

S-アルキル鎖をリンカーとするアミノトロポンイミン系デンドリマーの合成と性質

(埼玉大院理工) ○今井雪乃・高安玲智・佐藤 大

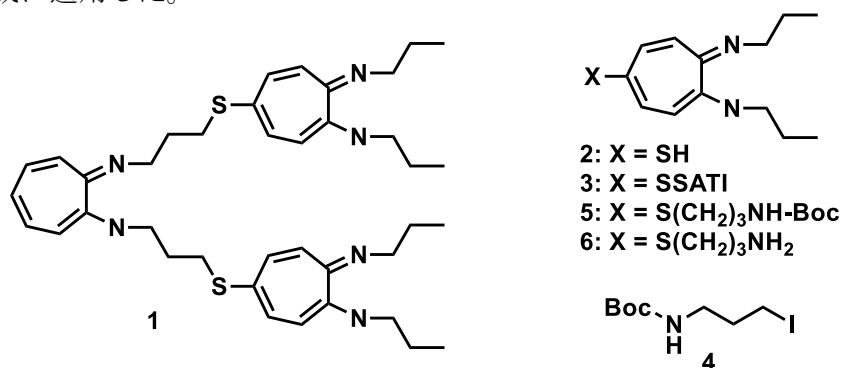
Synthesis and properties of aminotroponimine dendrimers with S-alkyl linkers (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Yukino Imai, Raichi Takayasu, Ohki Sato

We focused on dendrimers with aminotroponimine (ATI) moieties, which have unique metal coordination properties. Treatment of a mixture of ATI-5-thiol **2** and disulfide **3** with *N*-Boc protected iodide **4** in the presence of NaBH₄ gave a side chain of the G1 ATI dendrimer **5**. Deprotection of **5** with TFA gave a primary amine **6**. The reaction of **6** with ethylenedioxytropylium ion derived from tropolone with 10-camphorsulfonic acid afforded the G1 ATI dendrimer **1**, successfully. Treatment of **1** with Ni(acac)₂ produced a trinuclear Ni(II) complex.

Keywords : Aminotroponimine; Dendrimer; S-Alkyl linker; Metal coordination property

デンドリマーは規則的な分岐構造をもつ樹状高分子であり、分岐の数を世代という。その中で、配位サイトをもつデンドリマーは金属イオンの分子内部への取り込みや表面での高密度な修飾による金属錯体の形成が可能である。本研究では、デンドリマーの基本骨格として、特異な金属配位能をもつアミノトロポンイミン(ATI)に注目した。ATIのN原子に加えS原子での配位も期待されるS-アルキル鎖をリンカーとするATI系第一世代(G1)デンドリマー**1**の合成を目指した。

5-チオール体**2**とジスルフィド体**3**の混合物に対し、還元剤かつ塩基として水素化ホウ素ナトリウムを用いて*N*-ブトキシカルボニル(Boc)保護ヨード体**4**との反応を行うことでG1デンドリマー側鎖部の前駆体**5**を得た(88%)。トリフルオロ酢酸を用いて脱保護を行ったところ、S-アルキル鎖をもつ1級アミン**6**を得た(99%)。トロポロンにカンファースルホン酸を作用させて誘導したエチレンジオキシトロピリウムイオンに対し、G1デンドリマー側鎖アミン**6**とのカップリング反応を行った。その結果、目的のATI系G1デンドリマー**1**を収率58%で得た。同様の方法をG2デンドリマーの合成に適用した。



また、ATI系G1デンドリマー**1**のNi(II)及びPd(II)に対する配位能も検討した。ニッケル(II)アセチルアセトナートを作用させたところ、N原子に加えてS原子でも配位した三核錯体の形成が示唆された。