

総合理学研究所産学共同研究プロジェクト報告書(2001年度)

(1)テーマ：A. 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)申請者：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)期間：平成13年4月－14年3月

(5)研究成果の概要：

a)オワンクラゲなど多くの生物発光においては、ジオキセタン骨格を有する化合物が発光に関わる高エネルギー前駆体であり、それらのCIEEL (chemically initiated electron exchange luminescence)型分解により発光が起こるとされている。しかしながら、CIEEL（特に分子内）の素過程については良く分かっていない。そこで、モデルとなるCIEEL活性ジオキセタンを合成し、その分解と発光についてFABMass、紫外分光、蛍光分光などさまざまな角度から検討した。その結果分子内CIEELの素過程について結論を出すには至っていないが、発光の効率を左右するジオキセタンの構造的因子について幾つか明らかになり、高効率発光をする新奇なCIEEL活性ジオキセタンの設計指針を得ることができた。

b)オワンクラゲの生物発光におけるエミッターはセレンテラミドのアニオンとされているが、中性のセレンテラミドにはプロトンを放出しうる部位が3箇所ある。これについていろいろ議論されてきたが、ヒラジン環の5-位フェノールのヒドロキシ基であることを明らかにした。

発表論文：

- (1) **“Synthesis of 1-(3-tert-butyldimethylsiloxy)phenyl-5,5-dimethyl-2,7,8-trioxabicyclo[4.2.0]octanes: new dioxetanes giving high chemiexcitation yields in thermolysis and in fluoride-induced CIEEL-decay”**
M. Matsumoto, J. Murayama, M. Nishiyama, Y. Mizoguchi, T. Sakuma, and N. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, in press.
- (2) **“Synthesis of 2-[1-t-butyldimethylsiloxy]fluoren-3-yl]-4,4-diisopropyl-3-methoxy-1,2-dioxetanes and their fluoride-induced chemiluminescent decomposition in dimethyl sulfoxide”**
M. Matsumoto and K. Ohta, *ITE Lett.* **2002**, 3, in press.
- (3) **“Intramolecular electron-transfer-induced cleavage of dioxetanes observed in fast-atom bombardment tandem mass spectrometry”**
M. Ohashi, M. Takanashi, N. Watanabe, M. Matsumoto, T. Saisu, and H. Niwa, *Eur. J. Mass Spectrom.* **2001**, 7, 441 - 445.

- (4) **"Fluorescence properties of phenolate ions of coelenteramide analogues: the light-emitter structure in aequorin bioluminescence"**
Y. Imai, T. Shibata, S. Maki, H. Niwa, M. Ohashi, T. Hirano, *J. Photochem. Photobiol.* **2001**, *146*, 95-107.
- (5) **"Base-induced chemiluminescence of 5-tert-butyl-1-(4-hydroxybenz[d]oxazol-6-yl)-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo[3.2.0]heptanes: chemiluminescence-chemiexcitation profile in aqueous medium"**
M. Matsumoto, Y. Mizoguchi, T. Motoyama, and N. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8869 - 8872.
- (6) **"Design and synthesis of chemiluminescent substrates with high luminescent efficiency in an aqueous system: 5-tert-butyl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo[3.2.0]heptanes bearing a 3-hydroxy-4-(1-iminoethyl)phenyl moiety at the 1-position"**
M. Matsumoto, T. Sakuma, and N. Watanabe, *Luminescence*, **2001**, *16*, 275 - 280.
- (7) **"Base-induced chemiluminescent decomposition of stereoisomeric 5-tert-butyl-1-(3-tert-butyl dimethylsiloxy)phenyl-4,4-dimethyl-3-phenyl-2,6,7-trioxabicyclo[3.2.0]heptanes and their related dioxetanes"**
M. Matsumoto, Y. Ito, J. Matsubara, T. Sakuma, Y. Mizoguchi, and N. Watanabe, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2349 - 2352.
- (8) **"Improved syntheses of Watasenia Preluciferin (Coelenterazine) and watasenia Luciferin (Coelentrazine Disulfate), and site specific syntheses of the coelenterazine monosulfates"**
S. Kojima, S. Maki, T. Hirano, M. Ohashi, F. I. Tsuji, H. Niwa, *ITE lett.* **2001**, *2*, 393-397.
- (9) **"Synthesis of 5-tert-butyl-1-(3-tert-butyl dimethylsiloxy)phenyl-4,4-dimethyl-2,6,7-trioxabicyclo[3.2.0]heptane and their fluoride-induced chemiluminescent decomposition: effect of a phenolic electron donor on the CIEEL-decay rate in aprotic polar solvent"**
M. Matsumoto, Y. Ito, M. Murakami, N. Watanabe, *Luminescence*, **2002**, *17*, in press.