

29-0165 W52-3

光誘起電子移動の精密制御に基づく高感度 NO プローブの開発

○我部 有¹, 上野 匡¹, 浦野 泰照^{1,2}, 長野 哲雄¹ (¹東大院薬,²JST さきがけ)

【目的】光誘起電子移動 (PeT) 型蛍光プローブは、目的物質との反応前後で蛍光量子収率が劇的に変化することを検出原理としている。我々は、様々な構造修飾が可能な Boron dipyrromethene (BODIPY) 骨格を蛍光団として用い、PeT における電子供与部位と電子受容部位の組み合わせを最適化することで、従来の NO 蛍光プローブに比べ感度が 1 オーダー高い高感度 NO プローブ DAMBO、MAMBO 類の論理的開発に成功したことを前年会で報告した。しかしながら、MAMBO 類に関しては反応生成物であるトリアゾール体の pH による蛍光変化が再び観測された。この現象を解決するために、我々は BODIPY 骨格の新たな修飾部位を探索した。

【方法】BODIPY 骨格の 4 位のフッ素に着目し、この部位に構造修飾を施すことで PeT 過程を精査し、プローブの最適化を行った。

【結果、考察】4 位をメトキシ基に変換した DAMBOO は、トリアゾレート体での蛍光減少が抑えられた。これは、強い電子吸引性のフッ素基を置換したことで電子受容部位の還元電位が負に大きくなり PeT が起こりにくくなったためと考えられる。フッ素は BODIPY 平面上にないため、4 位置換は蛍光特性にほとんど変化を与えず、酸化還元電位にのみ影響することがわかった。MAMBO に関しては、電子供与能が大きいことから、 $R_b \cdot R_c$ の両方を置換した MAMBOO-P^H を合成したところ、NO 反応後、塩基性側でも十分な蛍光を発することがわかった。このように、BODIPY 骨格の 4 位置換も PeT 過程の精密制御に有用であることが示された。

