金属ポルフィリン錯体をコアとする 機能性デンドリマー

相田卓三 東京大学工学部
Takuzo AIDA

デンドリマーは多分岐高分子の一種であるが、通常の合成高分子とは異なり、分子量が構造から一義的に定まる。また、枝が核から一定の割合で増えていくため、樹木（デンドロン）状の組織構造を有する。合成法には、内→外に向かって世代づつ層を重ねていく divergent 法とその逆の convergent 法がある。これまでにさまざまなデンドリマーが分子設計され、「単分子ミセル」としての応用を念頭に、表面の化学修飾などが精力的に研究されている。

われわれは、Fréchet らの convergent 法により、コアに金属ポルフィリンを有する初めての光機能性デンドリマー (**1**) を設計した¹⁾。これまでに $n=4$ (分子量: 17193) までの **1** を合成しており、FAB や TOF-MS により分子量を確認している。 $n=3,4$ の **1** は直径 4.8~5.0 nm 程度の球状分子 (図 1)²⁾ で、モノヘムタンパクであるミオグロビンやシトクローム C のサイズに近い。

デンドリマー置換基によるコアの孤立化の評価のため、**1** ($n=0\sim4$) の亜鉛錯体とデンドリマー置換基を有するイミダゾールとの錯形成反応 (interpenetration) を調べたところ、 $n=2$ と 3 の間で結合定数に大きなギャップが観測された³⁾。特に、 $n=4$ のかさ高い **1** (亜鉛錯体) にかさ高いデンドリマーイミダゾールが配位すると、コアのポルフィリン骨格がひずむ。

図 1 **1** ($n=4$)

チトクローム C の機能と関連して、**1** の金属錯体と電子受容体の間で起こる光誘起電子移動反応は興味深い。**1** の亜鉛錯体にナフトキノンの一種であるビタミン K₃ を添加したところ、オープンな構造の **1** ($n=0\sim2$) では、ビタミン K₃ がコアの亜鉛ポルフィリン部位と直接相互作用するが、コアが隠されている **1** ($n=3,4$) では、コアではなくデンドリマー組織内にビタミン K₃ が捕捉される (π - π 相互作用)⁴⁾。すなわち、電子供与部位 (亜鉛ポルフィリンコア) と受容部位 (ビタミン K₃) とが空間的に隔てられた超分子錯体が生成する。この錯体は、サイズの小さな **1** ($n=0\sim2$) / ビタミン K₃ 系とは全く異なる光化学的挙動を示す。

外表面にイオン性基を導入すると、**1** は水溶性となる⁵⁾。また、外表面にコアと関係プレー可能な機能団も導入できる。**1** には人工ヘムタンパクとしてのさまざまな機能が期待され、現在、研究の展開をはかっている。また、光機能性アモルファス高分子材料など、材料科学の分野への応用も期待される。われわれの報告から 1 年ほど後に、Diederich らにより divergent 法によるデンドリマーポルフィリン錯体が報告されている⁶⁾。

文 献

- 1) R.-H. Jin, T. Aida, S. Inoue: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1260
- 2) 岡本佳男教授、八島栄次助教授 (名大工) のご協力による。
- 3) Y. Tomoyose, R.-H. Jin, T. Aida: *Polym. Prepr., Jpn.*, **44**, 286 (1995); T. Aida, Y. Tomoyose, R.-H. Jin, E. Yashiwa, Y. Okamoto: submitted.
- 4) T. Aida, R. Sadamoto, R.-H. Jin: *Polym. Prepr. Jpn.*, **43**, 3810 (1994)
- 5) R. Sadamoto, T. Aida: *Polym. Prepr. Jpn.*, **44**, 286 (1995)
- 6) P. J. Dandliker, F. Diederich, M. Gross, C. B. Knobler, A. Louati, E. M. Sanford: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1739 (1994)

(化学生命工学科・助教授、工博、専門=高分子化学・生体関連化学)