

28V-am01

スピロ環構造を改変したローダミン系色素の合成と pH 応答性の評価

○細田 遼介¹, 神野 伸一郎^{1,2}, 澤田 大介^{1,2}, 上田 真史¹ (岡山大院医歯薬, ²理研 CLST)

【目的】アミノベンゾピラノキサントン系色素 (ABPX) は、外的刺激の強さに応じてスピロ環が開閉し、平衡種の構造と色が二段階に変化する特徴をもったローダミン系色素である。一方、外的刺激による構造変換と光物性変化の段階的な制御は、本色素群をケミカルセンサーやバイオ計測へ応用する要の分子技術となるが、それはまだ達成されておらず、スピロ環の開閉機構の詳細は未解明である。今回、スピロ環を構造改変した ABPX 誘導体を合成し、pH に対する発色の応答性を調べた。

【方法と結果】メチルアミン体 (2) は 既知化合物である 1 を還元した後、種々の置換基の導入と酸化反応に付すことで合成した。続いて、1 と 2 を DMSO に溶解させ緩衝液と混合した後、各 pH における吸収スペクトルを測定した。その結果、1 は pH 4~10 の範囲で、閉環体のスピロ環型構造に由来する吸収帯が紫外域に観測され、pH 3 以下ではモノカチオン型の生成は認められず、ジカチオン型構造の生成を認めた。一方で 2 は、紫外域の吸収帯が pH 4 付近で長波長化し、502 nm と 537 nm の振電構造を有する吸収帯を認めた。更に強酸性条件とすることで、先の吸収帯に加え、より長波長化した 546 nm と 605 nm の振電バンドが現れ色調が変化する様子を認めた。上記の結果より、2 は pH 変化によりスピロ環型構造からモノカチオン型構造を経由し、ジカチオン型構造を生成することがわかった。

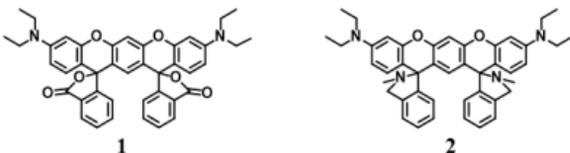


Fig. 1 Chemical structures of ABPX derivatives.