

9CN-pyronin の 10 位元素置換による新規共鳴ラマンプローブの開発

(東京科学大生命理工¹・東大先端研²・東京科学大自律システム材料学研究センター³) ○金井 駿介¹・藤岡 礼任¹・河谷稔¹・Spencer John Spratt²・車 一宏²・小関 泰之²・神谷 真子^{1,3}

Development of novel resonance Raman probes by substitution of the 10th atom of 9CN-pyronin (¹*Department of Life Science and Technology, Institute of Science Tokyo*, ²*Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo*, ³*Research Center for Autonomous Systems Materialogy (ASMat), Institute of Science Tokyo*) ○Shunsuke Kanai,¹ Hiroyoshi Fujioka,¹ Minoru Kawatani,¹ Spencer John Spratt,² Kazuhiro Kuruma,² Yasuyuki Ozeki,² Mako Kamiya^{1,3}

It has been demonstrated that Raman signals of nitrile group at 9th position of 9CN-pyronin derivatives can be detected with high sensitivity due to the resonance Raman effect. Their Raman shifts can be tuned by isotopic editing of CN group, ring expansion of xanthene scaffold, or substitution of 10th core atom. While rhodamine derivatives with a benzene ring at 9th position exhibit diverse optical properties through 10th-atom substitution, most of the reported 9CN-pyronin derivatives for Raman imaging had limited kinds of 10th atoms such as oxygen (O), carbon (C), or silicon (Si).

In this study, we set out to expand the vibrational properties of 9CN-pyronin derivatives by diversifying the atoms at 10th position. To test this, we synthesized and evaluated 14 kinds of 9CN-JXP derivatives, and it turned out that vibrational properties and subcellular localization can vary depending on the 10th atom. Furthermore, by combining three of these derivatives, we achieved three-color imaging in living cells.

Keywords: *Raman probe, 9CN-pyronin, simultaneous imaging*

キサンテン環 9 位にニトリルタグを有する 9CN-pyronin 誘導体は、共鳴ラマン効果によってニトリルのラマン信号を高感度に検出可能であることが知られており、CN 基の同位体置換、キサンテン環の環拡大、10 位元素の置換によってラマンシフト値を調節可能な多重イメージングプローブとして活用されている^{1,2}。ここで、9 位にベンゼン環を有する rhodamine 誘導体では 10 位を様々な元素に置換することで異なる光学特性を示すことが明らかとなっているが、ラマンイメージングプローブとして報告されている 9CN-pyronin 誘導体のほとんどは 10 位元素が O, C, Si のものに限られていた。

そこで本研究では、9CN-pyronin 誘導体の 10 位元素を展開することで、新たな振動特性を有したラマンプローブを開発できるのではないかと考えた。実際に、10 位を種々の元素で置換した 9CN-JXP 誘導体を計 14 種類合成・評価したところ、10 位元素に応じて異なる振動特性を示すことが明らかとなった。さらに、細胞内局在も誘導体間で異なり、開発した 9CN-pyronin 誘導体を組み合わせて用いることで、生きた細胞における同時 3 色イメージングに成功した。

1) L. Wei *et. al.*, *Nature*, **2017**, 544, 465–470. 2) Y. Miao *et. al.*, *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 4518.