

(研究題目) 生物化学発光の機構解析および光機能分子デバイスへの応用
A Analysis of Bio-, Chemiluminescence and Application to Molecular Photonics

(研究者) 寺西 克倫 三重大学生物資源学部 助手
Katunori Teranishi Research Associate, Faculty of Bioresources, Mie University

Unstable tert-butyldimethylsilyl peroxide of coelenterazine (Oplophorus luciferin) analogue has been synthesized by radical reaction of tert-butyldimethylsilyl hydroperoxide. This compound may be a key intermediate model in the bioluminescence and chemiluminescence of coelenterazine.

研究目的

先端技術の発展は画期的な機能を持つ材料の創出にかかっており新材料の応用開発研究は緊急の課題である。化学発光体は人工合成でき入手が容易なため多方面での機能性化学発光系の利用が考えられ、熱を出さない光源の貯蔵手段、生体成分の極微量分析法等がある。しかし、高発光量子収率を示す化学発光系は確立されておらず機能性発光系の開発の律速となっている。本研究では高発光量子収率を示す発光タンパク質エクオリンを研究対象とし、分子レベルにおいて有機化学的精密度で励起分子の関与する精密構造認識および機能発現の本質を解析し、励起分子の生成機構、発光収率に及ぼす因子の解明を行い機能性発光系の分子設計の基盤を確立する。

研究経過及び成果

発光タンパク質エクオリンの発光前駆体は、下村らの黄色化合物の構造決定および岸らの¹³C-NMR実験よりエクオリンのc・2位炭素に酸素分子が結合しペルオキシドあるいはヒドロペルオキシド構造を形成していると考えられている。しかし、我々の研究によりこれまで提出されていた黄色化合物の構造はあやまりであることが判明し、新たに5位ヒドロキシ体であると提出した。この新規に提出された構造より推定されるペルオキシド体の合成を検討し、その結果シリル基で保護された5位シリルペルオキシドセレンテラ

ジン同族体の合成に成功した。本化合物を -78°C でフッソアニオンによりシリル基を脱保護しペルオキシドアニオン体を生成したところ470 nmに発光極大をしめす発光を得た。しかし、この発光反応で得られた生成物にはエクオリンの発光生成物であるセレンテラミド体に相当するアミド体は存在しないことが判明した。これにより、5位ペルオキシド体はエクオリンの発光を再現できず、他の発光前駆体の可能性が示唆された。

一方、近年、生物・化学発光を利用した分析法の開発が急速に進歩している。その中で我々はOFF-ONスイッチ機能を有した光機能性分子システムの開発を検討している。本研究において、オワンクラゲの発光タンパク質エクオリン中の発光素子であるセレンテラジンの類縁体が発光反応阻止効果を有することを見いだした。セレンテラミン類縁体と2-ケトグルタル酸とのPd-C, H_2 による還元アミノ化により収率63%でジカルボン酸体を合成し、塩酸酸性により脱水閉環し収率80%でイミダゾピラジン体を得た。本化合物とエタノール、フェノール、2, 4-ジクロロフェノール、ジメチルアミン、メチルフェニルアミンとのDCCを用いた脱水縮合反応により各種誘導体を合成した。これらの誘導体を酸素溶存のN,N-ジメチルホルムアミドに 1×10^{-4} M濃度で溶解したところ、それぞれ単独では発光反応を示すが、特定の2種類の化合物の混合液では発光反応が阻害されることが明らかとなった。本発光阻害効果はトリエチルアミン等の塩基の添加により解除され発光反応が再度開始することが判明した。

発表論文リスト

Synthesis of silyl peroxide of coelenterazine (Oplophous luciferin) analogue for precursor of luminescence; Katsunori Teranishi, Minoru Isobe and Tetsuya Yamada, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 2565-2568.

口頭発表

- 1) 1993年10月中部化学関係学協会支部連合協議会秋大会；OFF-ONスイッチ機能を有する化学発光システムの開発に関する研究、寺西克倫、藪野佳寿郎、久松眞、山田哲也。
- 2) 1994年4月日本農芸化学会大会；発光分子間も分子認識による発光

反応制御系の開発に関する研究、寺西克倫、菰田淳子、久松眞、山田哲也。

- 3) 1994年6月生物発光化学発光研究会学術講演会；発光タンパク質エクオリンの発光部位に関する研究、寺西克倫。

学会発表申請済み（発表予定）

- 1) 1994年10月日本化学会第68秋季年会；発光タンパク質エクオリンの発光機構に関する化学的検討、寺西克倫、後藤俊夫、山田哲也。
- 2) 1994年10月光化学討論会；セレンテラジン同族体のベルオキシド体の合成および発光挙動、寺西克倫、中尾英和、久松眞、山田哲也。
- 3) 1994年10月光化学討論会；発光分子間の分子認識による発光反応制御系の開発に関する研究、寺西克倫、菰田淳子、久松眞、山田哲也。
- 4) 1994年10月第27回酸化反応討論会；発光タンパク質エクオリン様発光前駆体の合成及びその発光、寺西克倫、久松眞、山田哲也。