講演番号やページ番号は入れないでください　　　　　　　　　　　　　　余白：25ｍｍ

新規シルセスキオキサン－ガドリニウム錯体による MRI 用造影剤の開発

Synthesis of novel silsesquioxane-Gd complexes for MRI contrast agents

京大院工・NEDO　○田中一生 [1]・中條善樹 [2]，京都工繊大院工芸　中建介 [3]

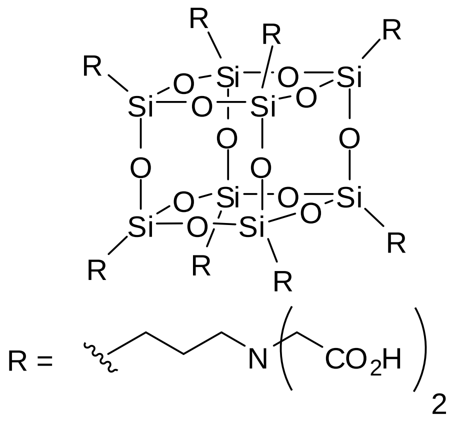
キーワード：シルセスキオキサン/デンドリマー/核磁気共鳴画像法/造影剤/ガドリニウム(silsesquioxane / dendrimer / MRI / contrast agent / Gadolinium)

キーワード(5 個以内)を書いてください

余白 25ｍｍ　　余白 25ｍｍ

カゴ型シルセスキオキサン類（POSS)を核とするデンドリマーは中心部位の立方体構造に基づく三次元的形状を有し，種々の金属イオンと効果的な錯体形成を行う[1]．さらに，POSS は剛直な分子であり，特にこの性質は核磁気共鳴画像法(MRI)で使用する造影剤の開発に有利であることが示唆されている[2]．今回，Gd^{3+} と高い親和性を有する新規 POSS コアデンドリマーを合成し，この Gd 錯体が MRI 用造影剤として高い造影能を有していることを報告する．さらに，POSS－Gd 錯体における分子内の剛直性が MRI の造影に及ぼす効果について考察を行ったので併せて報告する．

かご型アミノプロピルシルセスキオキサン塩酸塩 ($POSS\text{-}NH_3^+$)にジイソプロピルエチルアミン存在下，60℃で 24 時間ブロモ酢酸 *t*Bu エステルと反応させた．続いて，ギ酸による *t*Bu 基の除去により世代数 1.5 の POSS コアデンドリマー(POSS(n=1.5))を得た．また，$POSS\text{-}NH_3^+$ にジイソプロピルエチルアミン存在下，ブロモ酢酸エチルを作用させ，続いてエチレンジアミンを反応させることにより世代数の増加を行った．



POSS(n=1.5)

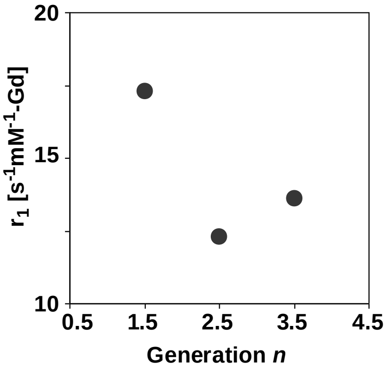


Fig.1 ^{1}H relaxivity of POSS-core dendrimers.

POSS コアデンドリマーと様々な金属イオンとの錯体形成能を調べるために滴定熱量測定を行った．POSS(n=1.5)は二分子の Gd^{3+} を取り込むことと，生体内で拮抗するカルシウムイオンよりも約 104 倍安定な錯形成能を有することが明らかとなった．POSS コアデンドリマーの各世代における ^{1}H 緩和度 r_1 の測定を行った(Fig.1)．世代数 1.5 では r_1 = 17.3 と高い緩和度を示し，世代数 2.5 では大きく減少し(r_1 = 12.3)，世代数 3.5 では大きな上昇は見られなかった（r_1 = 13.6)．剛直な分子では局所的な運動性の抑制により周囲の水分子を効率的に緩和することが可能となり，高い r_1 が得られることが示唆されている[2]．世代数 1.5 の POSS コアデンドリマーにおける r_1 の増大はこれらの知見を支持する．また，分子量増加による緩和度の増大が報告されているが[3]，POSS コアデンドリマーにおいてこの効果は観られなかった．すなわち，POSS コアデンドリマーの緩和能において，世代数 1.5 では核の剛直性由来の運動性の制御が効果的にガドリニウムイオンに反映されるため r_1 は高い値となるが，世代数の増加と共に核の剛直性の効果が薄れるため，r_1 の増加が抑えられたと考えられる．

（この例では文章が少し短めにしてありますが，制限一杯まで書いて頂いて結構です.）

[1] K. Naka, M. Fujita, K. Tanaka, Y. Chujo, *Langmuir*, **2007**, *23*, 9053

[2] G. M. Nicolle, et al., *Chem. Eur. J.*, **2006**, *8*, 1040

[3] For example, É. Tóth, et al., *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1607

[1]Tel: 075-383-2609, Fax: 075-383-2607, E-mail:kazuo123@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp

[2]E-mail:chujo@chujo.synchem.kyoto-u.ac.jp, [3]E-mail:naka@chem.kit.ac.jp

ページ番号は入れないでください　　　　余白：25ｍｍ