

総合理学研究所共同研究報告（1999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（神奈川大学理学部化学科・教授・代表者）

大橋 守（神奈川大学理学部化学科・教授）

渡辺信子（神奈川大学理学部化学科・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11年4月ー平成12年3月

(5) 研究成果の概要：

1) 光反応性アジド基を有するセレンテラジン誘導体の合成、発光、および光分解

オワンクラゲでは発光前駆体 coelenterazine、酸素、そしてタンパク apoaequorin (I) からなる複合体 Aequorin (AQ) が発光に関与することが分かっている。AQ は Ca(2+) イオンの関与により活性化され coelenterazine を酸化、生成した不安定種ジオキセタノンの分解により発光する。ここで AQ 中での coelenterazine の apoAQ への結合部位については十分には分かっておらず、これについての情報を得る目的で表題の化合物を合成した。表題化合物は coelenterazine と同様に発光し、かつアミノ残基のモデルとして用いたアルキルアミンと光照射下で反応することが分かった。

1) J. L. Zheng, F. Q. Chen, T. Hirano, Y. Ohmiya, S. Maki, H. Niwa, M. Ohashi, "Synthesis, Chemi- and Bioluminescence Properties, and Photolysis of a Coelenterazine Analogue Having a Photoreactive Azido Group", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 465-469.

2) 2環性ヒドロキシアレーンを有するジオキセタンの塩基誘発分解におけるトリガー位置と発光特性との相関

2環性ヒドロキシアレーンとしてシロキシナフタレン、シロキシベンゾフラン、シロキシベンゾチオフェン環を有するジオキセタンを合成し、それらの塩基誘発分解発光を調べた。いずれも芳香環上のトリガー位置とジオキセタン環の置換位置の間に偶奇相関が認められた。また、旧来にない赤色発光をする基質を幾つか見出した。

2) N. Watanabe, H. Suganuma, H. Kobayashi, H. Mutoh, Y. Katao, M. Matsumoto,

“Synthesis of 3-alkoxy-3-aryl-4,4-diisopropyl-1,2-dioxetanes and their base-induced chemiluminescence”, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 4287-4298.

3) N. Watanabe, H. Kobayashi, M. Azami, M. Matsumoto, “Synthesis of 3,3-diisopropyl-4-methoxy-4-(siloxy-2-naphthyl)-1,2-dioxetanes and their F⁻-induced chemiluminescent decomposition”, *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 6831-6840.

4) M. Matsumoto, M. Kawahara, N. Watanabe, “Synthesis and chemiluminescent decomposition of spiro[1,2-dioxetane-3,6'-benzo(c)chromene]s”, *Luminescence*, **1999**, *14*, 341-344.

5) M. Matsumoto, T. Hiroshima, S. Chiba, R. Isobe, N. Watanabe, H. Kobayashi, “Synthesis of 3-ethoxy-4,4-diisopropyl-1,2-dioxetanes bearing a benzo[b]furan-2-yl or a benzo[b]thiophen-2-yl group: CIEEL-active dioxetanes emitting red light”, *Luminescence*, **1999**, *14*, 345-348.

3) CIEEL-活性ジオキセタンの分解発光における化学励起過程に関する研究

フェノール性置換基を有するジオキセタンは塩基処理あるいは脱保護により不安定なフェノールのオキシアニオン置換ジオキセタンを生成する。このものはいわゆるCIEEL機構により分解発光するが、励起種を与える素過程については生物発光との関連からも重要であるにもかかわらず、いまだによく分かっていない。これらの解明のための基礎的な研究を行った。

6) M. Matsumoto, T. Ishihara, N. Watanabe, T. Hiroshima, “Synthesis of thermally stable 1,2-dioxetanes bearing a phenylethenyl or a phenylethynyl moiety and their base-induced decomposition”, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 4571-4574.

7) W. Adam, M. Matsumoto, A. V. Trofimov, “Hydrogen-bonding effects on the fluorescence versus chemiluminescence (CIEEL) spectra of the meta-oxybenzoate ion derived from a bicyclic dioxetane” *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, in press.