+1}\cdot 1)\text{-OH}} \rightarrow G_{n.5}(\text{CO}_2\text{Me})_{(2^{n+1}\cdot 1)\text{-Br}} \rightarrow G_{n+1}(\text{CO}_2\text{Me})_{(2^{n+2}\cdot 2)\text{-OH}}$ ) が必要だったが、この **11** をあらかじめ合成することで、デンドロンの成長に要する工程数を 2 段階 ( $G_n(\text{CO}_2\text{Me})_{(2^{n+1}\cdot 2)\text{-OH}} \rightarrow G_n(\text{CO}_2\text{Me})_{(2^{n+1}\cdot 2)\text{-Br}} \rightarrow G_{n+1}(\text{CO}_2\text{Me})_{(2^{n+2}\cdot 2)\text{-OH}}$ ) に半減させることができた。

**11** の合成をスキーム 2 に示す。水酸基をメトキシメチルエーテル保護したジエステル **6** の部分加水分解でモノエステル **7** を得、それを活性エステル経由でカルボン酸を選択的に還元してアルコール **8**<sup>12)</sup> を得た。更に、Corey の方法 (N-ブロモコハク酸イミド/ジメチルスルフィド) で臭素化 **13**) した後で、3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール **4** と反応させ、メトキシメチルエーテル保護基を酸で脱保護して **11** を得た。第 1 部のスペーサー単位合成では、ジメチルエステル **1** を部分還元してモノベンジルアルコール **2** を合成した際に、カラムクロマ

トグラフィーによる精製が必要となったが、スキーム 2 で部分加水分解されたモノエステル 7 は、ソックスレー抽出による精製が可能であり、スキーム 2 はより容易にスペーサー単位を合成できる手法である。この 11 を用い、四臭化炭素とトリフェニルホスフィンによる臭素化と、エーテル結合生成反応を繰り返してデンドロンを合成した。

デンドロンの核部位へポルフィリンを導入するため、フェノール性水酸基を有するポルフィリンをスキーム 3 に従って合成した。デンドロンへのポルフィリンとフェロセニル基の導入はスキーム 4 (第 1 世代)、スキーム 5 (第 3 世代) に従って行った。デンドリマーが有するメチルエステル基を過剰の水素化リチウムアルミニウムでヒドロキシメチル基に還元し、フェロセンカルボン酸と脱水縮合剤を用いてエステル結合させた。ポルフィリンとデンドロンとのエーテル結合生成反応は、デンドロン骨格生成反応と同じく短時間で進行した<sup>14)</sup>。最後にポルフィリンを酢酸亜鉛で亜鉛錯体とし、 $G'_1(\text{Fc})_2\text{-Pz}_n$  と  $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-Pz}_n$  を合成した。

### 2-2-2 同定

全ての化合物は  $^1\text{H NMR}$  で同定した。合成した  $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-Pz}_n$  の重クロロホルム中の  $^1\text{H NMR}$  を図 3 に示す。芳香環、アリールベンジルエーテルのメチレン、ペンテニルオキシ基、ポルフィリン、フェロセニル基の全てのピークが対応する積分比で観測された。またフェロセニル基が期待した数実際に導入さ

れていることを $^1\text{H NMR}$ で確認した。例として、 $\text{G}'_3\text{-P}$ と $\text{G}'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}$ の $^1\text{H NMR}$ の拡大図を図4に示す。 $\text{G}'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}$  (図4a)で観測されたメチルエステル基のピーク (化学シフト 3.8~3.9 ppm) は、 $\text{G}'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}$  (図4b)では消失している。その代わりに $\text{G}'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}$ では、フェロセンカルボン酸とエステル結合しているベンジル位メチレン基のピーク (5.0~5.2 ppm) と、フェロセニル基由来のピークが3種類 (4.7~4.8、4.3~4.4、4.0 ppm) が出現する。これらのピークの積分比はそれぞれ 28H, 28H, 70H に対応し、14個のフェロセニル基が導入できたことを示している。同様の変化は $\text{G}'_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-P}$ と $\text{G}'_1(\text{Fc})_2\text{-P}$ でも観測され、フェロセニル基が2個導入出来たことを示している。

### 2-2-3 電気化学

図5dに塩化メチレン中の $\text{G}'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$ のサイクリックボルタモグラムを示した。参照化合物としてフェロセンカルボン酸ベンジル (図5a)、 $\text{P-OH}$ とフェロセンカルボン酸をエステル結合させた $\text{Fc-P}_{\text{Zn}}$  (図5b)、 $\text{G}'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}$ の亜鉛錯体 $\text{G}'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  (図5c)を合成し、測定を行った (以下の電位はフェロセン/フェロセニウム基準)。フェロセンカルボン酸ベンジルでフェロセニル基の電位が0.25 Vに観測されることから、 $\text{Fc-P}_{\text{Zn}}$ の0.28 Vと $\text{G}'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$ の0.23 Vのピークは、フェロセニル基のピークに対応していることが分かる。またポルフィリンの第一酸化電位は $\text{Fc-P}_{\text{Zn}}$  (0.50 V)、 $\text{G}'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  (0.50 V)と小さいながらも $\text{G}'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  (0.50 V)で観測された。ポルフィリン、

フェロセニル基ともに殆ど電位の変化が見られないことから、 $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  のフェロセニル基は電気化学的にポルフィリンから独立していると言える。更にフェロセニル基のピーク電位の電流値がポルフィリンの 10 倍以上あり、他にフェロセニル基由来のピークが観測されないことから、14 個のフェロセニル基は異なる化学構造環境にもかかわらず、一度に酸化されていることが強く示唆される。3 種類の世代に対応するフェロセニル基がすべて同じ電位で酸化されていることから、フェロセニル基、及び支持電解質が dendrimer 内部の空隙でかなり自由に「拡散」していると考えられる。これは dendrimer 骨格の柔軟さによるものといえる。

#### 2-2-4 光化学

図 6 に  $\text{Bn}\text{-P}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Fc}\text{-P}_{\text{Zn}}$ 、 $G'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$ 、 $G'_1(\text{Fc})_2\text{-P}_{\text{Zn}}$ 、 $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  の塩化メチレン中の紫外可視光吸収スペクトルを示す (試料濃度:  $2 \times 10^{-6}$ )。これらのポルフィリンの吸収スペクトルは、大きな形の変化は見られない。しかし、dendrimer を有していないポルフィリン ( $\text{Bn}\text{-P}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{Fc}\text{-P}_{\text{Zn}}$ ) に比べ、世代数の大きい dendrimer を有しているポルフィリン ( $G'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$ 、 $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$ ) では、長波長側への小さなシフトが見られている。これは dendrimer の核部位に位置するポルフィリンでしばしば見られる現象 <sup>1c, 15)</sup> であり、次のような要因によると考えられる。(1) dendrimer 骨格がポルフィリン環の構造を制約したためにエネルギー準位に変化が起きたことによるもの

(2) デンドリマー骨格に存在する芳香環とポルフィリン環との $\pi-\pi$ 相互作用によるもの、の二つである。またフェロセニル基の有無でシフトに大きな差は無く (**Bn-P<sub>Zn</sub>**と**Fc-P<sub>Zn</sub>**、**G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**と**G'<sub>3</sub>(Fc)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**)、フェロセニル基とポルフィリンの間に相互作用がないことがわかる。

図7に545 nmで励起した**Bn-P<sub>Zn</sub>**、**Fc-P<sub>Zn</sub>**、**G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**、**G'<sub>1</sub>(Fc)<sub>2</sub>-P<sub>Zn</sub>**、**G'<sub>3</sub>(Fc)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**の塩化メチレン中の蛍光発光スペクトルを示す(試料濃度:  $2 \times 10^{-6}$ )。吸収スペクトル同様に世代数の大きいデンドリマーを有しているポルフィリン(**G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**、**G'<sub>3</sub>(Fc)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**)では、長波長側への小さなシフトが見られている<sup>1c, 15</sup>)。また、**Bn-P<sub>Zn</sub>**に比べ、**Fc-P<sub>Zn</sub>**と**G'<sub>1</sub>(Fc)<sub>2</sub>-P<sub>Zn</sub>**では小さな消光が見られるが、**G'<sub>3</sub>(Fc)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**では更に大きな消光が見られる。一方、**G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**ではこのような大きな消光が見られない。**G'<sub>3</sub>(Fc)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**における大きな消光については、次のいくつかの原因が考えられる。(1) フェロセニル基の数が多いことによる効果。(2) デンドリマーの空間的広がりのために、一部のフェロセニル基がポルフィリンの近傍に来ることが出来る効果。(3) デンドリマーの骨格自体が持つ局所的な媒質効果。このうち(3)は**G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>**で大きな消光が見られないことから寄与は小さいと考えてよい。(2)の効果を見積もるため、第1部の**G<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-OH**の分子動力学計算の結果から、核部位のベンジル位メチレン基の炭素原子と、各世代メチルエステル基のカルボニル炭素との距離の推移を示す(図8)。第1世代のメチルエス



テル基が存在する 10Åまで第 3 世代のメチルエステル基が接近しているのが分かる。一方、骨格が柔軟なポリエーテルアミド dendrimer<sup>16</sup>の末端部位にキノン、核部位にポルフィリンを導入した系<sup>17</sup>では、末端部位のキノンが核部位に接近できるため、世代数（即ち、キノンの数）の効果が現れないことが報告されている。以上の考察より今回の dendrimer の消光機構について、(2) の効果の寄与だけでは十分に説明できず、(1) の数の効果が現れていると推測できる。

### 2-3 結論

今回内部に複数のフェロセニル基を持つ dendrimer が結合したポルフィリン化合物を合成した。骨格基本単位 **11** を合成することで、 dendron 成長の工程数を半減でき、第 1 部より更に大量合成が可能となった。重クロロホルム中の <sup>1</sup>H NMR からフェロセニル基が期待された数導入されていることが確認できた。塩化メチレン中のサイクリックボルタンメトリーの結果から、フェロセニル基は 0.23 V で一度に酸化されることが分かった。また蛍光発光スペクトルからフェロセニル基によるポルフィリンの消光が見られた。その消光の要因にはフェロセニル基が複数あることが影響していることが推測された。

今回は複数のフェロセニル基とポルフィリンを持つ単一分子で、電子移動によるポルフィリンの消光が実際に起こりうることを示した。フェロセニル基の

数の効果を更に詳細に検討すれば、光によって複数の電荷を貯蓄できる分子バッテリーとして期待ができる。

## 2-4 実験の項

合成実験については、第1部に記述した方法で行った。

5-(メトキシメトキシ)-イソフタル酸ジメチル **6**。5-ヒドロキシイソフタル酸ジメチル **5** (10.5 g, 50 mmol) のテトラヒドロフラン (60 ml) 溶液に、水酸化カリウム (6.6 g, 100 mmol) の水溶液 (15 ml) とメトキシメチルクロライド (5.32 ml, 70 mmol) のテトラヒドロフラン (15 ml) 溶液を室温で同時に滴下した。90 分間攪拌した後、水で反応を終結させ、通常の後処理を行った。収量 11.0 g (87%)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>) , 8.12 (s, 1H, 2-Ar) , 7.76 (d, 2H, 4,6-Ar) , 5.30 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>O) , 3.87 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) , 3.39 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>)。

5-(メトキシメトキシ)-イソフタル酸モノメチル **7**。 **6** (33.1 g, 0.13 mol) のメタノール (650 ml) 溶液に水酸化ナトリウム (4.8 g, 0.12 mol) の水溶液 (120 ml) を加えて室温で 17 時間攪拌した。水 100 ml を加えて固体が生じるまで溶媒を留去し、残留物を酢酸エチルで洗浄した。硫酸水素カリウム (20.4 g, 0.15 mol) の水溶液 (100 ml) を加え、生じた固体を濾別した。5 %の原料 **6** が混在しているが、そのまま次の反応に用いた。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) , δ = 8.39 (t, 1H, 2-Ar) , 7.92 (s, 1H, 4-Ar) , 7.92 (s, 1H, 6-Ar) , 5.25 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>O) ,

3.93 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) , 3.48 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)。

5-(ヒドロキシメチル)-3-(メトキシメトキシ)安息香酸メチル 8.7 (6.88 g, 28.6 mmol)、トリエチルアミン (4.89 ml, 35.1 mmol) の塩化メチレン (50 ml) 溶液に、0 °C でクロロ蟻酸イソプロピル (4.18 ml, 35.8 mmol) を滴下した。1 時間後、氷水、氷冷した希硫酸水素カリウム水溶液、氷冷した希炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、溶媒を留去した。得られた白い固体をテトラヒドロフラン (50 ml) 溶液にして、水素化ホウ素ナトリウム (3.25 g, 85.8 mmol) の氷水 (15 ml) の溶液を 0 °C で滴下した。30 分後水を加え、酢酸エチルで抽出し、通常の後処理を行った<sup>12)</sup>。収量 5.49 g (85%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) , δ = 7.67 (s, 1H, 6-Ar) , 7.60 (s, 1H, 2-Ar) , 7.22 (s, 1H, 4-Ar) , 5.20 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>O) , 4.71 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH) , 3.89 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) , 3.47 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)。

5-(プロモメチル)-3-(メトキシメトキシ)安息香酸メチル 9。1-ブロモコハク酸イミド (6.16 g, 34.6 mmol) の塩化メチレン (60 ml) 溶液に、ジメチルスルフィド (2.79 ml, 38.0 mmol) を 0 °C で加えた。これに、窒素ガス気流下 8 (5.15 g, 22.9 mmol) の塩化メチレン (40 ml) 溶液を滴下した。室温で 23 時間反応させ、通常の後処理をした<sup>13)</sup>。収量 5.55 g (84%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) , δ = 7.70 (s, 1H, 6-Ar) , 7.61 (s, 1H, 2-Ar) , 7.23 (s, 1H, 4-Ar) , 5.20 (s, 2H, OCH<sub>2</sub>O) , 4.45 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH) , 3.89 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me) , 3.47 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>)。

3,5-ビス(3-(メトキシカルボニル)-5-(メトキシメトキシ)ベンジルオキシ)ベンジルアルコール 10. 9 (5.55 g, 19.2 mmol)、3,5-ジヒドロキシベンジルアルコール 4 (1.28 g, 9.14 mmol)、18-クラウン-6 エーテル (0.502 g, 1.91 mmol) をアセトン (60 ml) に溶解させ、炭酸カリウム (5.31 g, 38.4 mmol) を加え、アルゴンガス気流下 80 °C で激しく攪拌した。3 時間後、通常の後処理を行い、中圧カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ヘキサン/酢酸エチル) で精製した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 7.72 (s, 2H, Ar), 7.63 (s, 2H, Ar), 7.28 (s, 2H, Ar), 6.61 (d, 2H, Ar), 6.51 (t, 1H, Ar), 5.20 (s, 4H, OCH<sub>2</sub>O), 5.02 (s, 4H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.62 (d, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.89 (s, 6H, CO<sub>2</sub>Me), 3.46 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 1.74 (t, 1H, OH)。

3,5-ビス(5-ヒドロキシ-3-(メトキシカルボニル)ベンジルオキシ)ベンジルアルコール 11. 10 (0.88 g, 1.58 mmol) のメタノール (2 ml) とテトラヒドロフラン (4 ml) の溶液に 12 N の硫酸 (2 ml, 37.5 mmol) を加え、室温で 24 時間反応させた。水 (30 ml) を加え、酢酸エチルで抽出し、通常の後処理を行った。収量 0.63 g (85%)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$  = 9.92 (br, 2H, ArOH), 7.46 (s, 2H, Ar), 7.28 (s, 2H, Ar), 7.07 (s, 2H, Ar), 6.57 (d, 2H, Ar), 6.51 (t, 1H, Ar), 5.06 (s, 4H, ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.41 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.82 (s, 6H, CO<sub>2</sub>Me), 3.39 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>)。

3,5-ジ(4-ペンテニルオキシ)ベンジルアルコール G'<sub>0</sub>-OH。3,5-ジヒドロキシベ

ンジルアルコール 4 (0.724 g, 5.16 mmol)、18-クラウン-6 エーテル (0.204 g, 0.773 mmol) をアセトン (20 ml) に溶解させ、炭酸カリウム (1.79 g, 12.9 mmol) を加え、アルゴンガス気流下 80 °C で激しく攪拌した。64 時間後、通常の後処理を行い、1.81 g (quant.) の黄色い液体を得た。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 6.48 (d, 2H, 2,6-Ar), 6.36 (t, 1H, 4-Ar), 5.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 5.01 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.60 (d, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.93 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.66 (t, 1, OH)。

デンドロンの合成。反応は第 1 部の手順 A・B に従って行った。精製は G<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-Br までは中圧カラムクロマトグラフィー (シリカゲル, ヘキサン/酢酸エチル)、それ以降は分取ゲル濾過カラムクロマトグラフィーで行った。

G'<sub>0</sub>-Br。手順 A に従って、テトラヒドロフラン (20 ml) 中 G'<sub>0</sub>-OH (1.81 g, 5.16 mmol) に四臭化炭素 (5.13 g, 15.5 mmol) とトリフェニルホスフィン (4.06 g, 15.5 mmol) を反応させ、G'<sub>0</sub>-Br (1.52 g, 87%) を合成した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 6.50 (d, 2H, 2,6-Ar), 6.36 (t, 1H, 4-Ar), 5.82 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 5.02 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.93 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.21 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.85 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)。

G'<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-OH。G'<sub>0</sub>-Br (1.52 g, 4.49 mmol) と 11 (1.00 g, 2.14 mmol) を、炭酸カリウム (1.48 g, 10.7 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (0.169 g, 0.639 mmol) 存在下アセトン (20 ml) 中手順 B に従って 2 時間反応させ、

$G'_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-OH}$  (1.82 g, 87 %) を合成した。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.68$  (s, 2H, Ar), 7.57 (s, 2H, Ar), 7.23 (s, 2H, Ar), 6.59 (d, 2H, Ar), 6.54 (d, 4H, Ar), 6.49 (t, 1H, Ar), 6.39 (t, 2H, Ar), 5.82 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 4.97-5.05 (16H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}'$ ), 4.61 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.93 (t, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.89 (s, 6H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 2.20 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.84 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )。

$G'_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-Br}$ 。  $G'_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-OH}$  (1.98 g, 2.01 mmol) に、四臭化炭素 (1.66 g, 5.02 mmol) とトリフェニルホスフィン (1.32 g, 5.01 mmol) を THF (15 ml) 中手順 A に従って反応させ、 $G'_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-Br}$  (1.89 g, 89 %) を合成した。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.68$  (s, 2H, Ar), 7.58 (s, 2H, Ar), 7.23 (s, 2H, Ar), 6.62 (d, 2H, Ar), 6.55 (d, 4H, Ar), 6.52 (t, 1H, Ar), 6.39 (t, 2H, Ar), 5.82 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 4.97-5.05 (16H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}'$ ), 4.39 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.93 (t, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.90 (s, 6H,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ), 2.20 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.85 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )。

$G'_2(\text{CO}_2\text{Me})_6\text{-OH}$ 。手順 B に従い、 $G'_1(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{-Br}$  (1.26 g, 1.20 mmol) と 11 (0.266 g, 0.567 mmol) を炭酸カリウム (0.393 g, 2.85 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (0.0453 g, 0.171 mmol) 存在下、アセトン (20 ml) 中で 3 時間反応させ、 $G'_2(\text{CO}_2\text{Me})_6\text{-OH}$  (0.916 g, 67 %) を合成した。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 7.68$  (s, 6H, Ar), 7.56 (s, 6H, Ar), 7.23 (s, 4H, Ar), 7.21 (s, 2H,

Ar) , 6.66 (d, 4H, Ar) , 6.57 (d, 2H, Ar) , 6.54 (10H, Ar) , 6.49 (t, 1H, Ar) , 6.38 (t, 4H, Ar) , 5.80 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) , 4.95-5.04 (40H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; ArOCH<sub>2</sub>Ar') , 4.58 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH) , 3.92 (t, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 3.88 (s, 18H, CO<sub>2</sub>Me) , 2.19 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 1.83 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)。

G'<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-Br。G'<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-OH (0.916 g, 0.381 mmol) に四臭化炭素 (0.757 g, 2.28 mmol) とトリフェニルホスフィン (0.599 g, 2.28 mmol) を手順 A に従ってテトラヒドロフラン (12 ml) 中で反応させ、G'<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-Br (0.498 g, 53 %) を合成した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) , δ = 7.68 (s, 6H, Ar) , 7.57 (s, 6H, Ar) , 7.24 (s, 4H, Ar) , 7.22 (s, 2H, Ar) , 6.67 (d, 4H, Ar) , 6.60 (d, 2H, Ar) , 6.54 (10H, Ar) , 6.51 (t, 1H, Ar) , 6.38 (t, 4H, Ar) , 5.81 (m, 8H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) , 4.96-5.04 (40H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; ArOCH<sub>2</sub>Ar') , 4.36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br) , 3.92 (t, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 3.88 (s, 18H, CO<sub>2</sub>Me) , 2.19 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 1.84 (m, 16H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)。

G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-OH。G'<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>6</sub>-Br (0.493 g, 0.200 mmol) と 11 (45 mg, 0.095 mmol) を、炭酸カリウム (66 mg, 0.480 mmol) と 18-クラウン-6 エーテル (7.7 mg, 0.029 mmol) 存在下、手順 B に従いアセトン (2 ml) 中で 2 時間反応させ、G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-OH (0.432 g, 86 %) を合成した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) , δ = 7.66 (s, 12H, Ar) 7.63 (s, 2H, Ar) , 7.55 (s, 12H, Ar) , 7.54 (s, 2H, Ar),

7.21 (s, 12H, Ar), 7.16 (s, 2H, Ar), 6.40-6.65 (12H, Ar), 6.52-6.54 (24H, Ar), 6.46 (s, 1H, Ar), 6.37 (8H, Ar), 5.80 (m, 16H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.94-5.03 (88H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.90 (t, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.84-3.90 (42H, CO<sub>2</sub>Me), 2.18 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-Br**. **G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-OH** (0.166 g, 0.0317 mmol) に四臭化炭素 (0.519 g, 1.56 mmol) とトリフェニルホスフィン (0.412 g, 1.57 mmol) を手順 A に従ってテトラヒドロフラン (3 ml) 中で反応させ、**G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-Br** (0.116 g, 69%) を合成した。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ = 7.65-7.67 (14H, Ar) 7.53-7.55 (14H, Ar), 7.18-7.29 (14H, Ar), 6.65 (12H, Ar), 6.57 (d, 2H, Ar), 6.52-6.53 (22H, Ar), 6.48 (t, 1H, Ar), 6.37 (t, 8H, Ar), 5.80 (m, 16H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 4.94-5.03 (88H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; ArOCH<sub>2</sub>Ar'), 4.32 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.90 (t, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.84-3.86 (42H, CO<sub>2</sub>Me), 2.18 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.83 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**P-OH**. ポルフィリン合成は Lindsey の方法に従った<sup>18)</sup>。ピロール (0.670 g, 9.98 mmol)、4'-メトキシ-4-ビフェニルカルボキシアルデヒド<sup>19)</sup> (0.425 g, 2.00 mmol)、2,6-ジフルオロベンズアルデヒド (1.28 g, 9.01 mmol) をクロロホルム 1 l に溶解させ、窒素気流下三フッ化ホウ素エーテル錯体 (0.440 ml, 3.47 mmol) を添加し、90 °C で 6 時間加熱した。室温に戻し、2,3-ジクロロ-5,6-



ジシアノ-1,4-ベンゾキノン (1.32 g, 5.81 mmol) を加え、12 時間攪拌した。  
トリエチルアミン (0.50 ml, 3.59 mmol) を加え、溶媒留去後、オープンクロ  
マトグラフィー (シリカゲル、塩化メチレン) で **P-OMe** を含むポルフィリン  
のフラクションを分取した。それ以上の精製はせず、塩化メチレン (20 ml)  
の溶液にして -78 °C まで冷却し、三臭化ホウ素 (0.50 ml, 5.29 mmol) の塩化  
メチレン (6 ml) を窒素気流下滴下した<sup>9)</sup>。1 時間後冷却装置を止め、3 時間か  
けて温度を 0 °C まで戻し、水で反応を終結させた。通常の後処理を行い、中圧  
クロマトグラフィー (シリカゲル、塩化メチレン/メタノール) での精製を経て、  
**P-OH** (0.275 g, 14 %) を得た<sup>20)</sup>。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) ,  $\delta$  = 8.96, 8.85, 8.82  
(8H,  $\beta$ -H) , 8.24, (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.92 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.76-7.81 (5H,  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) , 7.37 (6H, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) , 7.04 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 4.88 (br, 1H,  
OH) , -2.74 (br, 2H, NH)。

**Fc-P<sub>Zn</sub>**。塩化メチレン (4.0 ml) 中で **P-OH** (12 mg, 15  $\mu$  mol)、フェロセンカ  
ルボン酸 (17 mg, 75  $\mu$  mol)、1-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-3-エチルカルボ  
ジイミド塩酸塩 (14 mg, 75  $\mu$  mol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン (9.3 mg, 76  
 $\mu$  mol) を加え、2 時間室温で反応させた。通常の後処理後、オープンカラム  
クロマトグラフィー (シリカゲル、塩化メチレン) で精製した。そのまま、塩  
化メチレン (5 ml) の溶液とし、酢酸亜鉛のメタノール飽和溶液 (2 ml) を加  
え、室温で 17 時間攪拌した。通常の後処理後、塩化メチレン/ヘキサンの再沈

殿操作を行い、Fc-Pzn (14 mg, 86 %) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) , δ = 9.07, 8.95 (8H, β-H) , 8.29, (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.97 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.78 (3H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) , 7.38 (8H, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 5.03 (s, 2H, Fc), 4.54 (s, 2H, Fc), 4.36 (s, 5H, Fc)。

G'<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-P。G'<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>-Br (32 mg, 31 μ mol)、P-OH (26 mg, 32 μ mol)、18-クラウン-6 エーテル (2.7 mg, 10 μ mol) をアセトン (4.5 ml) に溶解させ、炭酸カリウム (13 mg, 96 μ mol) を加えて、手順 B に従い 2 時間反応させた。収量 34 mg (62 %)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) , δ = 8.96, 8.86, 8.83 (8H, β-H) , 8.25, (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.93 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.83 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.77 (t, 3H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>) , 7.73 (s, 2H, Ar) , 7.61 (s, 2H, Ar) , 7.37 (6H, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>) , 7.29 (s, 2H, Ar) , 7.16 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 6.76 (d, 2H, Ar) , 6.60, (t, 1H, Ar) , 6.58 (d, 4H, Ar) , 6.40 (t, 2H, Ar) , 5.81 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) , 4.97-5.13 (18H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; ArOCH<sub>2</sub>Ar') , 3.94 (t, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 3.92 (s, 6H, CO<sub>2</sub>Me) , 2.20 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 1.84 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , -2.72 (br, 2H, NH)。

G'<sub>3</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>14</sub>-P。G'<sub>3</sub>-Br (100 mg, 19 μ mol)、P-OH (17 mg, 21 μ mol)、18-クラウン-6 エーテル (1.7 mg, 6.4 μ mol) をアセトン/メタノール (3.0/1.5 ml) に溶解させ、炭酸カリウム (7.9 mg, 57 μ mol) を加えて、手順 B に従い 2 時間反応させた。収量 103 mg (90 %)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) , δ = 8.93, 8.84,

8.80 (8H,  $\beta$ -H) , 8.21, (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.89 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.78 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.76-7.79 (5H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) , 7.73-7.66 (14H, Ar) , 7.54 (14H, Ar) , 7.36 (6H, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>) , 7.21 (14H, Ar) , 7.11 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 6.65-6.72 (14H, Ar) , 6.52-6.57 (23H, Ar) , 6.36 (t, 8H, Ar) , 5.79 (m, 16H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) , 4.93-5.04 (90H, CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>; ArOCH<sub>2</sub>Ar') , 3.84-3.92 (74H, CO<sub>2</sub>Me; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 2.17 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) , 1.81 (m, 32H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)。

**Bn·P<sub>Zn</sub>**。ベンジルブロマイド (13  $\mu$ l, 0.11 mmol)、**P-OH** (21 mg, 26  $\mu$ mol)、18-クラウン-6 エーテル (5.3 mg, 20  $\mu$ mol) をアセトン (6 ml) に溶解させ、炭酸カリウム (15 mg, 0.11 mmol) を加えて、手順 B に従い 3 時間反応させた。収量 34 mg (62%)。精製はせずに、塩化メチレン (5 ml) の溶液とし、酢酸亜鉛のメタノール飽和溶液 (3 ml) を加え、室温で 15 時間攪拌した。通常の後処理後、塩化メチレン/ヘキサンの再沈殿操作を行い、**Bn·P<sub>Zn</sub>** (19 mg, 75%) を得た。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) ,  $\delta$  = 9.06, 8.94, 8.91 (8H,  $\beta$ -H) , 8.25, (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.93 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.85 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.77 (3H, 4-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) , 7.49 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) , 7.37-7.42 (9H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) , 7.18 (d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 5.17 (s, 2H, CH<sub>2</sub>)。

**G'<sub>1</sub>(Fc)<sub>2</sub>·P<sub>Zn</sub>**。 **G'<sub>1</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>·P** (18 mg, 10  $\mu$ mol) のテトラヒドロフラン溶液 (3.0 ml) に、0 °C で水素化リチウムアルミニウム (4.2 mg, 0.11 mmol) を加え、

室温で1時間反応させた<sup>14)</sup>。通常の後処理後、精製せずに塩化メチレン(3.0 ml)中でフェロセンカルボン酸(20 mg, 85  $\mu$  mol)、1-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩(17 mg, 87  $\mu$  mol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン(10 mg, 85  $\mu$  mol)を加え、10時間反応させた。通常の後処理を行い、GPCで精製し、 $G'_1(\text{Fc})_2\text{-P}$ を得た。更にクロロホルム溶液(2.0 ml)にして酢酸亜鉛のメタノール飽和溶液(0.5 ml)を加え、80  $^{\circ}\text{C}$ で1時間反応加熱し、通常の後処理を行って $G'_1(\text{Fc})_2\text{-P}_{\text{Zn}}$ (11 mg, 47%)を得た。<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 9.04, 8.93, 8.90$  (8H,  $\beta\text{-H}$ ), 8.24, (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.91 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.83 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.77 (t, 3H, 4- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ ), 7.36 (6H, 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ ), 7.14 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.11 (s, 2H, Ar), 7.01 (s, 4H, Ar), 6.73 (d, 2H, Ar), 6.58, (t, 1H, Ar), 6.55 (d, 4H, Ar), 6.37 (t, 2H, Ar), 5.80 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 5.19 (s, 4H,  $\text{ArCH}_2\text{OCO}$ ), 4.95-5.09 (18H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}'$ ), 4.78 (t, 4H, Fc), 4.36 (t, 4H, Fc), 4.10 (s, 10H, Fc), 3.90 (t, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.18 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )。  $G'_3\text{-(Fc)}_{14}\text{P}_{\text{Zn}}$ 。  $G'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}$  (54 mg, 10  $\mu$  mol) のテトラヒドロフラン溶液(3.0 ml)に、0  $^{\circ}\text{C}$ で水素化リチウムアルミニウム(21 mg, 0.11 mmol)を加え、室温で1時間反応させ、 $G'_3(\text{CH}_2\text{OH})_{14}\text{-P}$ を得た<sup>14)</sup>。通常の後処理後、精製せずに塩化メチレン(5.0 ml)中でフェロセンカルボン酸(78 mg, 0.34 mmol)、1-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩(66 mg, 0.34

mmol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン (42 mg, 0.34 mmol) を加え、22 時間反応させた。通常の後処理を行い、GPC で精製し、 $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}$  を得た。更にクロロホルム溶液 (2.0 ml) にして酢酸亜鉛のメタノール飽和溶液 (0.5 ml) を加え、80 °C で 1 時間反応加熱し、通常の後処理を行って  $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  (34 mg, 72 %) を得た。 $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta = 8.95, 8.91, 8.85$  (8H,  $\beta\text{-H}$ ), 8.11, (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.80 (d, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.71-7.77 (7H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ; 4- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.34 (6H, 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$ ) 6.97-7.14 (44H, Ar;  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6.37-6.70 (39H, Ar), 6.32 (t, 8H, Ar), 5.79 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 4.67-5.22 (150H,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$ ;  $\text{ArOCH}_2\text{Ar}$ ;  $\text{ArCH}_2\text{OCO}$ ), 4.67-4.79 (28H, Fc), 4.27-4.35 (28H, Fc), 4.02 (70H, Fc), 3.86 (32H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.17 (m, 32H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.82 (m, 32H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )。

物性測定。電気化学測定は ALS/CHI ボルタンメトリーアナライザー660 を使用した。塩化メチレンを溶媒、過塩素酸テトラブチルアンモニウムを支持電解質として 0.1 M の溶液を作り、各試料の濃度が 1 mM となるよう調整した。作用電極は炭素電極を用い、測定前に 5 分間の窒素バブリングを行い、掃引速度 0.1 V/s で測定した。フェロセンの溶液をあらかじめ測定しておき、これを基準電位とした。 $G'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  のみ電流値が小さいため、溶媒のみを測定してその差分を用いた。

紫外可視吸収・蛍光発光スペクトルは島津株式会社の UV-2500 PC

spectrometer と RF-5300PC spectrometer をそれぞれ用いた。溶媒は塩化メチレンを用い、試料濃度は  $2 \times 10^{-6}$  M で測定を行った。

## 参考文献

- 1 a) G. R. Newkome, E. He, and C. N. Moorefield, *Chem. Rev.*, **99**, 1689 (1999). b) 4 C. M. Casado, I. Cuadrado, M. Morán, B. Alonso, B. García, B. González, and J. Losada, *Coord. Chem. Rev.*, **185-186**, 53 (1999). c) V. Balzan, P. Ceron, A. Jurs, M. Venturi, S. Campagna, F. Puntorero, and S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.*, **219-221**, 545 (2001). d) E. Peris, *Chem. Rev.*, **248**, 279 (2004).
- 2 a) C. Larré, B. Donnadieu, A.-M. Caminade, and J.-P. Majoral, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **4**, 601 (1999) b) G. E. Oosterom, R. J. van Haaren, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer, and P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Comm.*, 1119 (1999). c) C. M. Cardona, T. D. McCarley, and A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, **65**, 1857 (2000). d) C. Chi, J. Wu, X. Wang, X. Zhao, J. Li, and F. Wang, *Macromolecules*, **34**, 3812 (2001). e) S. late, Y. Neto, J.-C. Blais, J. Ruitz, and D. Astruc, *Chem. Eur. J.*, **8**, 171 (2002). f) P. R. Ashto, V. Balzani, M. C.-León, B. Colonna, A. Credi, N. Jayaraman, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, and M. Venturi, *Chem. Eur. J.*, **8**, 673, (2002). g) D. L. Stone, D. K. Smith,

and T. McGrail, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 856 (2002). h) S. Campidelli, E. Vázquez, D. Milic, M. Prato, J. Barberá, D. M. Guldi, M. Marcaccio, D. Paolucci, F. Paolucci, and R. Deschenaux, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1266 (2004).

3 a) R. Deschenaux, E. Serrano, and A.-M. Levelut, *Chem. Comm.*, 1577 (1997). b) C. Valéro, J.-L. Fillaut, J. Ruitz, J. Guttard, J.-C. Blais, and D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2588 (1997). c) J. Alvarez, T. Ren, and A. E. Kaifer, *Organometallics*, **20**, 3543, (2001). d) C. Kim, E. Park, C. K. Song, and B. W. Koo, *Synthetic Metals*, **123**, 493 (2001). e) C.-O. Turrin, J. Chiffre, D. de Montauzon, G. Balavoine, E. Manoury, A.-M. Caminade, and J.-P. Majoral, *Organometallics*, **21**, 1891, (2002). f) S.-K. Oh, L. A. Baker, and R. M. Crooks, *Langmuir*, **18**, 6981 (2002). g) I. Angurell, G. Muller, M. Rocamora, O. Rossell, and M. Seco, *Dalton Trans.*, 1194 (2003). h) S. Sengupta, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 7281 (2003). i) M.-C. Daniel, J. Rutz, S. Nlate, J.-C. Blais, and D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2617 (2003).

4 a) B. Dardel, R. Deschenaux, M. Even, and E. Serrao, *Macromolecules*, **32**, 5193 (1999). b) C.-O. Turrin, J. Chiffre, D. de Montauzon, J.-C. Daran, A.-M. Caminade, E. Manoury, G. Balavoine, and J.-P. Majoral, *Macromolecules*, **33**, 7328 (2000).

5 a) S. Nlate, J. Rutz, V. Sartor, R. Navarro, J.-C. Blais, and D. Astruc,

*Chem. Eur. J.*, **6**, 2544 (2000). b) J. Rutz, C. Pradet, F. Varret, and D. Astruc, *Chem. Comm.*, 1108 (2002).

6 a) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Hessek, and R. Jagessar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1187 (1995) b) P. D. Beer, M. G. B. Drew, D. Hessek, and R. Jagessar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 881 (1997).

7 a) K. M. Kadish, G. B. Maiya, and Q. Y. Xu, *Inorg. Chem.*, **28**, 2518, (1989).  
b) G. B. Maiya, J.-M. Barbe, and K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **28**, 2524, (1989).

8 R. Giasson, E. J. Lee, X. Zhao, and M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **97**, 2596 (1993).

9 a) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5773 (2001). b) H. Imahori, *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 1425 (2004).

10 a) P. Tecilla, R. P. Dixon, G. Slobodkin, D. S. Alavi, D. H. Waldeck, and A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9408 (1990). b) K. Uosaki, T. Kondo, X.-Q. Zhang, and M. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8367 (1997). c) N. B. Thornton, H. Wojtowicz, T. Netzel, and D. W. Dixon, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2101 (1998). d) A. K. Burrell, W. M. Campbell, D. L. Officer, S. M. Scott, K. C. Gordon, and M. R. McDonald, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3349 (1999). e)



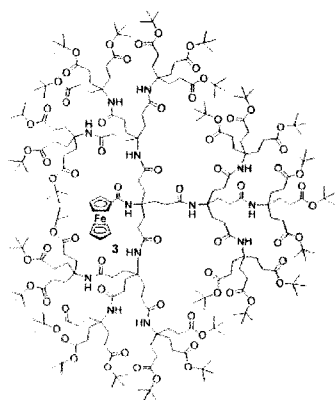
- K.-L. Cheng, H.-W. Li, D. K. P Ng, *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1593 (2004). f)
- L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, and D. F. Bocian, *J. Org. Chem.*, **69**, 1461 (2004).
- 11 F. Vöglte, and M. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 884 (1999).
- 12 K. Fang, M. Hashimoto, S. Jockusch, N. J. Turro, and K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8543 (1998).
- 13 E. J. Corey, C. U. Kim, and M. Takeda, *Tetrahedron Lett.*, **13**, 4339 (1972).
- 14 M. E. Piotti, F. Rivera, R. Bond, C. J. Hawker, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9471 (1999).
- 15 a) Y. Tomoyose, D.-L. Jiang, R.-H. Jin, T. Aida, T. Yamashita, K. Horie, E. Yashima, and Y. Okamoto, *Macromolecules*, **29**, 5236 (1996). b) M. S. Matos, J. Hofkens, W. Verheijen, F. C. De Schryver, S. Hecht, K. W. Pollak, J. M. J. Fréchet, B. Forier, and W. Dehaen, *Macromolecules*, **33**, 2967 (2000).
- 16 G. R. Newkome and X. Lin, *Macromolecules*, **24**, 1443 (1991).
- 17 C. S. Rajesh, G. J. Capitosti, S. J. Cramer, and D. A. Modarelli, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10175 (2001).
- 18 J. S. Lindsey and R. W. Wagner, *J. Org. Chem.*, **54**, 828 (1989).
- 19 B. E. Huff, T. M. Koeng, D. Mitchell, and A. Staszak, *Org. Synth.*, **75**, 53

(1998).

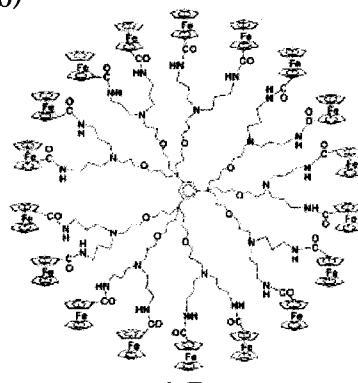
20 P. A. Grieco, M. Nishizawa, T. Oguri, S. D. Burke, and N. Marinovic, *J.*

*Am. Chem. Soc.*, **99**, 5773 (1977).

(a)



(b)



(c)

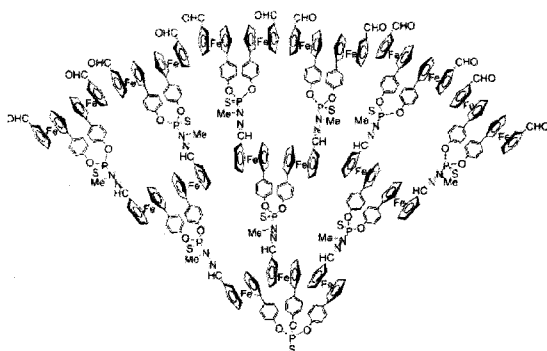


図1 フェロセニル基を有するデンドリマー (a) 核部位<sup>2g)</sup> (b) 末端部位<sup>3b)</sup> (c) 骨格の一部<sup>4b)</sup>にそれぞれフェロセニル基を有する。

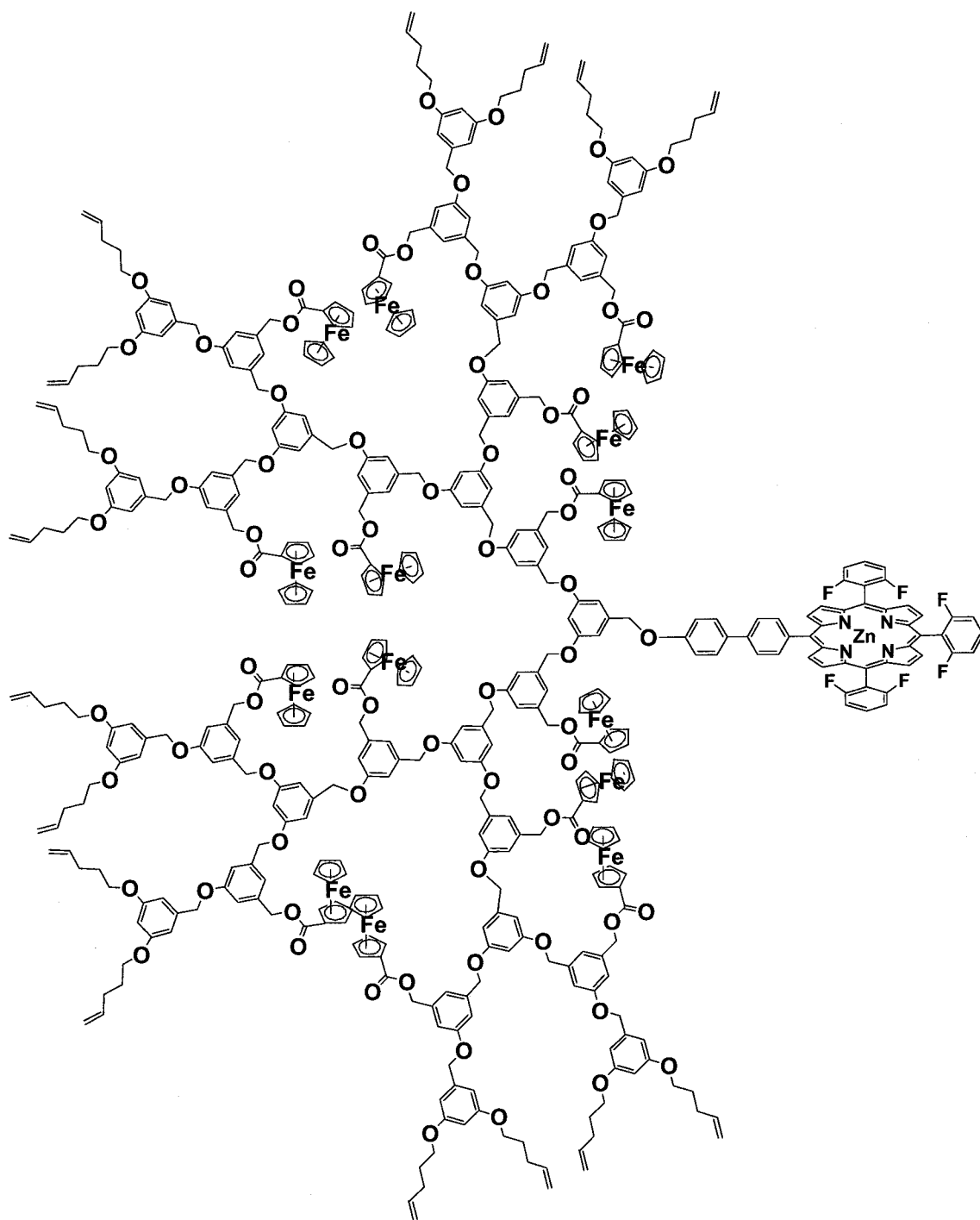
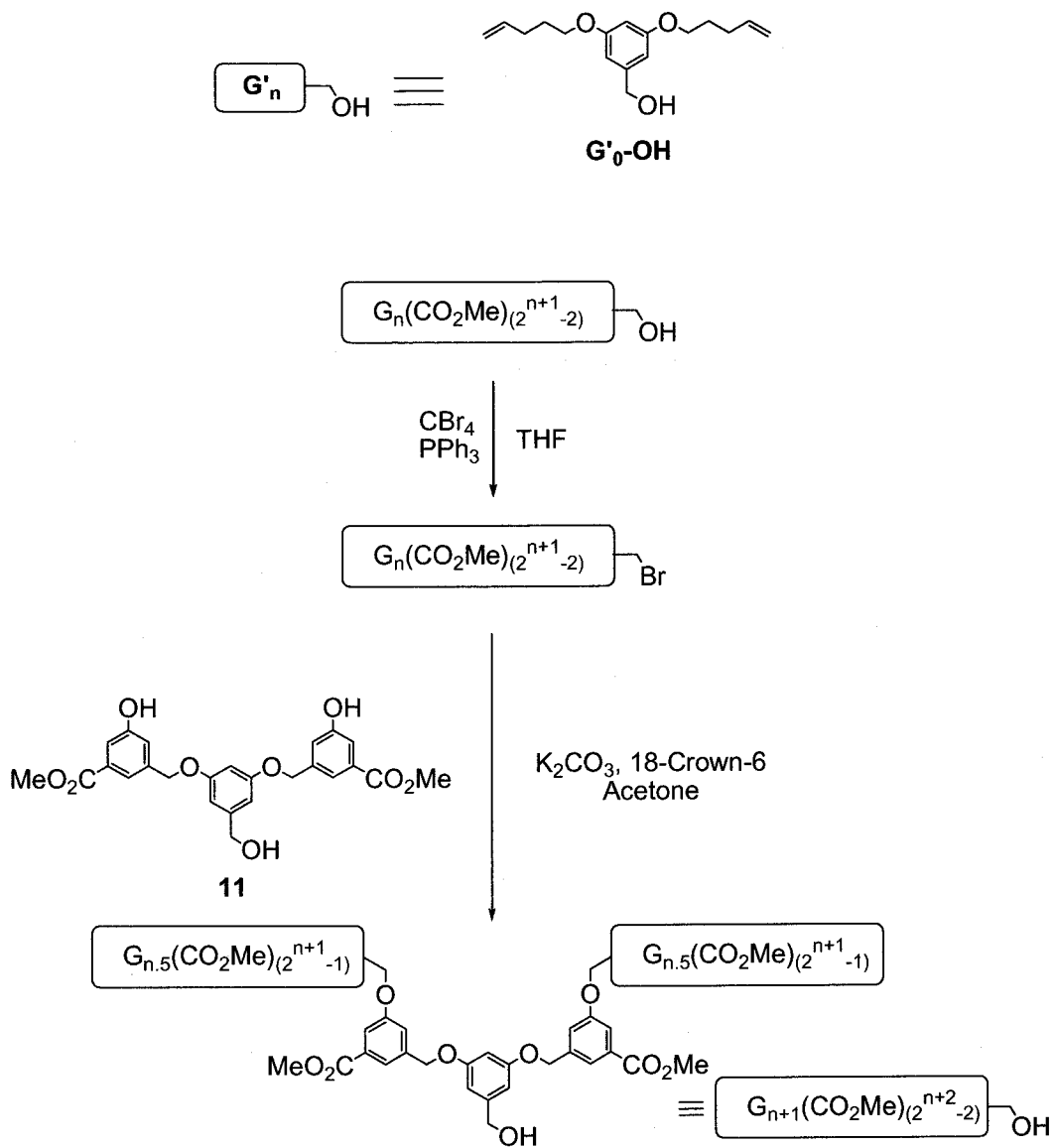
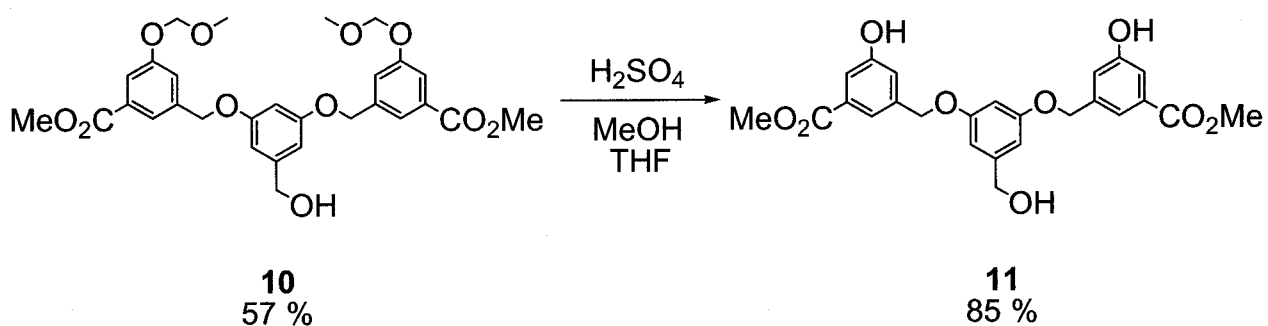
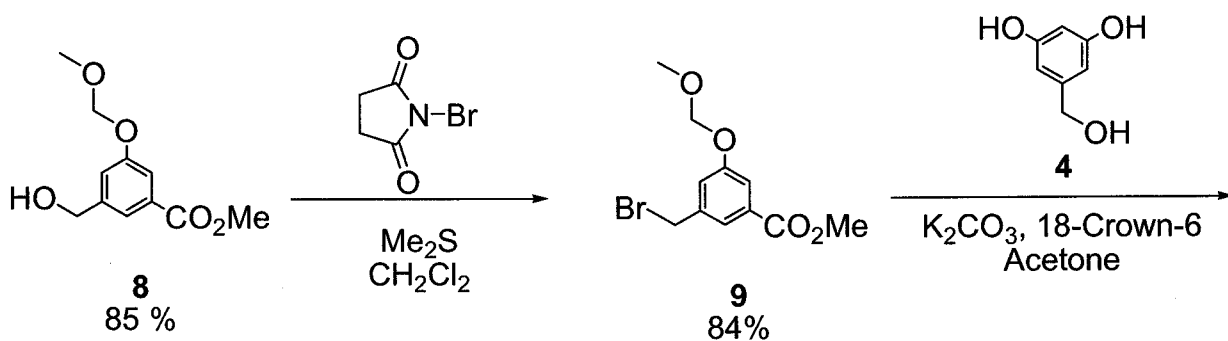
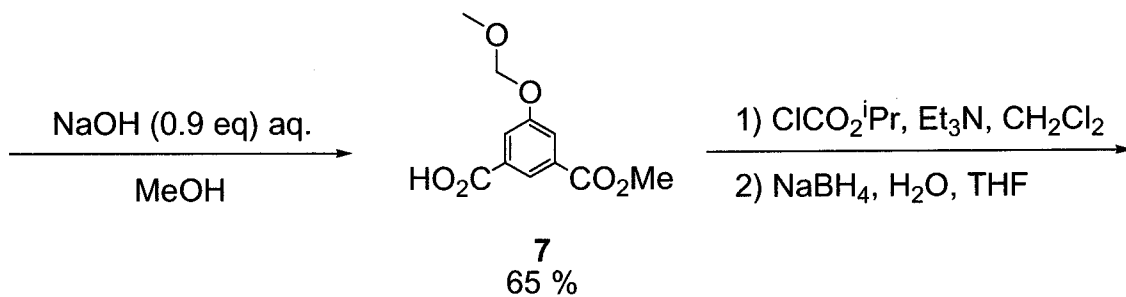
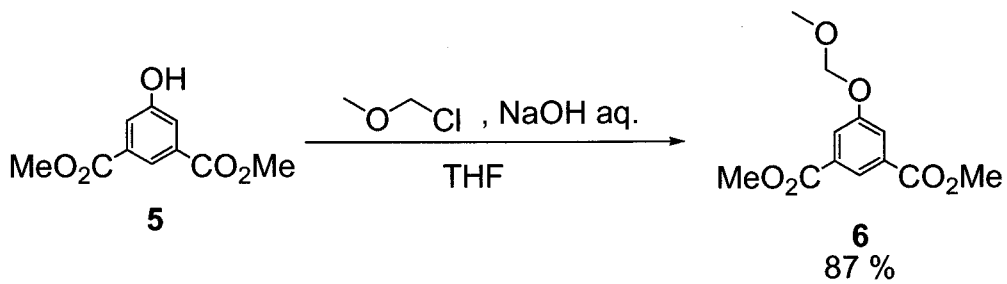


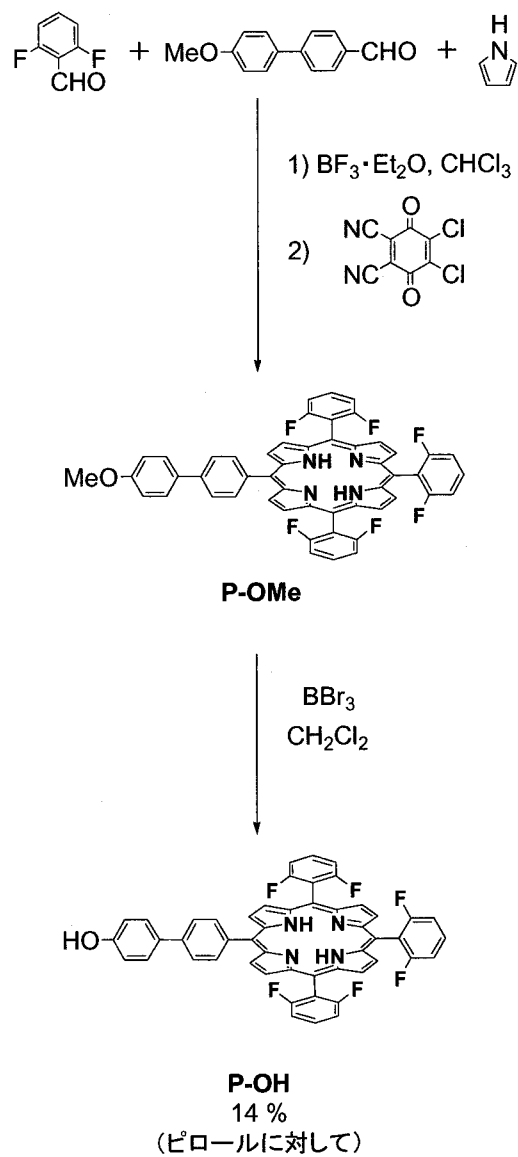
図 2 フェロセニル基を有する第3世代 dendリマー-ポルフィリン結合化合物  $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{P}_{\text{Zn}}$



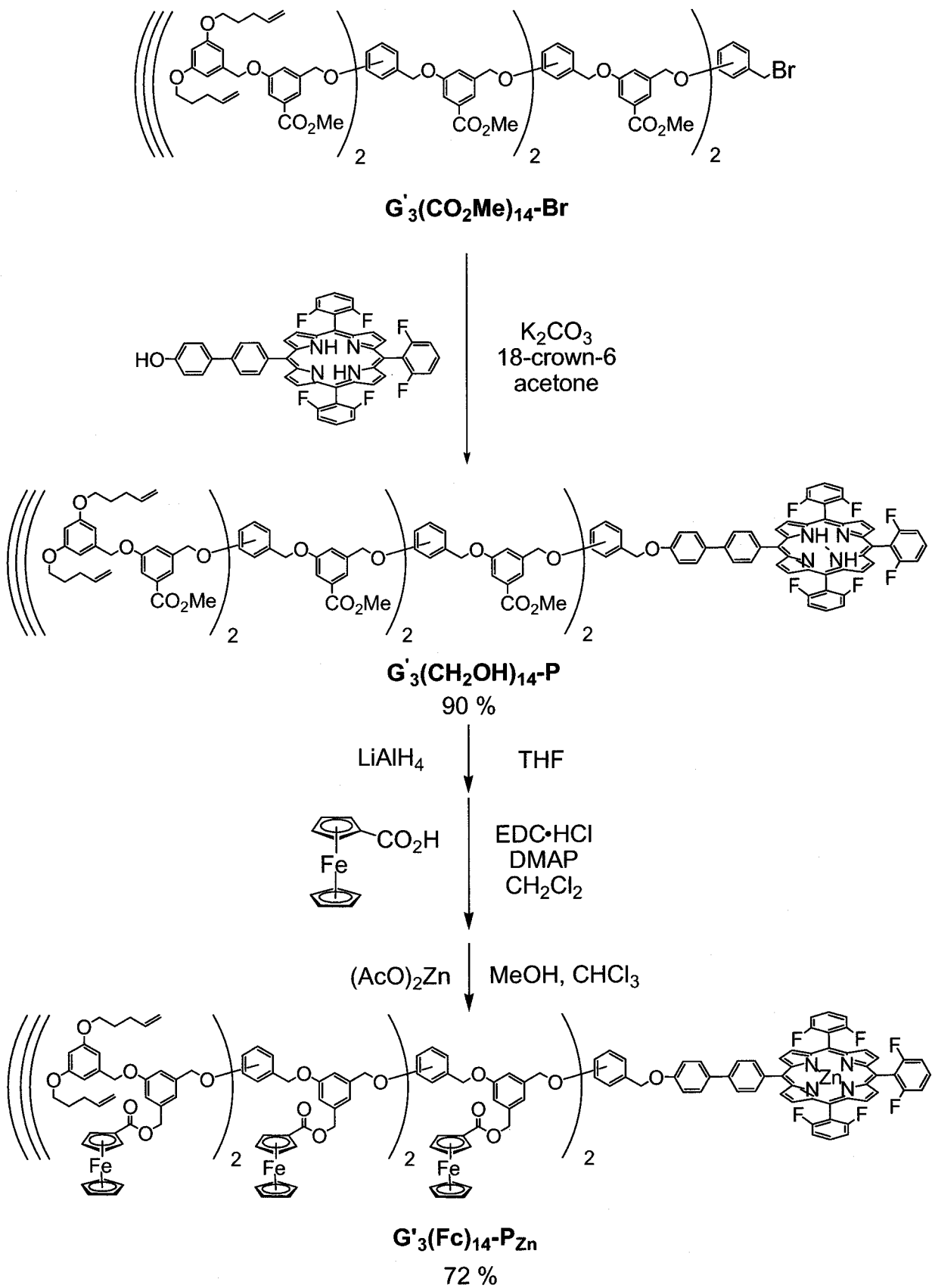
スキーム 1  $G'_0$ -OH $\sim G'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}$ -Br の合成



スキーム 2 骨格基本単位11の合成

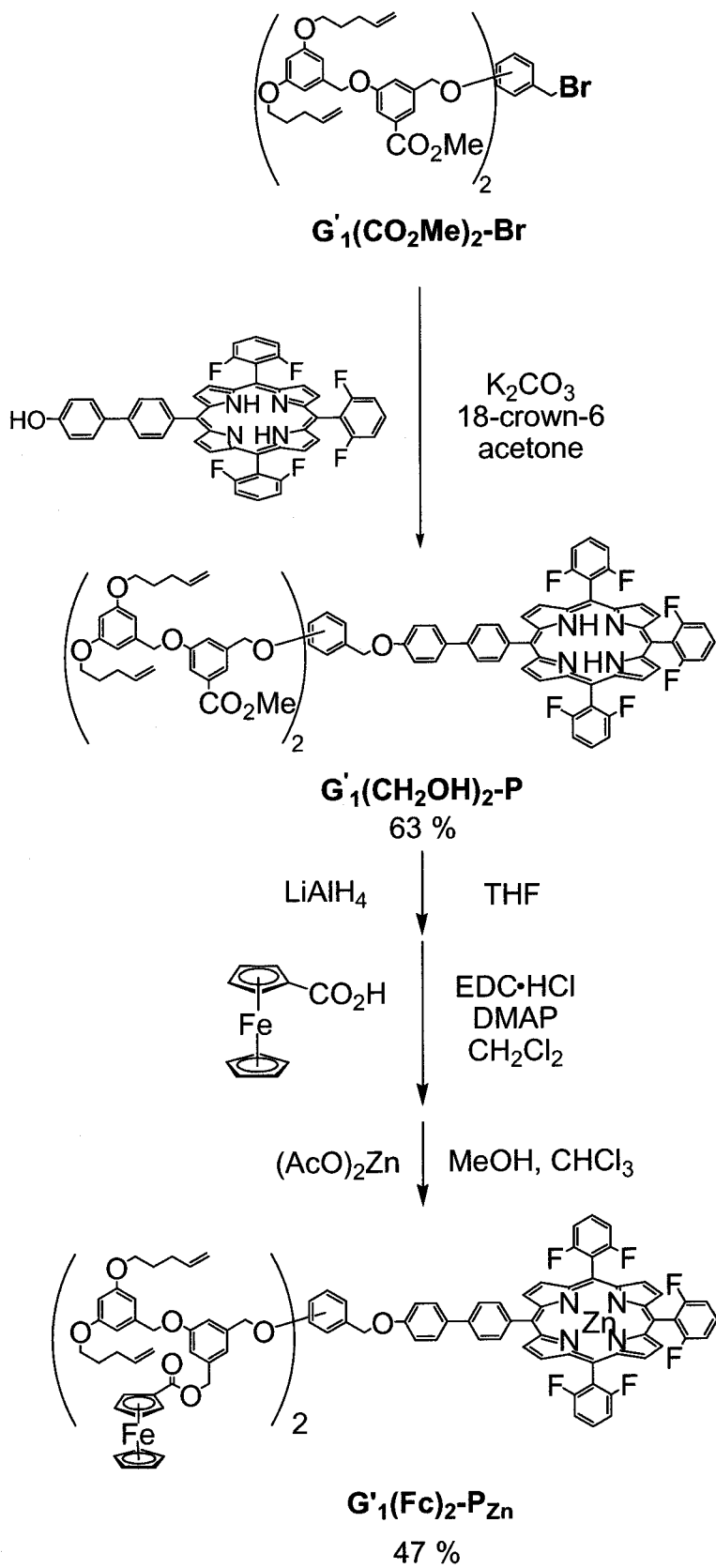


スキーム 3 フェノール性水酸基を有するポルフィリンの合成



スキーム 5 G'<sub>3</sub>(Fc)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>の合成





スキーム 4 G'<sub>1</sub>(Fc)<sub>2</sub>-P<sub>Zn</sub>の合成

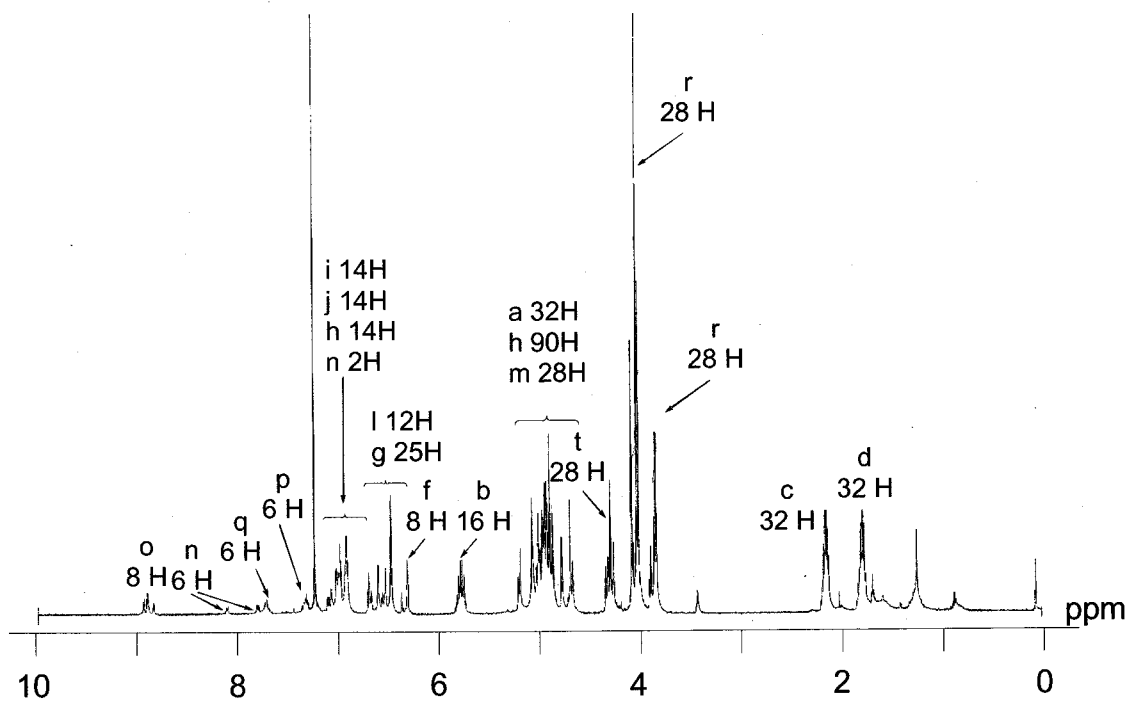
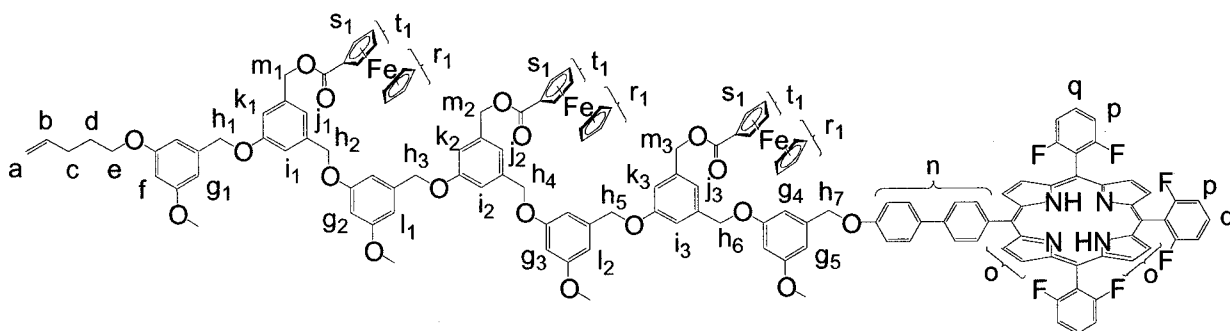


図 3 重クロロホルム中の  $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  の  $^1\text{H}$  NMR

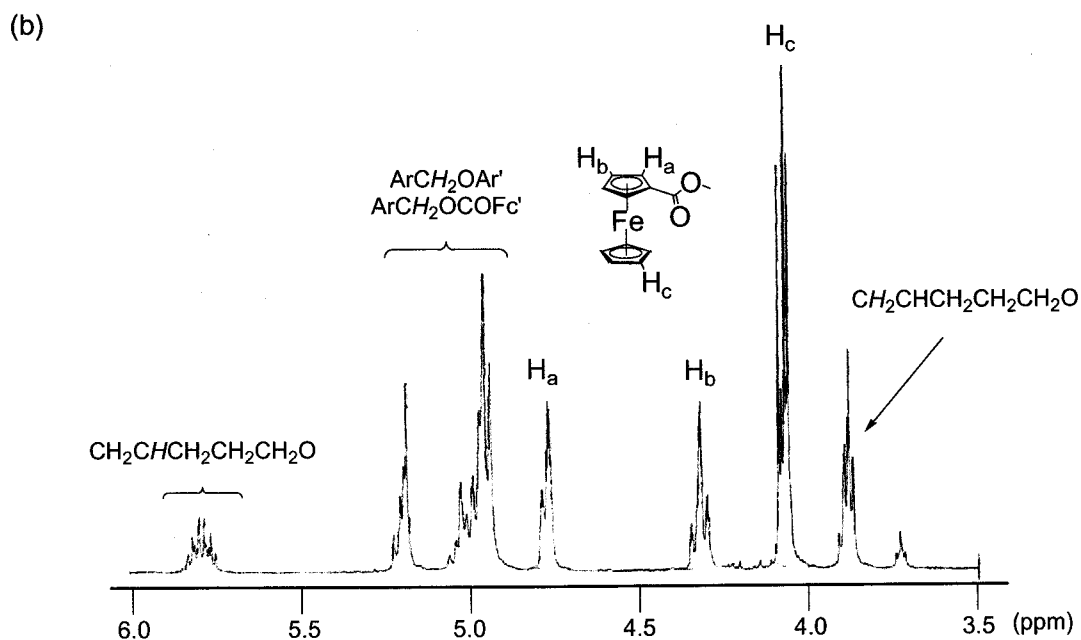
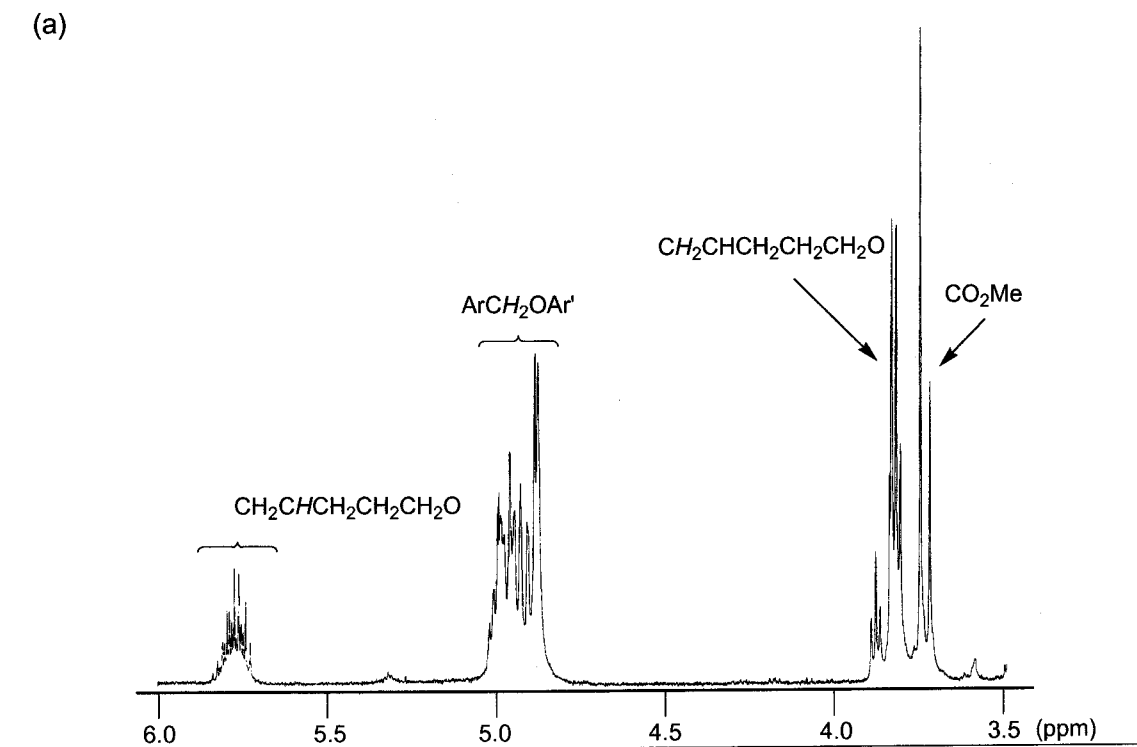


図 4  $G'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}$  及び  $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}$  の  $^1\text{H}$  NMR の変化 (a)  $G'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}$  (b)  $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}$   $G'_3\text{-P}$  で見られたメチルエステル基のピークは  $G'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}$  では消失している。代わりに、ベンジル位メチレン基とフェロセニル基由来のピークが出現する。

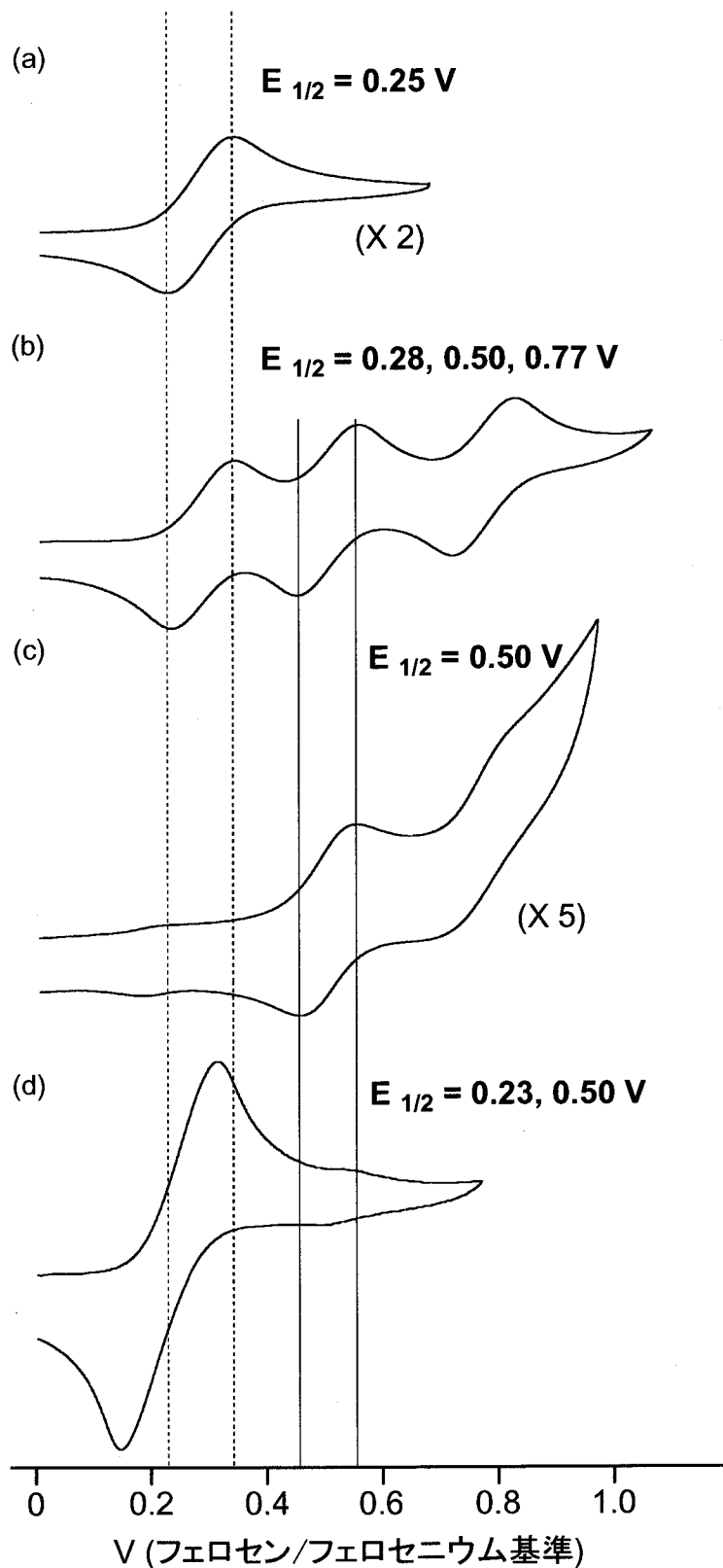


図 5 塩化メチレン中のサイクリックボルタンメトリー (a) フェロセンカルボン酸ベンジル (b)  $\text{Fc-P}_{\text{Zn}}$  (c)  $\text{G}'_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  (d)  $\text{G}'_3(\text{Fc})_{14}\text{-P}_{\text{Zn}}$  (作用電極:炭素電極、支持電解質:過塩素酸テトラブチルアンモニウム 0.1 M、試料濃度:1.0 mM、掃引速度 0.1 V/s、電位:フェロセン/フェロセニウム基準) 縦の点線は(a)のフェロセニル基のピーク電位、実線は(b)のポルフィリンの第一酸化ピーク電位に合わせている。



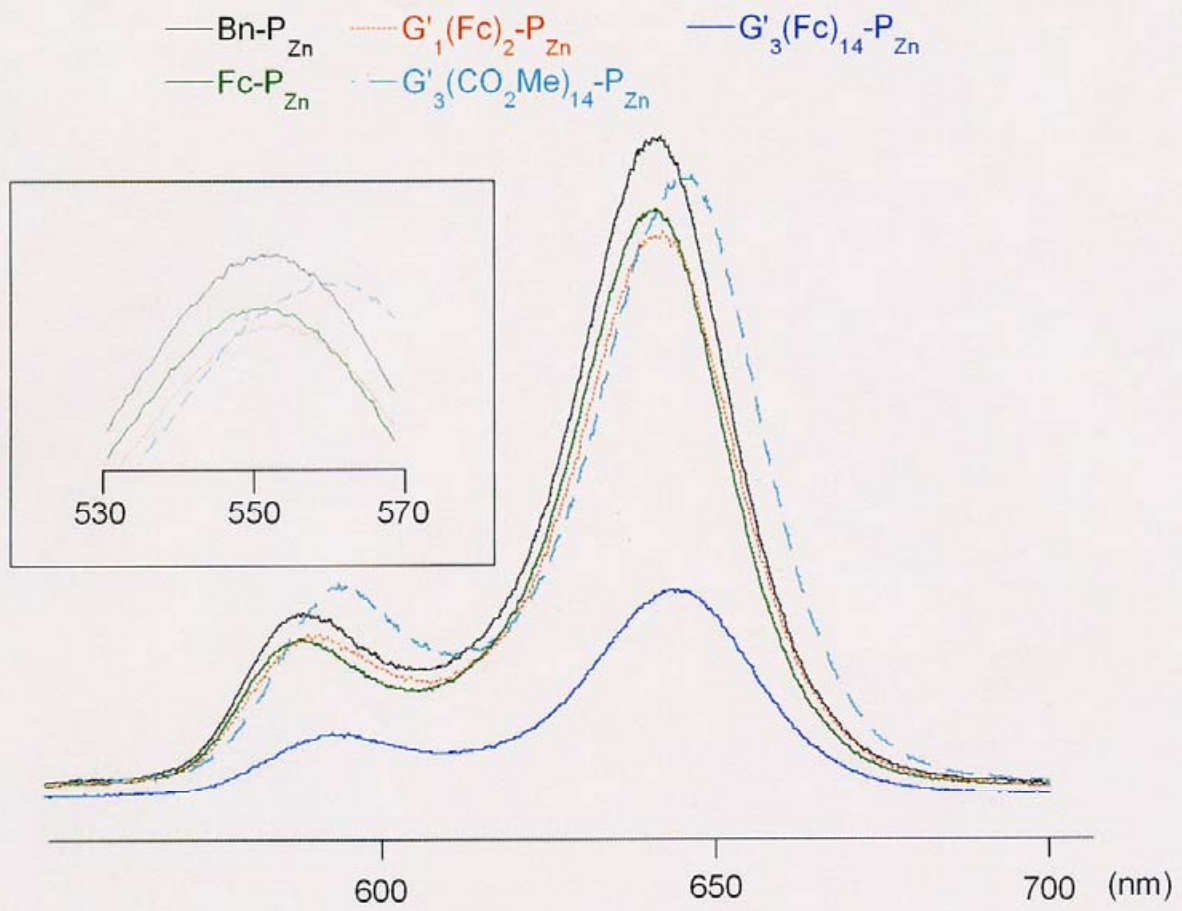


図 7 塩化メチレン中の蛍光発光スペクトル (励起波長: 545 nm、試料濃度:  $2 \times 10^{-6}$  M)  
 四角内はポルフィリンQバンドの吸収波長付近の拡大図

— 第1世代 — 第2世代 — 第3世代

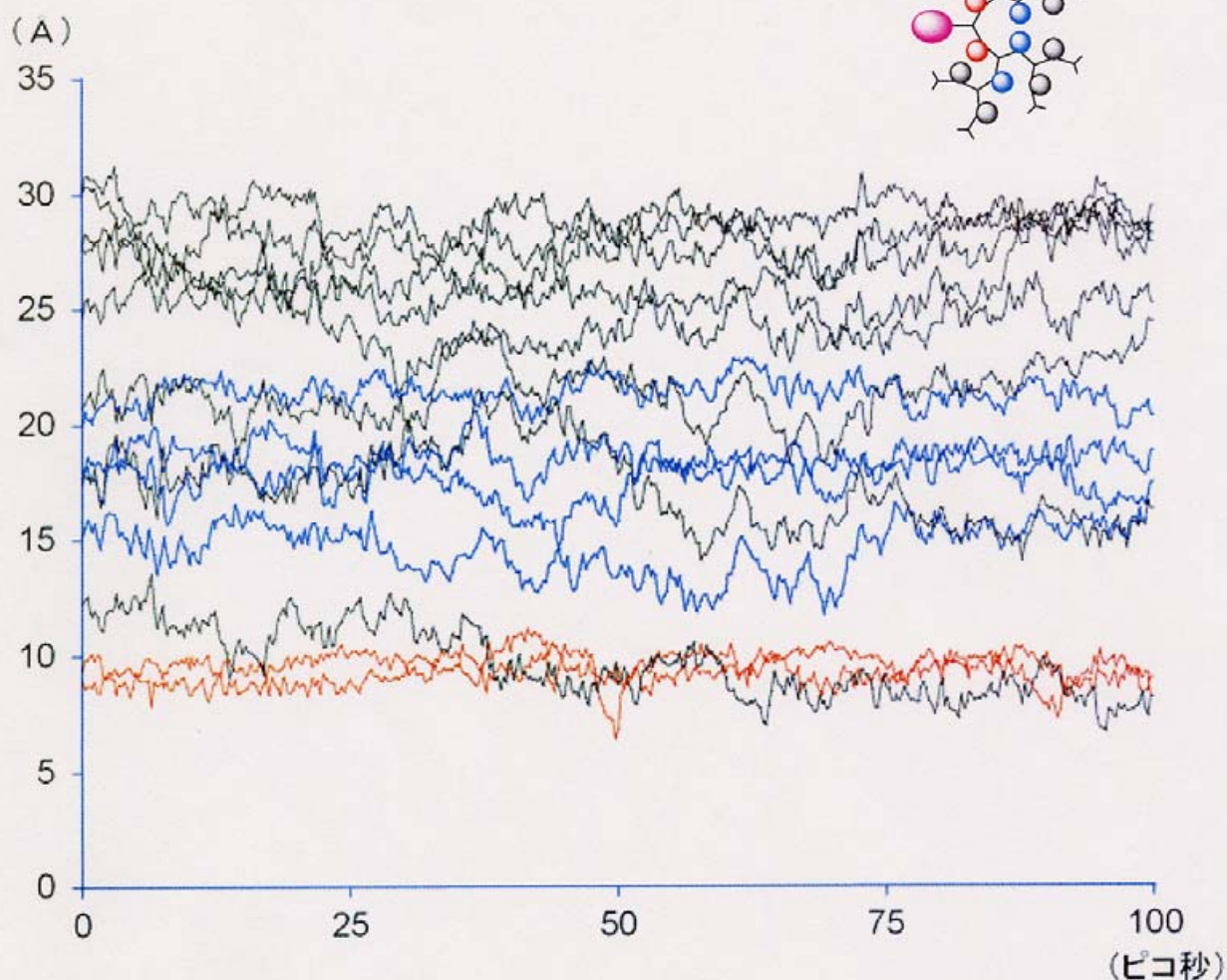
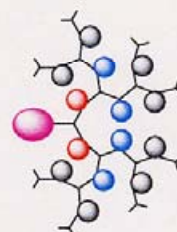


図 8  $G_3(\text{CO}_2\text{Me})_{14}\text{-OH}$ の核部位のベンジル位メチレン基の炭素原子と、各世代のメチルエステル基カルボニル炭素との距離の推移(第1部の分子動力学計算より)。第3世代のメチルエステル基でも第1世代と同じ程度の距離まで近付くことが可能である。

## 第3部

キノンドリマー-ポルフィリン結合化合物



### 3-1 序

末端にキノンを有するデンドリマーとポルフィリンを結合した化合物は、新しいタイプの光合成モデル化合物として、2001年以降いくつか報告<sup>1)</sup>されている。これらの化合物は光合成反応中心<sup>2)</sup>のキノンプールの機能モデルとして興味深いものである。しかしながら、末端にキノン、核にポルフィリンを導入した場合、全てのキノンが等価になるという利点はあるものの、世代数が大きくなるにつれて、キノンとポルフィリンの相互作用が小さくなるという問題を抱えている。

そこで第1部で開発した内部官能基を持つデンドロンを用いて、キノンデンドリマー-ポルフィリン結合化合物を合成することを計画した。図1に今回合成した  $G'_3(Q)_{14}\cdot P$  を示す。第2部のフェロセニル基を有するデンドリマーと同様に、デンドリマー内部にキノン官能基が存在することで、核部位のポルフィリンとの相互作用がより強くなることが期待される。この第3部では、キノンデンドリマー結合ポルフィリンの合成と基本的な電気化学・光化学について報告する。

### 3-2 結果と考察

#### 3-2-1 合成

デンドリマーが結合したポルフィリンの合成は第二部に準じて行った。ただ

しポルフィリンは 2,6-ジフルオロフェニル基から 3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル基を持つものに変えた。デンドリマーに結合させるキノンカルボン酸はスキーム 1 に従って合成した。デンドリマー結合ポルフィリンとキノンを第 2 部と同様の方法で結合させ、 $G'_3(Q)_{14}\cdot P$  を合成した。キノンが結合していることは  $^1H$  NMR で確認した。

### 3-2-2 同定

$G'_3(Q)_{14}\cdot P$  及び  $G'_3(Q)_{14}\cdot P_{Zn}$  の塩化メチレン中の電気化学的挙動をサイクリックボルタンメトリーと (CV) とディファレンシャルパルスボルタンメトリー (DPV) を用いて測定した (図 2)。キノンが全て -1.18 V で一度に還元されることが分かる。ポルフィリンの第 1 酸化波はフリーベース体については 0.39 V、亜鉛錯体については 0.21 V に観測され、デンドリマーの結合していないポルフィリンとそれぞれ同じ電位であった。

また CV、DPV のいずれについてもポルフィリンの酸化電流に比べてキノンの還元電流は 10 倍以上大きく、キノンが 14 個結合していることと一致している。

### 3-2-3 光化学

塩化メチレン中での  $G'_3(Q)_{14}\cdot P$  と  $G'_3(Q)_{14}\cdot P_{Zn}$  の紫外可視吸収スペクトル (図 3a) 及び定常状態の蛍光発光スペクトル (図 3b) を示す。キノンを持たないデンドリマーポルフィリンを参照化合物とした。吸収スペクトルではフリーベース体、亜鉛錯体とも違いが見られないが、発光スペクトルでは、キノンを有す

る dendrimer-porphyrin のフリーベース体で 15%、亜鉛錯体で 10% まで消光された。ポルフィリンキノン結合化合物の電子移動での消光は良く知られており、これらの化合物でも電子移動によって消光されていると考えられる。次に、 $G_3(Q)_{14}\cdot P$  のキノンをヒドロキノンに還元することを試みた。水/クロロホルム二層系で亜ジチオン酸ナトリウムと反応させると、キノンの一部がヒドロキノンに還元された。 $^1H$  NMR の変化を図 4a に示す。キノン環の隣のメチレン基のピークシフトによって、反応の進行を確認できた。反応がこれ以上進まなくなったところで、蛍光スペクトルを測定する (図 4b) と、参照化合物に対して 63% まで蛍光が回復し、化学還元によって電子移動消光が抑制されたことが分かる。

また、キノンを光反応で還元することも試みた。キノンとフェニルトリメチルシリルスルフィドを含む溶液を光照射すると、ヒドロキノンのビストリメチルシリルエーテルとジフェニルスルフィドが定量的に生成する<sup>9)</sup>。この反応を利用して、キノンの光化学的還元を行った (スキーム 2)。500 nm 以上の光を 3 時間照射すると、キノンは完全に還元体に変換された (図 5)。この反応の時間変化を図 5 に示す。3.7~3.8 ppm 付近にキノン環の隣のメチレン基のシグナルが複数観測され、立体環境の異なるキノン環の存在を示している。光反応の進行につれて、いずれのシグナルも同じように減少しており、全てのキノンが同じように反応していることを示唆している。この反応はキノンに対するポルフィリンからの光励起電子移動を経由して起こるものであり、その反応がデン

ドリマーの世代に関わらず全てのキノンについて同じように進行することは、きわめて興味深い。キノン間の電子交換などが関与している可能性が示唆される。

### 3-3 結論

第1部で開発したデンドロン骨格を利用して、キノンデンドリマー結合ポルフィリンを合成した。電気化学の結果から、全てのキノンは同じ電位で還元を受けることが分かった。ポルフィリンの蛍光はキノンによって強く消光を受けるが、化学還元によって蛍光が部分的に回復することが分かった。また、光化学還元においては、全てのキノンが同じように還元されることが示唆された。このような化合物は、キノンプールの機能を人工分子で実現するための基本骨格として興味深いものである。

### 3-4 実験の項

4-(3,4,6-トリメチル-2,5-ジメトキシベンジル)-安息香酸メチル **13**。2,3,6-トリメチル-1,4-ジメトキシベンゼン **12** (2.16 g, 12 mol)、4-ブロモメチル安息香酸メチル (2.75 g, 12 mmol)、四塩化スズ (3.15 ml, 36 mmol) をクロロホルム (30 ml) 中 90 °C で加熱攪拌した。54 時間後、通常の後処理を行って中圧カラムクロマトグラフィー (ヘキサン/塩化メチレン) で精製した。収量 3.43 g (87%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) ,  $\delta$  = 7.88 (d, 2H, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) , 7.14 (d, 2H,

3,5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.09 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me), 3.62 (s, 3H, OMe), 3.52 (s, 3H, OMe), 2.20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-((3,6-ジオキソ-2,4,5-トリメチル-1,4-シクロヘキサジエニル)メチル)安息香酸メチル 14. 13 (1.71 g, 5.21 mmol) のアセトニトリル (60 ml) 溶液に硝酸アンモニウムセリウム (5.70 g, 10.4 mmol) の水 (30 ml) 溶液を滴下した。18 時間室温で反応させ、通常の後処理を行い、中圧カラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル) で精製した。収量 1.15 g (74%)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  = 7.91 (d, 2H, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.21 (d, 2H, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.89 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

4-((3,6-ジオキソ-2,4,5-トリメチル-1,4-シクロヘキサジエニル)メチル)安息香酸 15. 14 (0.575 g, 1.93 mmol) に水 (5 ml) とトリフルオロ酢酸 (10 ml) を加え、100 °C で加熱攪拌させた。48 時間後、通常の後処理を行い、酢酸エチル/ヘキサンで再沈殿操作を行った。収量 0.451 g (82%)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>),  $\delta$  = 7.90 (d, 2H, 2,6-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.34 (d, 2H, 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.96 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.01 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

G'<sub>3</sub>(Q)<sub>14</sub>-P<sub>Zn</sub>. 第 2 部で合成された G'<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>OH)<sub>14</sub>-P (13 mg, 2.2  $\mu$  mol)、15 (38 mg, 133  $\mu$  mol)、1-(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩 (26 mg, 133  $\mu$  mol)、4-(ジメチルアミノ)ピリジン (16 mg, 133  $\mu$  mol) を塩化メチレン (5.0 ml) 中室温で反応させた。通常の後処理後、分取ゲル濾過カラムクロマトグラフィーで精製し、G'<sub>3</sub>(Q)<sub>14</sub>-P を得た。収量 8.9 mg (42%)。

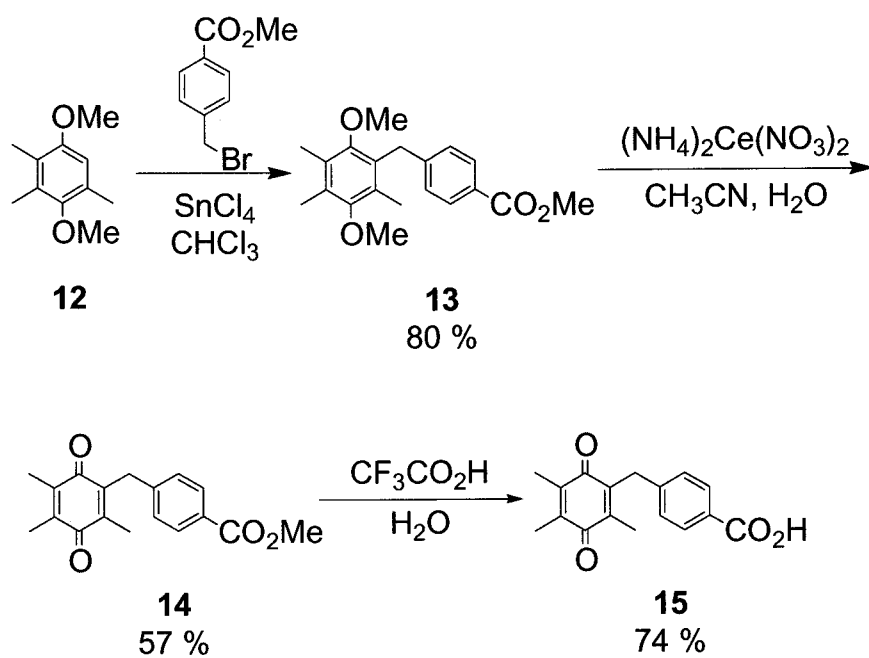
更に酢酸亜鉛を用いて  $G'_3(Q)_{14}\cdot P_{Zn}$  を合成した。 $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ),  $\delta = 8.94$  (8H,  $\beta$ -H), 6.32 (t, 8H, Ar), 5.76 (m, 16H,  $CH_2CHCH_2$ ) 3.67-3.77 (28H,  $ArCH_2OQ$ )。

化学還元。  $G'_3(Q)_{14}\cdot P$  (3 mg,  $0.3 \mu mol$ ) の重クロロホルム (0.50 ml) に亜ジチオン酸ナトリウム (50 mg,  $240 \mu mol$ ) の重水 (0.2 ml) 溶液を加え、15 分間攪拌し、 $^1H$  NMR と発光スペクトルを測定した。

光化学還元。  $G'_3(Q)_{14}\cdot P$  (5 mg,  $0.5 \mu mol$ )、フェニルトリメチルシリルスルフィド ( $10 \mu l$ ,  $50 \mu mol$ ) を重クロロホルム (0.60 ml) の溶液とし、10 分間アルゴン気流を吹き込んだ。

#### 参考文献

- 1 a) C. S. Rajesh, G. J. Capitosti, S. J. Cramer, and D. A. Modarelli, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10175 (2001). b) G. J. Capitosti, C. D. Guerrero, D. E. Binkley, Jr., C. S. Rajesh, and D. A. Modarelli, *J. Org. Chem.*, **68**, 247 (2003). c) C. Kim, H. Kim, and K. Park, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2155 (2004).
- 2 P. Mathis, *Photosynthesis: from Light to Biosphere*, Vol. I, Chap. 2 and Vol. II, Chap. 4, Kluwer Academic Publishers (1995).
- 3 unpublished data, H. Ito, T. Hino, and T. Nagata.



スキーム 1 カルボキシル基を有するキノン15の合成

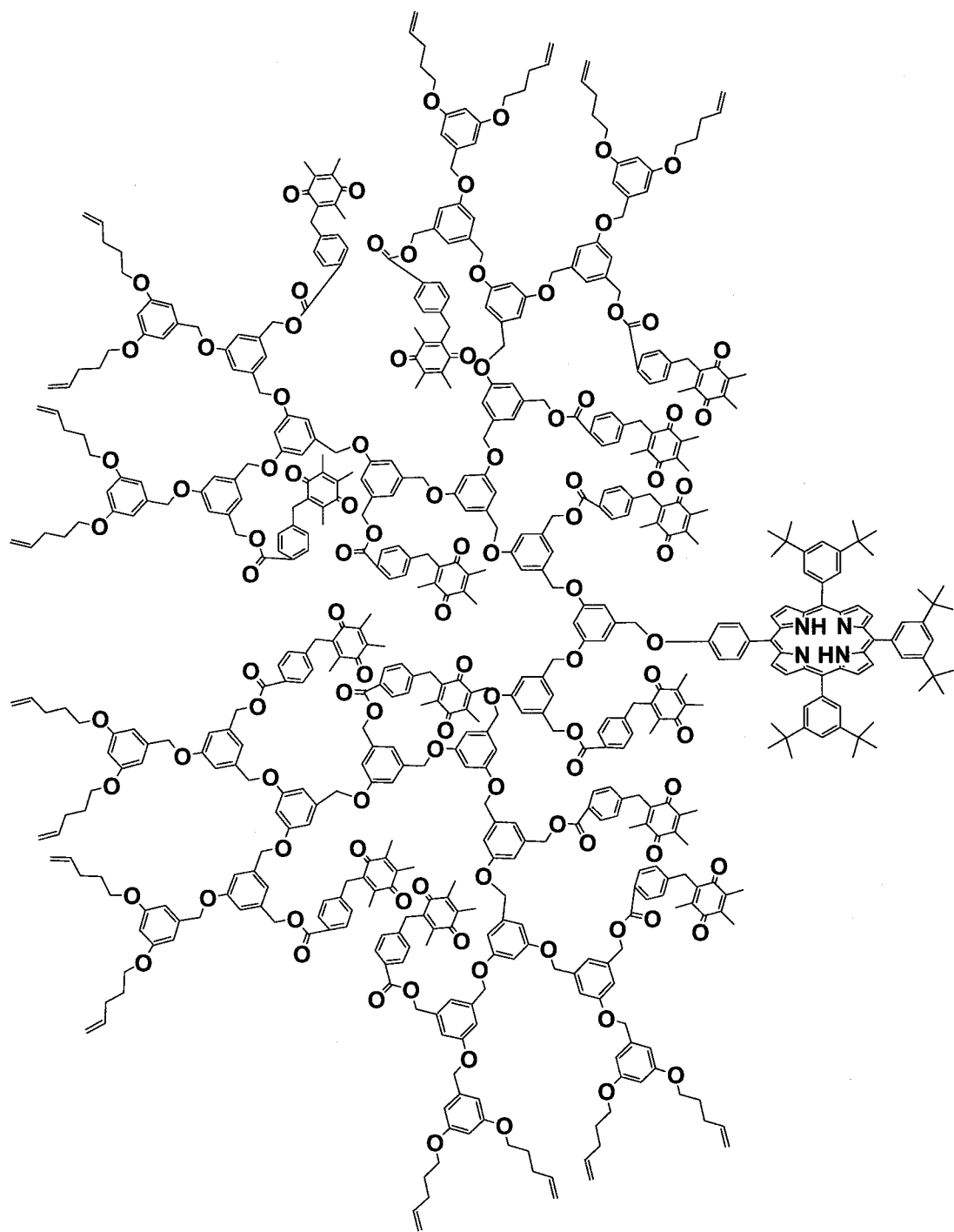


図 1 キノンを有する第3世代デンドリマー-ポルフィリン結合化合物  $G'_3(Q)_{14}P$



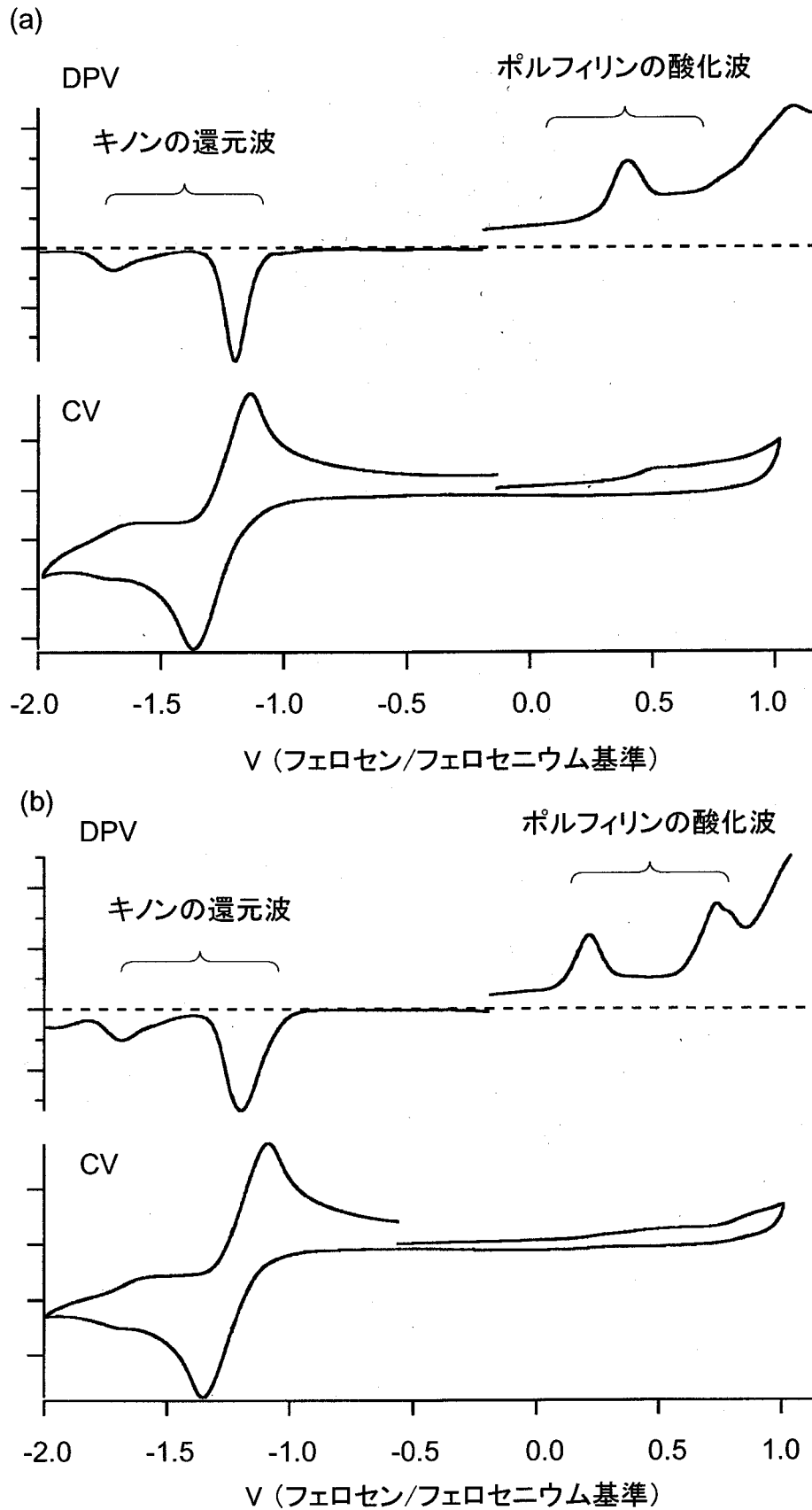


図 2 塩化メチレン中のサイクリックボルタンメトリー(CV)とディファレンシャルパルスメトリー(DPV)  
 (a)  $G'_3(Q)_{14}P$  (b)  $G'_3(Q)_{14}P_{Zn}$  (作用電極:炭素電極、支持電解質:過塩素酸テトラブチルアンモニウム  
 0.1 M、試料濃度:1.0 mM、掃引速度 0.1 V/s、電位:フェロセン/フェロセニウム基準)

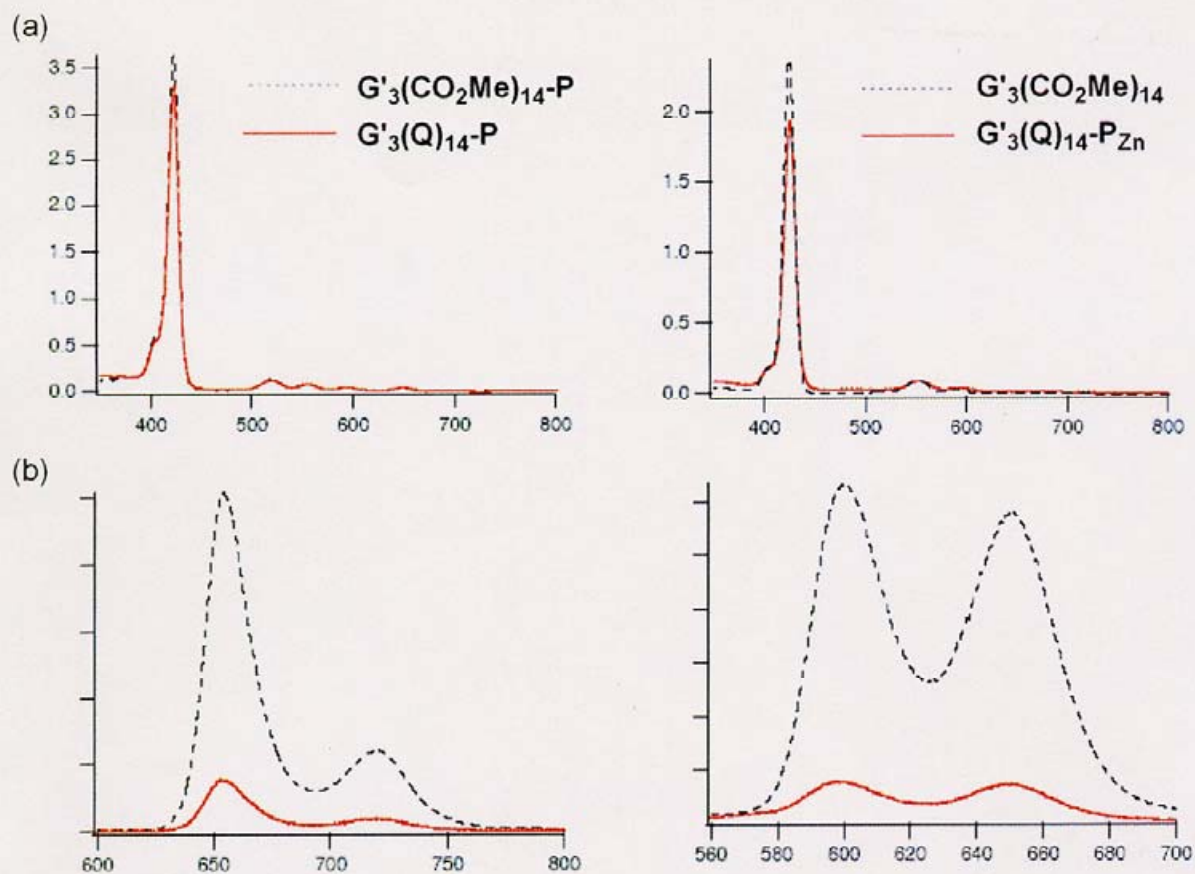


図 3  $G'_3(Q)_{14}P$ (左)及び $G'_3(Q)_{14}P_{Zn}$ (右)の塩化メチレン中の(a) 紫外可視吸収スペクトル  
(b) 蛍光発光スペクトル (励起波長 552 nm)

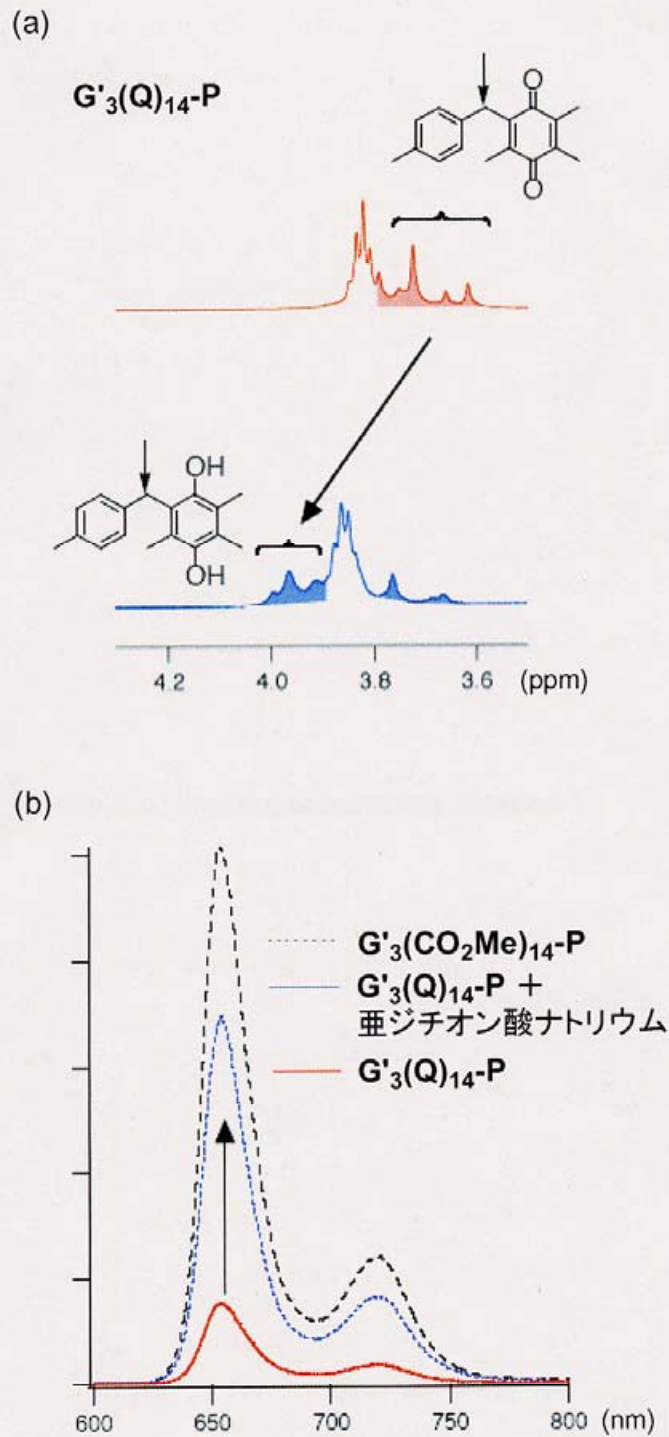
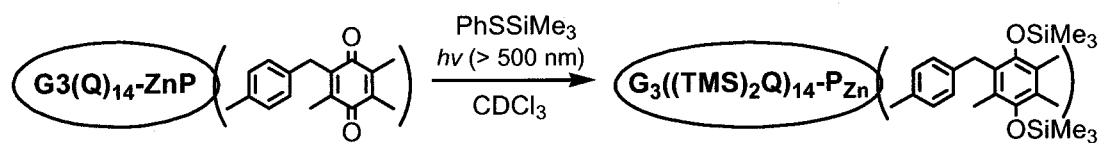
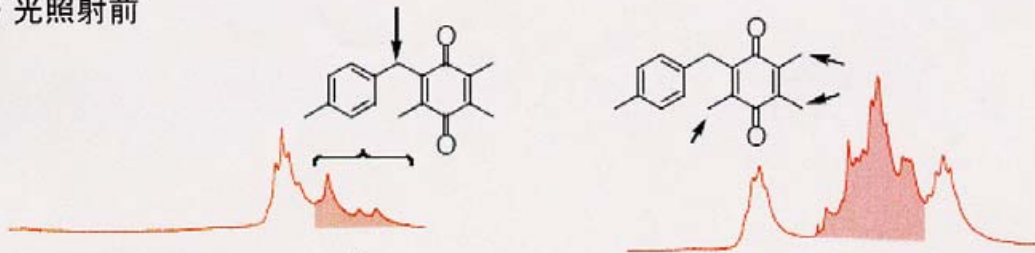


図 4  $G'_3(\text{Q})_{14}\text{-P}$ の亜ジチオン酸による化学的還元。(a) 反応前(赤)と15分後のベンジル位メチレン基の $^1\text{H}$  NMRの変化(重クロロホルム/重水 = 5/2) (b) 反応前(赤実線)と15分後(青点線)の蛍光発光スペクトルの変化。黒破線は参照化合物 $G'_3\text{-P}$ の発光スペクトル(励起波長552 nm)。



スキーム 2  $\text{G}_3(\text{Q})_{14}\text{-P}_{\text{zn}}$  の光化学的還元

(a) 光照射前



(b) 光照射3時間後

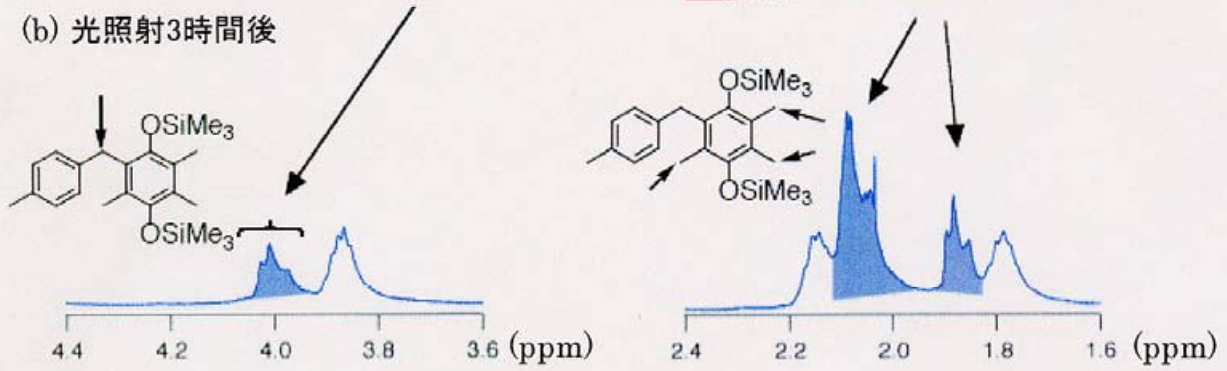


図 5 フェニルトリメチルシリルスルフィド 存在下の光化学的還元

(a) 光照射前 (b) 光照射3時間後の<sup>1</sup>H NMR

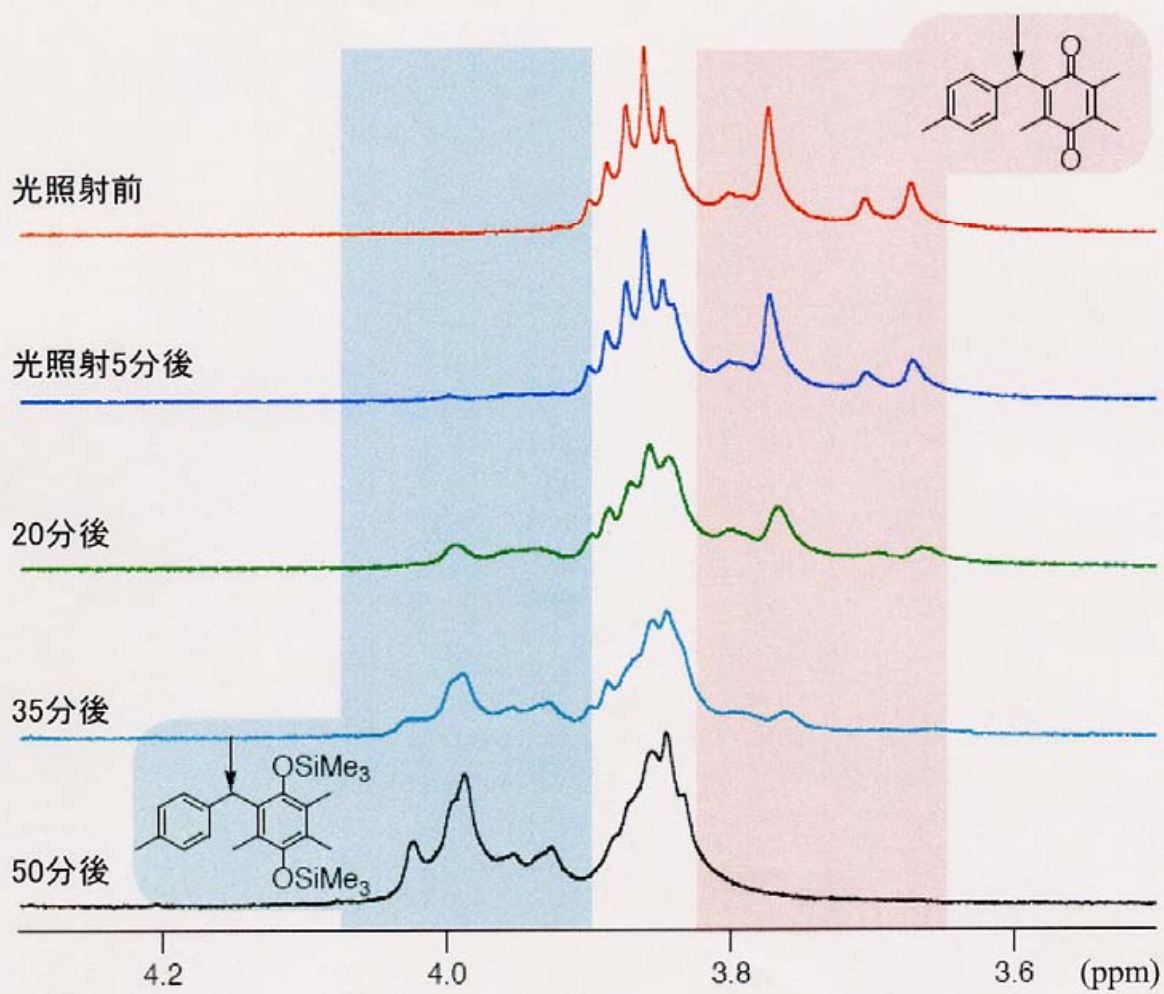


図 6 光照射による $G'_3(Q)_{14}\cdot P_{Zn}$ 還元的时间変化

## 総括

今回内部に複数の官能基が導入可能な新規デンドロンの合成法を確立した。

このデンドロンは基本骨格にメチルエステル基を有するスペーサー単位が導入されており、このメチルエステル基を用いて、複数のカルボキシル基、フェロセニル基、キノンをデンドリマー内部に導入できること示した。官能基変換反応やデンドロンの骨格合成反応は、他のベンジルエーテル型デンドロンの合成と比較すると、非常に速く完結する。これはスペーサー単位が、デンドロン内部の反応箇所に立体的な余裕をもたらしているためと言える。

カルボキシル基を有するデンドロンでは、水/テトラヒドロフラン混合溶媒中で、溶媒の極性によって凝集形態が変化していることが確認できた。特に高極性の領域では、内部にあるカルボキシル基もデンドロン外部と相互作用が可能であり、これはこのデンドロンの柔軟な構造を示している。これらの結果は分子動力学計算の結果とも一致し、このデンドロンが溶媒中で大きく広がった構造を取り、内側と外側の官能基が絶えず相互作用できるような空隙と柔軟性を持っていることを示唆している。

フェロセニル基やキノンが導入されたデンドリマーでは、複数のこれら酸化還元活性基が空間的環境が異なるのにもかかわらず、同じ電位で一度に酸化還元されることが分かった。この電気化学特性も、官能基がデンドリマー内部で「拡散」しているかのように振る舞うことが原因と推測できる。

フェロセニル基を有する dendritic の核部位に porphyrin が導入された化合物では、porphyrin の定常状態の発光がフェロセニル基によって消光されているのが確認できた。第 3 世代 (フェロセニル基 14 個) の消光は第 1 世代 (フェロセニル基 2 個) よりも強く、フェロセニルの数の効果と dendritic の空間的な広がり (spatial extent) の効果が考えられるが、Modarelli らの quinone が末端部位に導入された dendritic-porphyrin 結合化合物との比較から、少なくとも数の効果が表れていることが示唆される。

quinone を有する dendritic-porphyrin 結合化合物でも、quinone による porphyrin の消光が見られた。この消光は ascorbate sodium salt による quinone の化学還元部分的に回復し、またフェニルトリメチルシリルスルフィドを用いた光化学還元では定量的に quinone が還元された。この光化学還元では全ての quinone が同じように還元されていることが示唆され、フェロセニル基同様 quinone でも、空間的環境が異なる quinone が同一种のように振る舞うことが確認できた。

フェロセニル基や quinone が内部に導入された dendritic は、複数の酸化還元活性基が同じ電位で酸化されることから、dendritic の空隙や柔軟性を利用した「分子バッテリー」としての応用が期待できる。核部位に導入された porphyrin との相互作用を利用し、「分子バッテリー」への蓄電を光によって駆動すれば、1 分子単位での集光・蓄電が可能になる。このような複雑な機能を内蔵した分子の組み合わせによる光合成物質変換は、生体の光合成システムに



つながるものであり、エネルギー変換研究の新しい方向性として今後の発展が期待出来る。

## 発表論文リスト

Synthesis and Properties of New, Spatially Relaxed Dendrons Containing Internal Carboxyl Groups

Yoshihiro Kikuzawa and Toshi Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, 993-1000

(2004)

### その他の論文

Synthesis and Photoreaction of a Porphyrin-Co(III)-Complex Linked Molecule

Toshi Nagata, Yoshihiro Kikuzawa, Atsuhiko Osuka, *Inorg. Chim. Acta*, 342, 139-144 (2003)

## 謝辞

本研究は筆者が総合研究大学院大学在籍中に永田央助教授の御指導のもとに行ったものです。暖かく御指導、御鞭撻を戴きました永田央助教授に心から感謝申し上げます。

お忙しい時間を割いて化学に対する考えを語って下さった田中晃二先生、和田亨助手、日野貴美修士をはじめ、田中研究室の皆様に深く感謝します。

北海道大学の柘植清志先生には研究会を通じて様々な助言を戴きました。また研究を進めるにあたり、長澤賢幸助手、細川洋一博士、楨優博士、伊藤歌奈女博士、合川勝二修士にも多くの有意義なご助言を戴きました。伊藤肇先生には、研究の指針や実験の技術面での多くの助言を戴きました。また牧田誠二技官には質量分析を測定して戴きました。小丸忠和技官には研究に必要な様々なガラス器具を作っていただきました。

様々な事務手続きを行って下さいました分子科学研究所の秘書の鈴木博子様、井川舞様、渡辺よう子様、元秘書の新見さとみ様にも感謝申し上げます。

また分子スケールナノサイエンスセンター、錯体化学施設の方々にもお礼申し上げます。

最後に、長い間ご支援を戴きました両親に心から感謝致します。