

総合理学研究所共同研究報告(1998年度)

A.

(1)テーマ：オワンクラゲの生物発光および関連化学発光の機構解明

(2)テーマ区分：海洋資源活用

(3)研究メンバー：松本正勝（神奈川県立理学部化学科・教授・代表者）
大橋 守（神奈川県立理学部化学科・教授）
渡辺信子（神奈川県立理学部化学科・助手）
丹羽治樹（電気通信大学電気通信学部電子物性工学科・教授）

(4)研究期間：平成10年4月1日ー平成11年3月31日

(5)研究成果の概要：

1) Bioluminescent properties of fluorinated semi-synthetic aequorins

T. Hirano, Y. Ohmiya, S. Maki, H. Niwa, and M. Ohashi, *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39, 5544-5547.

オワンクラゲのフォトプロテイン aequorin (AQ)は apoprotein と coelenterazine および O_2 から成り立っており、それにカルシウムイオンが結合することにより青色の光を放ち blue fluorescent protein (BFP) に変わる。この発光における emitter が何であるかについて様々な議論がされてきている。本研究では coelenterazine mimics を組み込んだ半合成 AQ の生物発光を検討し、emitter が coelenteramide のオキシアニオンであることを明らかにした。

2) Substituent effects on the chemiluminescent properties of coelenterazine analogues

R. Saito, T. Hirano, H. Niwa, and M. Ohashi, *Chem. Lett.*, 1998, 95-96.

Coelenterazine の 5-位にある p-hydroxyphenyl 基を様々な p-置換フェニル基に変換した類縁体を合成し、それらの DMSO 中での化学発光について調べたところ、発光波長は p-置換基に影響されるものの、発光効率はほとんど変化しないことが分った。これらの結果は、オワンクラゲの生体内では、まず生成する coelenteramide の励起分子の 5-位芳香環とヒラジン環の立体構造が規制されている可能性を示唆するものである。

3) Synthesis of 3-alkoxy-3-aryl-4,4-diisopropyl-1,2-dioxetanes and their base-induced chemiluminescence

N. Watanabe, H. Suganuma, H. Kobayashi, H. Mutoh, Y. Katao, and M. Matsumoto
Tetrahedron, 1999, 55, 4287-4298.

オワンクラゲなどの生物発光においてはジオキセタンが発光鍵中間体と考えられており、それらが所謂 CIEEL (chemically initiated electron exchange luminescence) 機構により分解するため、高効率で発光するとされている。しかし CIEEL 機構の真偽を含めて発光の素過程については不明なところが多い。本研究においては生物発光機構の解明も視野に入れた化学発光基質に関する研究を行うべく、まず構造変換に柔軟性を持った所謂 CIEEL 活性ジオキセタンのリード化合物の創出を目指し、表題のジオキセタンの合成を行った。

4) Thermal decomposition of 1-(aminophenyl)-5-tert-butyl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-bicyclo[3.2.0]heptanes, unusual O-O bond cleavage competing with normal fragmentation of 1,2-dioxetanes

M. Matsumoto, H. Murakami, and N. Watanabe
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1998, 2319-2320.

2環性ジオキセタン、5-tert-butyl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxa-bicyclo[3.2.0]heptane の1位に様々な置換フェニル基を導入した化合物を合成し、それらの電荷移動誘発分解と熱安定性との相関を調べた。その結果、芳香環の酸化電位、芳香環上の電子供与性置換基の位置、さらに芳香環の配座が分子内電荷移動の起こり易さに大きく影響することが分った。