

オルトゴナル法によるアラミドデンドリマーの合成

東工大院理工 ○石田雄一・寺境光俊・柿本雅明

1) 緒言

デンドリマーは規則正しく枝分かれを有する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、もしくは外側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 段階の反応（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デンドリマー合成の問題点といえる。これに対し、Zimmerman らは、デンドリマー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、通常の半分の反応段階数でのデンドリマーの合成法（オルトゴナル法）を報告している¹⁾。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デンドリマーとなる。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单一重合体のデンドリマー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一酸化炭素挿入反応を選択し、これらを交互に組み合わせることにより、保護基を用いることなく、従来の半分の反応段階数で第 4 世代までの芳香族ポリアミドデンロンの合成を行った。また、アミノ基を有するデンロンを別途合成し、これをビルディングブロックとして用いることにより、第 2 世代のデンロンから一段階で第 4 および第 5 世代のデンロンを合成した（ダブルステージコンバージェント法²⁾）。

2) 実験

各世代の精製操作は、反応後、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 THF を溶媒とした分取 GPC により単離した。

3) 結果と考察

塩化ベンゾイルと 3,5-ジアミノ安息香酸から、収率 98 %で第 1 世代のデンロン (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、亜リン酸トリフェニル/ピリジンを縮合剤とした直接縮合反応により、収率 89 %で第 2 世代のデンロン (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

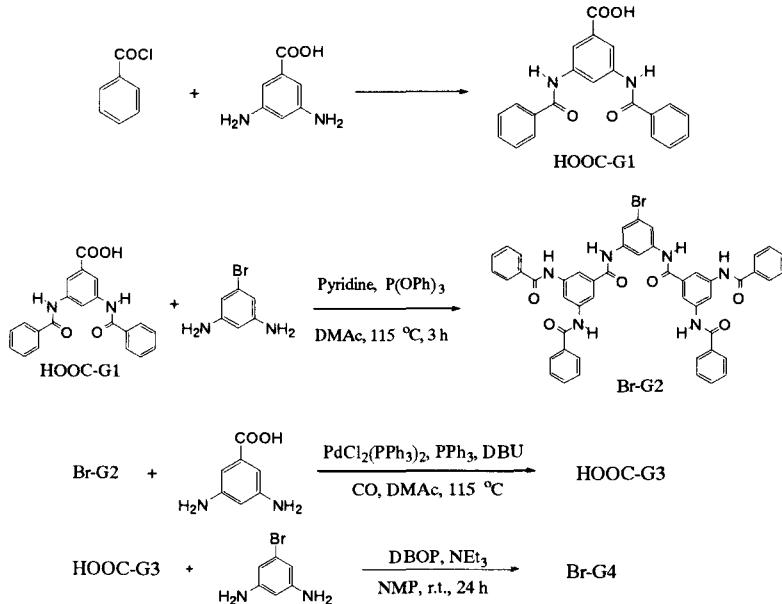
Synthesis of Aramid Dendrimers by an Orthogonal Approach

Yuichi Ishida, Mitsutoshi Jikei, and Masa-aki Kakimoto

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

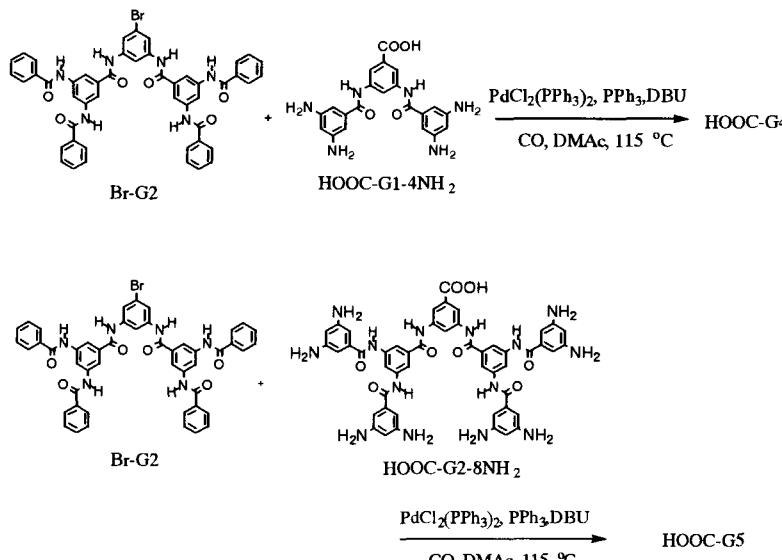
Tel: 03-5734-2429 FAX: 03-5734-2875 e-mail: ishida@o.cc.titech.ac.jp

ら、パラジウム触媒を用いた一酸化炭素挿入反応により第3世代のデンドロン(HOOC-G3)の合成を行った。THFを溶媒とした分取GPCを用いた単離後の収率は61%であった。第4世代のデンドロン(Br-G4)は、(2,3ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンズオキサゾリル)ホスホン酸ジフェニルエステル(DBOP)を縮合剤とした直接縮合反応によって収率54%で得られた。各世代のデンドロンの生成は¹H-NMR、MALDI-TOFマススペクトルによつて確認した。



Scheme 1. Synthesis of aromatic polyamide dendrons by an orthogonal approach.

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-G1-4NO₂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-G1-4NH₂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。再沈殿後の生成物の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63%であった。同様にHOOC-G2-8NH₂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。分取GPCによる単離後の収率は38%であった。¹H-NMR、MALDI-TOFマススペクトル(Figure 1)から、HOOC-G5の生成が確認された。出発物質であるBr-G2、HOOC-G1-4NH₂、HOOC-G2-8NH₂のいずれも単離が容易で大量合成が可能であるため、この方法による第5世代のデンドロンの合成はき



Scheme 2. Synthesis of aromatic polyamide dendrons by a double-stage convergent approach.

わめて容易であるといえる。

さらに、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-G1-4NH₂と塩化ベンゾイルからHOOC-G2を合成した。また、HOOC-G4から直接縮合反応によりBr-G5の合成を行った。

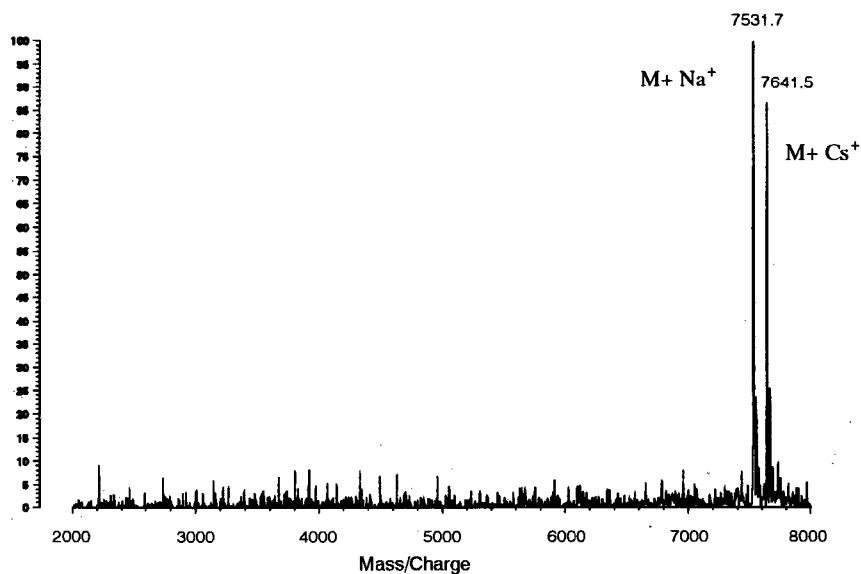


Figure 1. MALDI-TOF mass spectrum of HOOC-G5.

次に、二官能性核分子としてp-フェニレンジアミンを選択し、HOOC-G3、HOOC-G4、HOOC-G5からDBOPを用いた直接縮合反応によりそれぞれ第3、第4、第5世代のデンドリマーを合成した。各世代の収率はそれぞれ36、19、6.6%であった。

各世代のデンドロンおよびデンドリマーの溶解性をTable 1に示す。ベンゼン環とアミド結合のみからなるこれらのデンドロンおよびデンドリマーはアミド系溶媒だけで

Table 1. Solubility of aramid dendrons and bidendron dendrimers

	MeOH	acetone	EtOAc	THF	DMAc
HOOC-G1	+-	+	+	+	+
HOOC-G2	+-	+	+	+	+
HOOC-G3	-	-	-	+	+
HOOC-G4	-	-	-	+	+
HOOC-G5	-	-	-	+	+
Br-G2	-	+	+	+	+
Br-G4	-	-	-	+	+
Br-G5	-	-	-	+	+
HOOC-G1-4NO ₂	+-	+	+	+	+
HOOC-G1-4NH ₂	+-	+	+	+	+
HOOC-G2-8NO ₂	-	-	-	-	+
HOOC-G2-8NH ₂	-	-	-	-	+
G3 dendrimer	-	-	-	+	+
G4 dendrimer	-	-	-	+	+
G5 dendrimer	-	-	-	+	+

+: soluble; +-: partially soluble; -: insoluble

なく THF にも可溶であった。第 1 および第 2 世代のデンドロンはさらにアセトンや酢酸エチルにも可溶である。末端にニトロ基およびアミノ基を有する第 2 世代のデンドロンはこれらとは異なり THF に不溶であった。このことは、末端基の種類が溶解性に大きな影響をおよぼすことを意味する。

各世代のデンドロンの熱特性を Table 2 に示す。世代が大きくなるごとに熱分解温度は上昇し、HOOC-G5 では 375 °C であった。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 245 °C 以上と高耐熱性を示している。

Figure 2 に各世代のデンドロン、二官能性デンドリマーの分子量と溶出量の関係を示す。各デンドロン、デンドリマーの点はそれぞれ直線上にのり、その傾きはポリスチレンに比べ大きい。傾きが大きいということは分子量の変化に対する溶出量の変化が小さい、すなわち分子量の変化に対する分子サイズの変化量が小さいということを示しており、デンドリマーの特徴を表している。

4) 結論

アミド結合生成反応として直接縮合反応と一酸化炭素挿入反応を交互に用いることにより、保護基を用いることなく、従来の半分の反応段階数でアミド結合のみからなる芳香族ポリアミドデンドロンを合成した。また、ビルディングブロックとしてアミノ基を有するデンドロンを用いることにより、第 4 および第 5 世代のデンドロンをより容易に合成することができた。フェニル末端である芳香族ポリアミドデンドロンおよび二官能性デンドリマーは、アミド系溶媒だけでなく THF にも可溶であった。

Table 2. Thermal properties of aramid dendrons

Dendron	Molecular Weight	T_g (°C) ^{a)}	T_d (°C) ^{b)}
HOOC-G1	360	----	300
HOOC-G2	837	----	305
HOOC-G3	1790	245	315
HOOC-G4	3696	260	340
HOOC-G5	7508	265	375
Br-G2	872	----	350
Br-G4	3731	255	355
Br-G5	7543	270	345

a) Determined by DSC at heating rate of 10 K min⁻¹ in N₂.

b) Determined by TGA at heating rate of 10 K min⁻¹ in N₂.

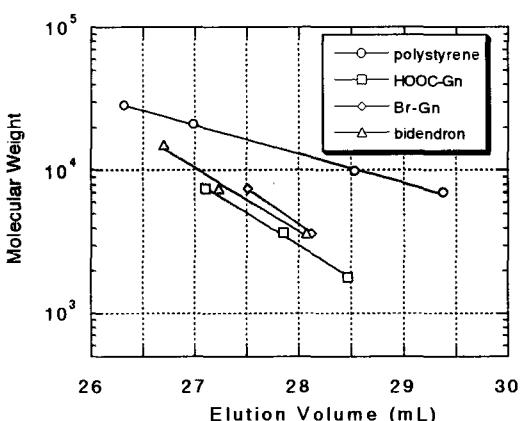


Figure 2. Elution volume of aramid dendrimers in DMF containing 0.01 mol/L of LiBr.

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

2) K. L. Wooley, C. J. Hawker and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4252 (1991)