

生命工学に利用可能な新規デンドリックフタロシアニンの合成

○日大生産工 坂本恵一・日大生産工（院）金澤誠子

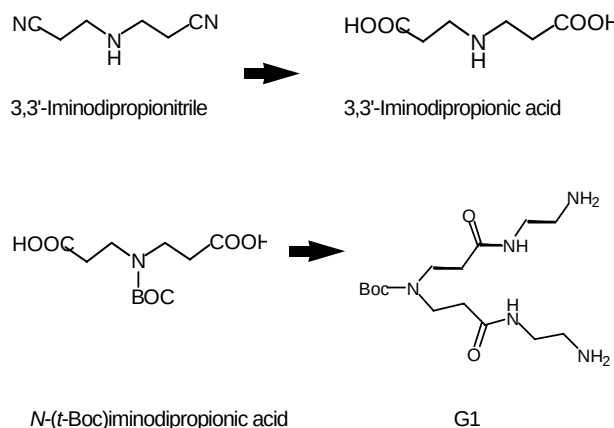
1. 緒言

フタロシアニン(PC)は様々な機能を有することから分野において研究されている物質である。そのうちの1つに大環状共役系に基づいた巨大分子の構築が注目されて関心を集めている¹⁻⁴⁾。

そこで、ナノ構造体を構築するために、デンドリマーを有し PC 誘導体を核部位とした、デンドリック PC の合成を検討してきた。ここでは、イオンセンサー、ガン光線力学療法、DNA ベクターなどへの応用が期待できる新規なポリイミドデンドリック PC の合成を試みると同時に、核部位の PC そのものの検討を行った。今回、1世代(G1)デンドロンと Zn-PC テトラカルボン酸およびオクタカルボン酸を合成した。また、H₂-PC、Zn-PC、Zn-PC テトラカルボン酸およびオクタカルボン酸に関して、紫外-可視吸収(UV-Vis)、蛍光および電子スピン共鳴(ESR)スペクトルを測定し、比較検討した。

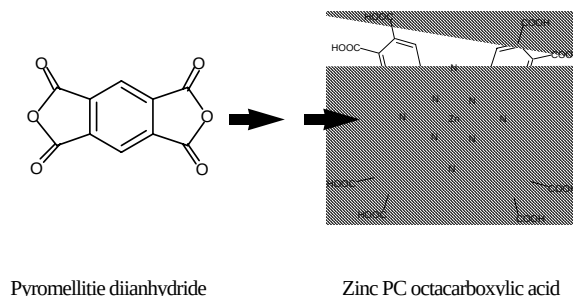
2. 実験

デンドロン部位は以下のように行った⁵⁾。まず、3,3'-イミノジプロピオニトリルを加水分解して 3,3'-イミノジプロピオン酸を得、ついで、3,3'-イミノジプロピオン酸のイミノ基を *t*-Boc 基により保護して *N*-(*t*-Boc)イミノジプロピオン酸とした。得られた *N*-(*t*-Boc)イミノジプロピオン酸はエチレンジアミンと反応させることで G1 とした(Scheme 1)。これを繰り返すことで世代を増やしていける。



Scheme 1

核部位は、Zn-PC オクタカルボン酸およびテトラカルボン酸とした。Zn-PC オクタカルボン酸およびテトラカルボン酸はそれぞれ、ピロメリット酸およびトリメリット酸を出発原料として、尿素法により合成した(Scheme 2)。



Scheme 2

3. 結果および考察

デンドロン部位の G1 は濃黄色固体として得られた。G1 は熱に弱く合成過程において熱を効率良く取り除くことが課題である。

核部位の Zn-PC オクタカルボン酸は収率 80.56%、濃黒緑色粉末固体として得られた。

Table 1 に UV-Vis スペクトルデータおよびモル吸光係数 ϵ の対数を示した。

Table 1 UV-Vis spectral and molar absorption coefficient of H₂-PC, Zn-PC, and Zn-PC tetracarboxylic acid and octacarboxylic acid.

Compound	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\log \epsilon$
H ₂ -PC	624.5	2.4645
	654.0	2.0593
	687.5	2.0332
Zn-PC	607.0	4.5391
	655.5	4.5813
Zn-PC tetracarboxylic acid	690.5	3.5956
	772.5	4.2177
Zn-PC octacarboxylic acid	747.0	4.2054
	769.0	4.2560

UV-Vis spectra of H₂-PC and Zn-PC was measured in pyridine solution. UV-Vis spectra of Zn-PC tetracarboxylic acid and Zn-PC octacarboxylic acid were measured in sulfuric acid solution.

UV-Vis スペクトルにおいて、PC は 690 nm から 770 nm 付近に HOMO-LUMO 間の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく Q 帯吸収が現れていた。Zn-PC と H₂-PC とを比較すると、中心金属の有無では吸収極大の現れる波長に大きな差は見られなかった。しかし、Zn-PC、Zn-PC テトラカルボン酸、オクタカルボン酸のようにカルボキシル基が増加すると、吸収極大の位置は長波長側へシフトした。このことから、カルボキシル基の数の増加にともない、吸収極大波長をコントロールできる可能性が示唆される。一方、 $\log \epsilon$ は中心金属の有無で差が現れ、中心金属に亜鉛を有すると値は小さくなった。しかし、中心に亜鉛を有する PC 同士を比較すると、 $\log \epsilon$ はほぼ等しいことから、中心金属の種類に左右されることが考えられる。

Table 2 に、ESR スペクトルデータを示した。ESR スペクトルにおいて、測定した 4 つの物質は 1.9712 付近および 2.0245 付近に g 値が存在し、差は見られなかった。

今後、合成したデンドロン部位と核部位を結合させデンドリック P

C を合成し、これらの PC と比較検討していく予定である。

文献

- 1) 廣橋亮, 坂本恵一, 奥村映子著, “機能性色素としてのフタロシアニン”, アイピーシー, 東京 (2004) .
- 2) K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, Taku Kato, *Recent Research Development of Inorganic Chemistry*, **5**, 1 (2006).
- 3) K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, *Current Topics in Electrochemistry*, **9**, 117 (2003) .
- 4) 白井汪芳, 小林長夫, “フタロシアニン - 化学と機能 - ”, アイピーシー, 東京 (1997) .
- 5) D.R.Boston, J.C.Bailar.Jr, *Inorganic Chemistry*, **11**, 1 578 (1972) .

Table 2 ESR spectral data of H₂-PC, Zn-PC, and Zn-PC tetracarboxylic acid and octacarboxylic acid.

Compound	g value
H ₂ -PC	1.9712
	2.0245
Zn-PC	1.9712
	2.0245
Zn-PC tetracarboxylic acid	1.9713
	2.0245
Zn-PC octacarboxylic acid	1.9713
	2.0245