

ナノカプセル化デンドリマーを触媒反応場とする炭素-炭素結合形成反応

(阪大院基礎工)水垣 共雄・村田 誠・森 浩亮・海老谷 幸喜・金田 清臣*

デンドリマーは、規則的な分岐構造をもつ、樹木状の多分岐高分子である。分子骨格の構成要素の設計により、従来の合成高分子では困難であった数nmから数100nmにわたり分子サイズや分子形状の精密制御を可能にするナノマテリアルとして、ドラッグデリバリーや光デバイスを始め多くの分野で応用が期待されている。触媒分野において、従来の均一系の単核金属錯体触媒と不均一系の固体金属触媒の境界領域に位置づけられる新たな領域を開拓する触媒材料として注目されている。

我々の研究グループでは、これまでにポリ(プロピレンイミン)デンドリマーやポリ(アミドアミン)デンドロンを用いたナノ触媒の設計・開発を行ってきた。¹ デンドリマーは単なる金属活性種の担体や配位子だけでなく、溶媒や添加物など反応の必須要素を分子内に導入できるナノスケールの機能集積反応場となることを見出している。

本発表では、約6nmのサイズを有する外表面をアルキル化したポリ(プロピレンイミン)デンドリマーの内部空間に、4級アンモニウム塩を導入した逆ミセル状の有機触媒を開発し、向山アルドール反応におけるナノカプセル化デンドリマーの触媒特性を検討した。² このような金属活性種を用いない有機触媒は、より環境に調和した触媒として近年注目を集めている。

第3世代のポリプロピレンイミンデンドリマー(G_3 -PPI)の末端アミノ基をデカン酸(C_{10})、またはパルミチン酸(C_{16})塩化物で修飾したナノカプセル化デンドリマー(G_3 -C $_n$, $n=10, 16$)を合成した。さらに、 CH_3I で処理して4級アンモニウム塩内包デンドリマー(Q - G_3 -C $_n(I)$)を調製した(Figure 1)。 Q - G_3 - $C_{10}(I)$ は、トルエン溶媒中でベンズアルデヒドとケテンシリルアセタールとの反応に触媒活性を示し、相当するアルドール生成物が定量的に得られた。4

級化していない G_3 - C_{10} 及び低分子の4級アンモニウム塩(n -Bu) $_4$ N $^+$ I $^-$ では反応が進行しないことから、ナノサイズのデンドリマー内部の高極性反応場により、触媒活性が発現したと考えられる。

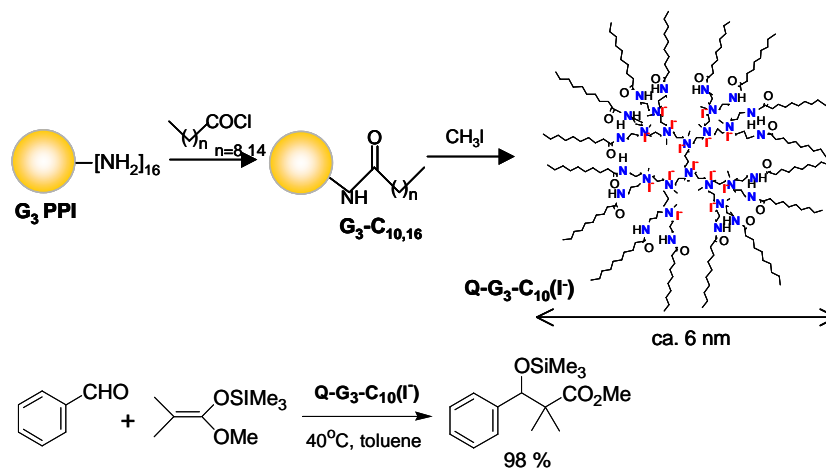


Figure 1. Preparation of quaternary ammonium iodide dendrimers [Q - G_3 -C $_n(I)$].

[参考文献] 1) K. Kaneda, et al., *Chem. Commun.*, **2002**, 52; *Nano Lett.*, **2002**, 2, 999; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1604. 2) K. Kaneda, et al., *Chem. Lett.* **2005**, 34, 420.