

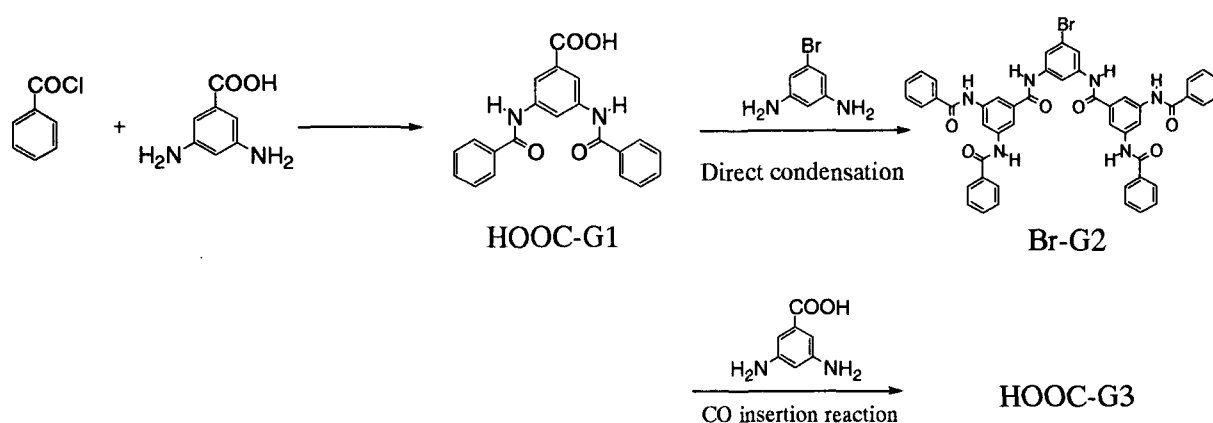
# オルトゴナル法による全芳香族ポリアミド dendrimer の合成

東工大工 〇石田雄一・寺境光俊・柿本雅明

## 1) 緒言

dendrimer は完全に構造の制御された化合物であり、一般的に、中心から外側に向かっていく *divergent* 法、もしくは表面から内側へ向かっていく *convergent* 法により、多段階で合成される。どちらも世代をひとつ成長させるために、官能基の脱保護および成長反応の 2 種類の反応（およびそれに伴う精製）が必要であり、この合成経路の煩雑さが dendrimer 合成の問題点といえる。これに対し、Zimmerman らは、 dendrimer の合成経路をより簡便にするべく、2 種類のビルディングブロックを交互に組み合わせ、異なる成長反応を交互に繰り返すことにより、脱保護のステップを省略し、通常の場合の半分のステップ数での dendrimer の合成法（オルトゴナル法）を報告している<sup>1)</sup>。しかし、この合成法では、成長反応が異なるため、一般的にはいわば交互共重合体の dendrimer となる。しかし、同一結合生成反応で異なる 2 種類の成長反応を選択すれば、オルトゴナル法でも単一重合体の dendrimer を得ることができる。我々は、アミド結合生成反応として、縮合剤を用いた直接縮合反応とパラジウム触媒を用いた CO 挿入反応を選択し、これらを交互に組み合わせることにより、全芳香族ポリアミド dendrimer の合成を行った。

## 2) 実験



反応溶液を希塩酸水に投入し、析出物を第 1 世代は熱メタノール洗浄後ヘキサンに再沈殿、第 2 世代はメタノールに再沈殿、第 3 世代以上は分取 GPC により単離した。

### Synthesis of Aromatic Polyamide Dendrimers by Orthogonal Approach

Yuichi Ishida, Mitsutoshi Jikei, and Masa-aki Kakimoto

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Tel: 03-5734-2429 FAX: 03-5734-2875 e-mail: ishida@o.cc.titech.ac.jp

### 3) 結果と考察

安息香酸クロリドと3,5-ジアミノ安息香酸から、収率93%で第1世代のデンドロン(HOOC-G1)が得られた。HOOC-G1と3,5-ジアミノプロモベンゼンから、ピリジン/亜リン酸トリフェニルを縮合剤とした直接縮合反応により、収率83%で第2世代のデンドロン(Br-G2)が得られた。第1、第2世代とも、目的物と出発物質との溶解性の差を利用し、熱メタノール洗浄および再沈殿により単離可能であった。このことから、第2世代までは容易に大量合成が可能であった。次に、Br-G2と3,5-ジアミノ安息香酸から、パラジウム触媒を用いたCO挿入反応により、第3世代のデンドロン(HOOC-G3)の合成を行った。再沈殿後の生成物(収率96%)のGPC測定を行ったところ、2つのピークが見られたため、THFを溶媒とした分取GPCを用いて単離を行った。単離後の収率は48%であった。また、<sup>1</sup>H-NMR (Fig. 1)、MALDI-TOF MS スペクトルにより、Br-G2 および HOOC-G3 の生成を確認した。

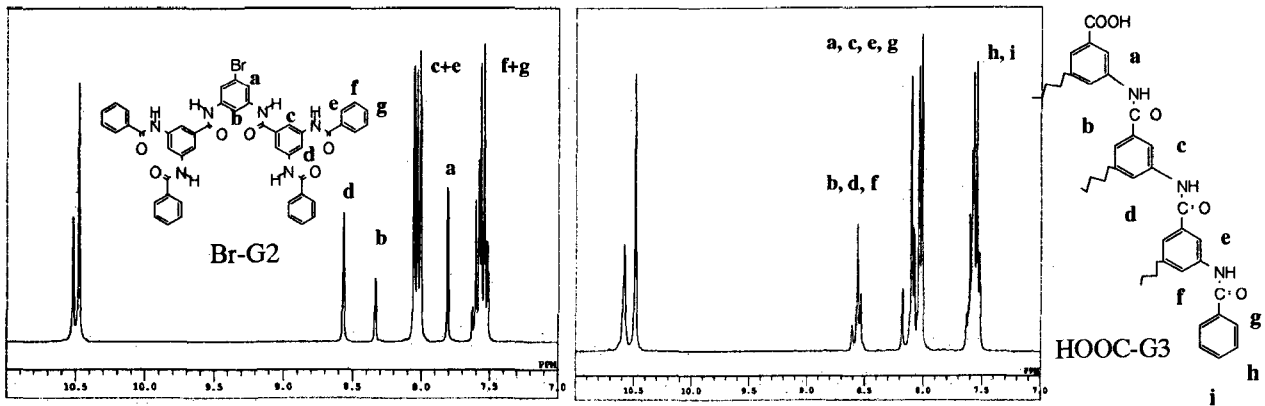
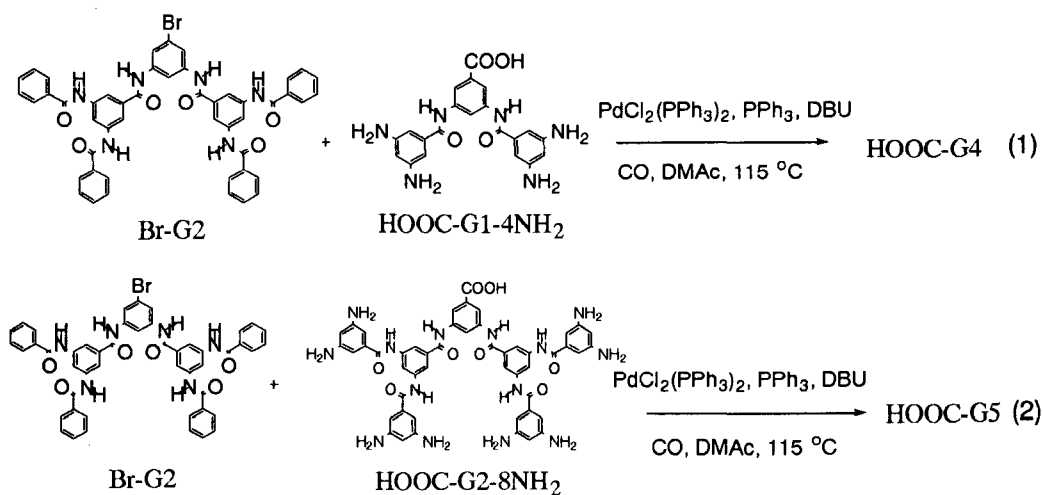


Fig.1 <sup>1</sup>H-NMR spectra of Br-G2 and HOOC-G3



また、3,5-ジアミノ安息香酸と3,5-ジニトロ塩化ベンゾイルからHOOC-G1-4NO<sub>2</sub>を合成し、これを水素接触還元させることによりアミノ基を4つ有する第1世代のデンドロンHOOC-G1-4NH<sub>2</sub>を合成した。これをビルディングブロックとして用いることにより、Br-G2から1ステップで第4世代のデンドロン(HOOC-G4)を合成した(式1)。再沈殿

後の生成物（収率 76 %）の GPC 測定を行ったところ、高い割合で HOOC-G4 が生成していることが確認された。分取 GPC による単離後の収率は 49 %であった。MALDI-TOF MS スペクトルにより HOOC-

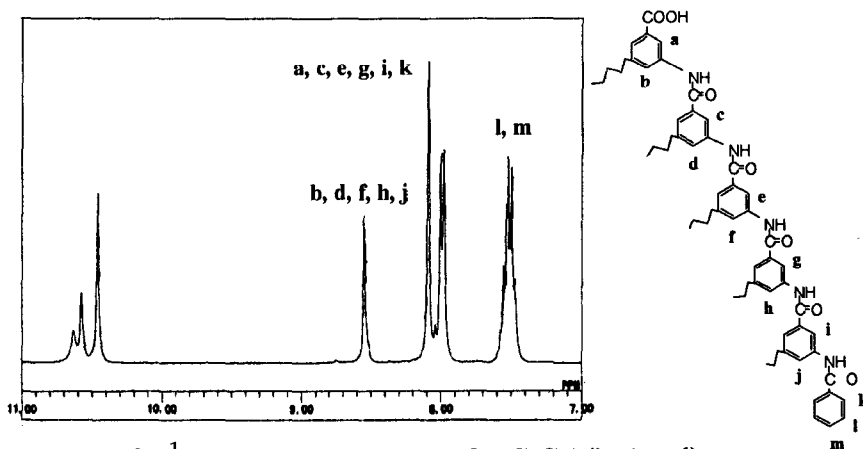


Fig.2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of HOOC-G5 (isolated)

G4 の生成が確認された。同様に HOOC-G2-8NH<sub>2</sub>を合成し、Br-G2 から 1 ステップで第 5 世代のデンドロン(HOOC-G5)の合成を行った (式 2)。分取 GPC による単離後の収率は 33 %であった。 $^1\text{H-NMR}$ (Fig. 2)、MALDI-TOF MS スペクトル(Fig. 3)から、HOOC-G5 の生成が確認された。ビルディングブロック合成の各段階においても第 2 世代までは単離が容易であるため、こちらの合成ルートの方が大きな世代のデンドロンを合成するのに有利である。

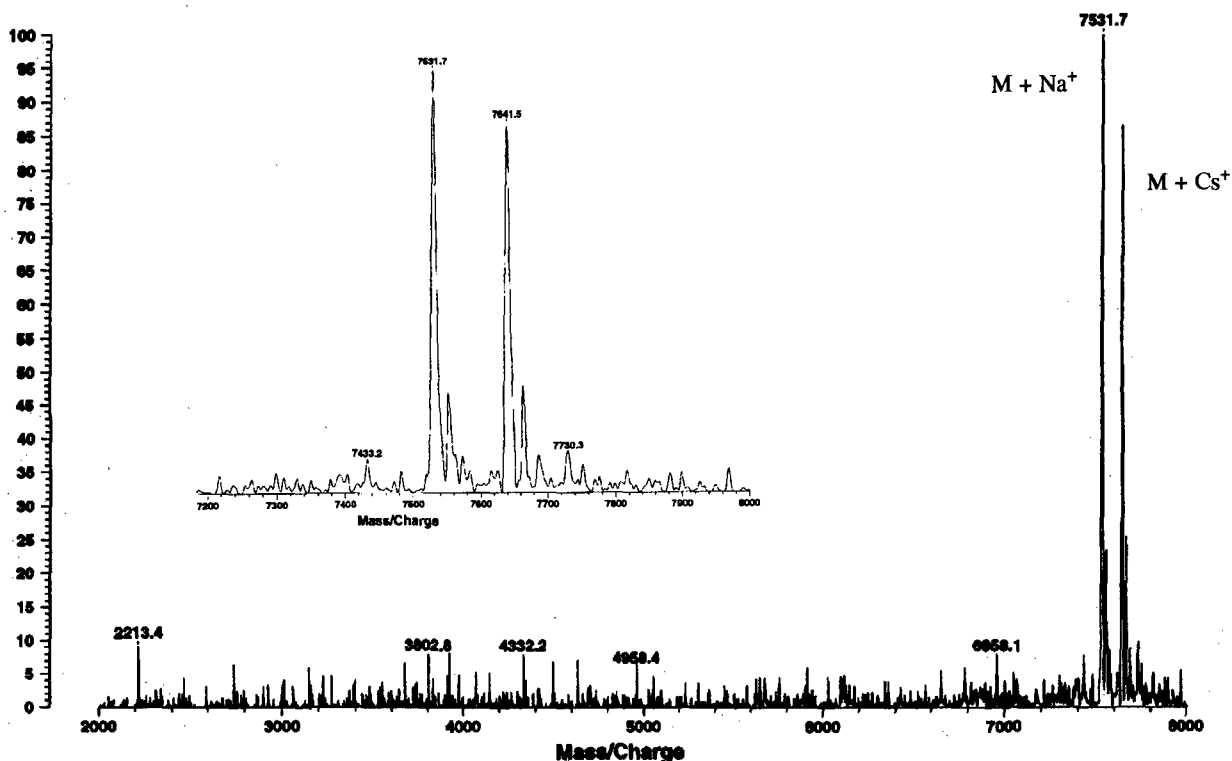


Fig.3 MALDI-TOF MS spectrum of HOOC-G5 (Calcd. M.W.=7507.7)

また、片末端をカルボン酸に統一し、各世代間の比較を行うために、HOOC-G1-4NH<sub>2</sub>と塩化ベンゾイルから HOOC-G2 を合成した。

各世代のデンドロンの熱特性を Table 1 に示す。世代が大きくなると熱分解温度は上昇している。また、第3世代以上ではガラス転移温度が見られ、その温度は 200 °C 以上と高耐熱性を示している。

Table 1. Thermal properties of aromatic polyamide dendrons.

Dendron	DP	Molecular Weight	Tg (°C) <sup>a)</sup>	Td (°C) <sup>b)</sup>
HOOC-G1	3mer	360.4	-----	300
HOOC-G2	7mer	805.2	-----	310
HOOC-G3	15mer	1789.8	230	315
HOOC-G4	31mer	3695.8	230	340
HOOC-G5	63mer	7507.7	265	375
Br-G2	7mer	871.8	-----	350

また、3 官能性の化合物

core-3NH<sub>2</sub> を核として、a) Determined by DSC at heating rate of 20 K min<sup>-1</sup> in N<sub>2</sub>.

第3 および第4 世代のデンドリマーの合成を行った (式3)。生成物は THF に部分的にしか溶解しなかったため、溶解した部分のみ分取 GPC を用いて単離を行った。単離後の GPC チャートを示す。THF 溶媒では鋭い1つのピークを示すが、DMF 溶媒では2つのピークに分かれる (Fig. 4)。このことから、あまり良溶媒ではない THF 中ではデンドリマー(とデンドロン)は会合してしまい、一方 DMF 中では THF ほど会合しないことを示唆している。

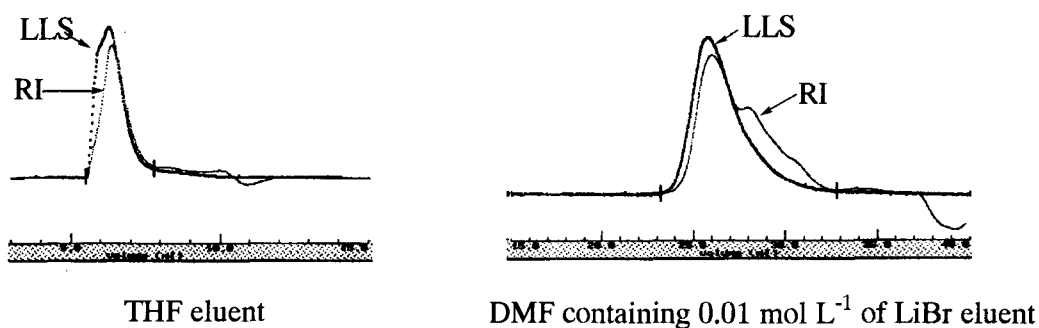
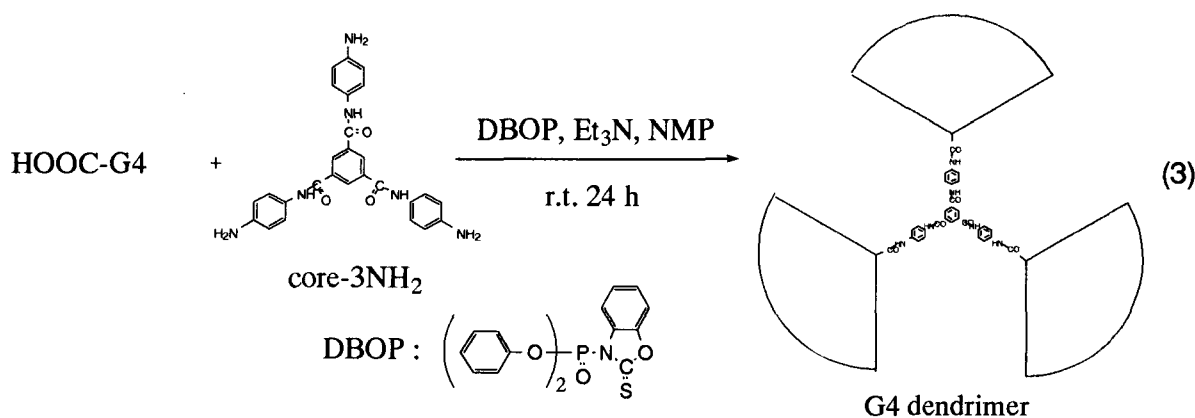


Fig.4 GPC curves of G4 dendrimer

1) F. Zeng and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5326 (1996)