

# 29amS-003

Si 置換フルオレセインの化学平衡の解析とプローブ開発への応用

平林 和久<sup>1</sup>, ○花岡 健二郎<sup>1</sup>, 高柳 俊夫<sup>2</sup>, 長野 哲雄<sup>3</sup>, 浦野 泰照<sup>1,4</sup>(<sup>1</sup>東大院薬, <sup>2</sup>徳島大ソシオテクノ, <sup>3</sup>東大創薬オープンイノベーションセ, <sup>4</sup>東大院医)

【目的】フルオレセインはその高い水溶性、高い蛍光量子収率、確立された蛍光の off/on 制御法などから、蛍光プローブの母核として汎用されている代表的な緑色蛍光団である。その分子構造において、ベンゼン環部位 2 位のカルボキシ基は、高い水溶性を付与するとともに、弱酸性環境においてキサンテン環部位の 9' 位への求核攻撃によって分子内スピロラクトン環を形成し、無色・無蛍光の互変異性体を生じる。このような分子構造の変化は多くの研究者の興味を引き、古くから互変異性と酸塩基平衡を含むフルオレセインの化学平衡は研究されてきた。本研究においては、フルオレセインのキサンテン環 10 位の O 原子を Si 原子に置換した Si 置換フルオレセイン、すなわち、ベンゼン環部位 2 位にカルボキシ基を有する TokyoMagenta (TM) 類 (2-COOH TM) に着目し、そのフルオレセインとは大きく異なる pH 依存的な化学平衡の解析を行った。

【方法・結果】2-COOH TM を合成し、その光学特性の精査を行った。その結果、フルオレセインは酸性から中性において吸収スペクトルの形状が大きく変化するのに対し、2-COOH TM は酸性から中性においては可視光領域の吸収を持たず、塩基性になるに従い 580 nm の吸光度が上昇するという特徴的な吸収スペクトル変化を示した。特に、2-COOH TM は鋭い pH 依存的な吸光度変化を示すことが分かった。この吸光度の変化は、二相性のフィッティング式で解析でき、pH7-9 の間に 2 段階の酸解離 ( $pK_{a1} = 8.2$ 、 $pK_{a2} = 7.9$ ) かつ  $pK_{a1} > pK_{a2}$  であることが分かった。これら  $pK_{a1}$ 、 $pK_{a2}$  は、キャピラリー電気泳動法を用いた解析からも同じ値が算出された。

