

フェニル基を介さない PEG 化ポルフィリン

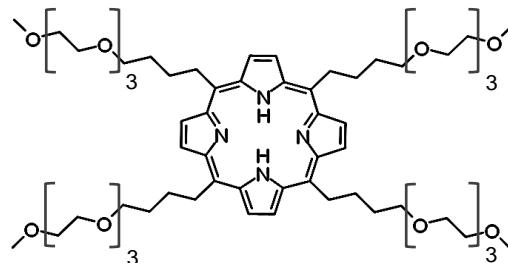
(日大理工¹⁾) ○追榮 優里¹・廣田 大樹¹・須川 晃資¹・大月 穰¹

PEGylated porphyrin without phenyl groups(¹*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Yuri Oie,¹ Daiki Hirota,¹ Kosuke Sugawa,¹ Joe Otsuki¹

Water solubility of porphyrins is crucial for biological and ‘green’ applications. As a neutral functional group, poly(oligo)ethylene glycol (PEG) excels in ensuring biocompatibility and minimal impact on porphyrins' optical properties. While it is known that PEGylated tetraphenyl porphyrins aggregate in water,¹⁾ we synthesized PEGylated porphyrins without the phenyl moieties for reducing potential steric hinderance and investigated their water solubility and aggregation behavior. While synthetic attempts via a *meso*-CH₂OTs-porphyrin was unsuccessful due to low reactivity, we have achieved the synthesis starting from a monomethylated PEG, via tosylation, ether formation with 1,5-pentanediol, oxidation into aldehyde, and condensation with pyrrole under the Lindsay conditions. The porphyrin showed a 3-nm blue-shift of the Soret band and a reduction in absorbance approximately in half in water compared from features in organic solvents, which suggest aggregate formation in aqueous environments.

Keywords : Aggregates; Porphyrin; Water Solubility

ポルフィリンへ水溶性を付与することは応用上重要であり、中性のポリ(オリゴ)エチレングリコール(PEG)は、生物学や医学的な応用における生体適合性を確保できる点や、ポルフィリンの光学特性にほとんど影響を与えない点で、水溶性置換基として優れている。PEG 化ポルフィリンは水中で凝集することが知られているが、これらの多くはメソ位にフェニル基を介して PEG 鎖が導入されているポルフィリンについての結果である¹⁾。本研究では、潜在的に立体障害となり得るフェニル基を介さずに PEG 鎖を導入したポルフィリンを新規に合成し(図)、それらの水溶性や凝集性を検討した。メソ位に CH₂OH 基を導入したポルフィリンを合成してから、OH 基をトシル化し、エーテル化により PEG 鎖を導入することは反応性の低さから困難であった。そこで、片側がメチル基の PEG 鎖をトシル化し、1,5-ペンタンジオールの片側にエーテルとして結合し、もう一方の OH 基を酸化してアルデヒドにし、ピロールと Lindsay 法で縮合することによって、フェニル基を介さない PEG 化ポルフィリンを合成することに成功した。有機溶媒中と水中における吸収スペクトルでは、後者の Soret 帯が 3 nm 短波長シフトし、吸光度は約半分に減少したことから、水中では分子間相互作用が働いていることが示唆された。



1) Valentina Villari *et al.* *Topics in Current Chemistry*, **2021**, 35, 379.