

生物発光および関連化学発光の機構解明

神奈川大学理学部化学科 松本正勝
 神奈川大学理学部化学科 渡辺信子
 神奈川大学総合理学研究所 大橋 守
 筑波大学自然化学系 藤森 憲

研究概要：

ホタルやオワンクラゲなどに代表される生物の発光系においては、発光前駆体として高エネルギー物質であるジオキセタン誘導体が関与しているらしいといわれている。しかしこの種のジオキセタン誘導体からどのような仕組みで高効率の発光が起るか、その素過程、特に励起種生成の過程については今だよく分かっていない。一方、いわゆるCIEEL活性ジオキセタンは生物発光との関連だけでなく、光医学検査や生化学分析への応用面から注目されている。このような背景の中で合成化学、有機化学の側面から生物発光および関連化学発光の機構解明を行おうとするのが本共同研究である。

本年度において行なった研究の成果は次のようなものである。

“Fluoride-induced chemiluminescent decomposition of 1,2-dioxetanes bearing a siloxyaryl moiety to produce an alkyl aryl ketone as an emitter”

Watanabe, N.; Nagashima, Y.; Yamazaki, T.; Matsumoto, M. *Tetrahedron*, 2003, 59, 4811-4819.

今までに、CIEEL(Chemically initiated electron exchange luminescence)活性ジオキセタンとしてさまざまなヒドロキシアレーン置換ジオキセタンが合成されてきている。これらにおいてはCIEEL分解により、いずれもヒドロキシアレーンカルボン酸エステルのオキシアニオンがエミッターとして生成する。本研究においては、ヒドロキシアレーン置換ケトンがエミッターとして生成するようなジオキセタンを設計合成し、発光が起るかどうかを検討した。その結果、エミッターがエステル型のものとは比べ、長波長(低エネルギー)発光の起ること、一重項化学励起効率にはさほど違いのないこと、電荷移動誘発分解が起り難いことなどがわかった。

「CIEEL型高効率化学発光基質の設計と合成」

松本正勝、有機合成化学協会誌、2003、61巻、595-604.

"Design and synthesis of CIEEL-type dioxetanes as a highly efficient chemiluminescent substrate"

われわれの研究を中心にして、CIEEL型高効率化学発光基質の設計と合成について記述した総合論文である。概要は以下の通り。

Simple 1,2-dioxetanes generate mainly triplet-excited carbonyl fragments on thermal decomposition, whereas dioxetanes substituted with an aromatic electron donor display intramolecular chemically initiated electron exchange luminescence (CIEEL), in which an electron transfer from an electron donor to the dioxetane ring occurs to induce its decomposition, emitting light. After the discovery of an adamantylidenedioxetane bearing a 3-siloxyphenyl moiety, a wide variety of CIEEL-active dioxetanes have been synthesized and examined with a view to understanding chemiluminescent and biluminescent mechanisms and applying these reactions to modern biological analysis. We describe here our study on design and synthesis of new CIEEL-type dioxetanes emitting light with high efficiency and also discuss the chemiexcitation process in the intramolecular CIEEL in aqueous system as well as in aprotic medium.

“Fundamental studies on the structures and spectroscopic properties of imidazo[1,2-a]pyrazin-3(7H)-one derivatives” Nakai, S.; Yasui, M.; Nakazato, M.; Iwasaki, F.; Maki, S.; Niwa, H.; Ohashi, M.; Hirano, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2003, 76, 2361-2387.

オワクラゲの発光におけるエミッターであるセレンテラミドとその誘導体であるイミダゾピラジン-3-オン類のUV, NMR, 蛍光スペクトルなど分光学的特性について構造と関連づけながら系統的に解析した。