

氏 名	高橋 宜大
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第4792号
学位授与の日付	平成25年 3月25日
学位授与の要件	環境学研究科 資源循環学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	Periphery Modification and Reactivity of Dendrons Having Reactive Focal Point (反応活性な焦点部位を持つデンドロンの末端官能基修飾と反応性)
論文審査委員	准教授 高口 豊 教授 木村 邦生 教授 木村 幸敬

学位論文内容の要旨

樹木状多分岐高分子であるデンドリマーは焦点部位、ビルディングブロック、末端官能基の3つの部分から構成されており、目的に応じた官能基を導入することが可能である。数ある官能基の中でも、末端に糖鎖を導入したグリコデンドリマーは薬学や不斉の誘起、水溶性の付与などの観点から注目されている。これまでに我々は末端にグルコナミド基を持つアントリルデンドロンが光応答性のヒドロゲルを形成することを明らかにした。また、末端にグルコナミド基を持つアントリルデンドロンとフラレーンとの Diels-Alder 反応において、反応がジアステレオ選択的に進行し、そのジアステレオマーの単離に成功した。このようなグリコデンドロンは機能性材料として有用であると考えられるが、コアとデンドロンを共有結合でつないだデンドリマーの合成はコアを変更することにより多段階の反応を経て合成する必要があるため、そのたびに合成に時間がかかり、適切な分子デザインを模索するには適していない。そこで、容易に基質の変更が可能な酸塩基相互作用に着目し、コアに1級アミンを有するグリコデンドロンの合成に成功した。得られたグリコデンドロンとカルボン酸の塩形成を行ったところ、1:1の塩が得られ、2-アントラセンカルボン酸を用いた時は水溶液中でキラルなJ会合体を形成していることを明らかにした。グリコデンドロンのさらなる機能化を目指し、1級アミンよりも強塩基性を示すグアニジンに着目した。グアニジンは強塩基性を示すだけでなく、共鳴型アニオン種と強固な水素結合を形成することが可能である。また、近年ではグアニジノ基が活性点となる有機触媒が報告されている。既知の方法を用いることでグリコデンドロンへのグアニジノ基の導入に成功した。得られたグアニジノグリコデンドロンを有機触媒として用いたところ、ニトロアルドール反応の触媒として利用できることを明らかにした。

光合成において重要な役割を担っているクロロフィルはポルフィリンが規則正しく配列した構造を持っている。人工光合成を指向したデンドリマーを構築するにあたり、ビルディングブロックとしてフラレーンヘキサアダクトが適切であると考えられる。フラレーンに2種類のマロン酸ジエステルを順次反応させることで保護されたアルキン1つと10個のアジドを持つフラレーンヘキサアダクトを得た後、アルキンを持つポルフィリンとの Huisgen 反応によりデンドリティックポルフィリンを得た。アルキン上の保護基を除去した後、アジドを持つアントラセンとの Huisgen 反応、さらにフラレーンとの Diels-Alder 反応により新規なデンドリティックポルフィリンの合成に成功した。

環境低付加な次世代エネルギー材料として、有機薄膜太陽電池があげられる。n型半導体として、フラレーン誘導体である PCBM が多く用いられ、他のフラレーン誘導体を用いた例は少ない。これまでに我々はフラロデンドロンの簡便な合成法を確立し、水溶液中での電荷分離状態の形成やLB膜の薄膜中でフラレーンが一次元に並ぶことを明らかにし、FET特性に関しても報告した。これはフラロデンドロンが太陽電池の活性層に用いることができる材料であることを示すとともに、電子が流れる理想的な構造を有している。n型半導体として種々のフラロデンドロン、p型半導体として導電性高分子である P3HT を用いてバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池を作製したところ、いずれのフラロデンドロンにおいても太陽電池として動作することを明らかにした。

論文審査結果の要旨

デンドリマーの部分構造であるデンドロンは焦点部位，ビルディングブロック，末端官能基から構成されており，各部位に種々の官能基を導入することが可能であることから近年盛んに研究が行われている。中でも，反応性の高い官能基を焦点部位に導入することで機能の付与が可能であり，機能性材料の創製に欠かせないツールの一つであると考えられる。

そこで，本論文において，反応性の高い焦点部位を持つデンドロンに着目し，共有結合または非共有結合により焦点部位に他の分子を導入することをコンセプトに研究を行った。特にアントラセン，1級アミンおよびグアニジンを焦点部位に導入したデンドロンの合成と反応性について検討を行った。また，デンドロンの末端官能基修飾の簡便さという利点を生かし，グルコナミド基またはポルフィリンの導入を行った。末端にグルコナミド基を持つアントリルデンドロンとフラーレンとのDiels-Alder反応において，反応がジアステレオ選択的に進行し，そのジアステレオマーの単離に成功した。また，アミノ焦点型グリコデンドロンと2-アントラセンカルボン酸が1:1で塩を形成し，得られた塩が水溶液中でキラルなJ会合体を形成することを明らかにした。さらに，グアニジン糖複合体において，炭素-炭素結合生成反応の一つであるニトロアルドール反応の触媒として利用できることを明らかにした。また，[5:1]フラーレンヘキサアダクトをビルディングブロックとして用い，Huisgen反応とDiels-Alder反応を組み合わせることにより，デンドリティックポルフィリン複合体の合成に成功し，簡便にドナー・アクセプター分子の構築を可能にした。

以上より，反応性の高い官能基であるアントラセン，1級アミンまたはグアニジンを焦点部位に導入したデンドロンの合成と性質について検討を行い，反応または相互作用を利用することで種々の分子を導入し，簡便な機能性材料の創製が可能であることを明らかにした。こうしたコンセプトは，今後，様々な化合物への応用が可能であり，簡便な機能性材料の創製手法を提案していることから，本論文は博士（学術）の学位論文に値する。