

生物発光の高性能化を志向したイミダゾピラジノン化学発光系の電子求引基導入効果の評価

(電通大院情報理工¹⁾) ○兵藤 遊馬¹・神谷 弦汰¹・牧 昌次朗¹・平野 誉¹

An electron-withdrawing substituent effect on imidazopyrazinone chemiluminescence for high performance bioluminescence (¹Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications) ○Asuma Hyodo,¹ Genta Kamiya,¹ Shojiro Maki,¹ Takashi Hirano¹

Imidazopyrazinone derivatives including a bioluminescence substrate coelenterazine have chemiluminescence (CL) and bioluminescence (BL) reactivities. To develop a high-performance CL and BL imaging substrate, we investigated a substituent effect of electron withdrawing groups (EWG) at C6 and C8 of the imidazopyrazinone ring on the CL properties. Results indicate that the introductions of EWG groups induce slowing of the reaction rate, red-shifted emissions, and increase of luminescence efficiency. We will talk about the mechanisms of these substituent effects.

Keywords : *Imidazopyrazinone; Coelenterazine; Chemiluminescence; Substituent Effect; Electron-withdrawing Group*

海洋発光生物の多くはセレンテラジンなどイミダゾピラジノン(IP)骨格を持つルシフェリンを使って生物発光を示す。IP誘導体は塩基を含む有機溶媒中で化学発光を示し、反応機構は生物発光と共通であると考えられている。生物・化学発光は非侵襲的かつ高感度な生体イメージング技術などに利用され、発光基質の高性能化に向けた研究が数多く進められている¹。我々はIP発光系の系統的な置換基効果を検討してきた²。その結果から、電子求引基導入が波長制御や発光効率制御に有効なことが示唆された。本研究では、IP骨格の6,8位に電子求引性の強さの異なる置換フェニル基を持つ誘導体**1**を用い、化学発光特性に及ぼす置換基効果を検討した。

電子求引基としてCl, CF₃, CN基をもつ誘導体**1b-d**を合成し、ジフェニル体**1a**と比較しながら化学発光特性を調査した。塩基存在下のDMSO中の化学発光について反応速度、発光波長、化学発光量子収率を評価した結果、電子求引性の増強に伴う速度の低下、発光の長波長化、量子収率向上を見出した。対応する発光体の蛍光性も評価し、量子収率の構成因子の解析も加えて電子求引基導入による発光特性変化の要因を議論する。



1) A. Shakhmin, M. P. Hall, T. Machleidt, J. R. Walker, K. V. Wood, T. A. Kirkland, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, 15, 8559.

2) (a) R. Saito, T. Hirano, H. Niwa, M. Ohashi, *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 95; (b) Y. Takahashi, H. Kondo, S. Maki, H. Niwa, H. Ikeda, T. Hirano, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 6057. (c) R. Saito, T. Hirano, S. Maki, H. Niwa, *J Photoch Photobio A*, **2014**, 293, 12.