

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		化学結合形成反応を検出可能な Off-On 型蛍光分子の合成とその利用			
研究テーマ (欧文) AZ		Fluorescent Detection of Chemical Bond Formation Using Fluorogenic Off-On Molecules			
研究氏 代表 者	カナ CC	姓) マセ	名) ノブユキ	研究期間 B	2007 ~ 2008 年
	漢字 CB	間瀬	暢之	報告年度 YR	2009 年
	ローマ字 CZ	Mase	Nobuyuki	研究機関名	静岡大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		静岡大学工学部物質工学科・准教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>真に効率的な触媒を開発・探索することは、生産性・安全性を向上し、消費エネルギーの削減につながり、持続可能な社会を構築する上で重要である。しかし、従来の探索法はマンパワーに依存し、膨大な労力・時間・コストが必要であった。もし化学結合形成反応を直接モニタリング可能になるなら、反応を迅速に評価することができる。本研究では「化学結合形成反応における最適触媒・反応条件の超効率的特定法の開発」を目的として行った。</p> <p>前駆体として蛍光強度が弱く、反応の進行と共に蛍光強度が増加するアルデヒド型蛍光分子を設計・合成し、モデル反応として有機分子触媒のアルドール反応を検討した。まず、OFF-ON 型蛍光分子として三重項励起状態への項間交差により消光するホルミル基を蛍光基団に直接導入した分子をモデル分子とした。9-アントラセンカルボキシアルデヒドを用い、アルドール反応による蛍光強度変化を観察した結果、219 倍の蛍光強度の増加が確認された。リアルタイムモニタリングが可能であると考え、反応の経時変化を測定したが、24 時間後においても蛍光強度の増加は観測されなかった。アントラセンの立体障害により反応速度が低下したと考え、フェニル基と蛍光基団の間に三重結合を含む蛍光分子を合成した結果、アントラセン型蛍光分子では 122 倍、1-ナフタレン型蛍光分子において 368 倍、2-ナフタレン型蛍光分子において 303 倍の差を確認することができた。続いて、1-ナフタレン型蛍光分子を用いて経時変化を追跡した結果、反応の進行とともに蛍光の増大が観測され、さらにマイクロプレートリーダーを用いて同様に反応を追跡したところ、15 分、200 μL において蛍光強度の増大を確認した。</p> <p>以上のことから、本研究において合成した三重結合を含むアルデヒド型蛍光分子は最適触媒の探索に利用可能なアルデヒド型 OFF-ON 蛍光分子であることが明らかとなった。</p>					
キーワード FA	OFF-ON 型蛍光分子	化学結合検出用センサー	最適触媒スクリーニング	有機分子触媒	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 ^{GB}	Fluorogenic aldehydes bearing arylethynyl groups: Turn-on aldol reaction sensors							
	著者名 ^{GA}	N. Mase, T. Ando, F. Shibagaki, K. Takabe, F. Tanaka	雑誌名 ^{GC}	投稿予定					
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
雑誌	論文標題 ^{GB}								
	著者名 ^{GA}		雑誌名 ^{GC}						
	ページ ^{GF}	~	発行年 ^{GE}					巻号 ^{GD}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	
図書	著者名 ^{HA}								
	書名 ^{HC}								
	出版者 ^{HB}		発行年 ^{HD}					総ページ ^{HE}	

欧文概要 EZ

Fluorogenic substrates are useful for analysis of the progress of chemical transformations because product formation is directly observed as an increase in fluorescence. Fluorescence-based assay methods using fluorogenic substrates accelerate high throughput screening of catalysts and characterization of catalyzed reactions on a small scale. Since aldol reactions constitute important C-C bond forming reactions, the development of aldehydes that can be used for monitoring the progress of aldol reactions through an increase in fluorescence will facilitate searches for efficient aldol catalysts from libraries and rapid characterization of aldol catalysts. First, anthracene derivatives were evaluated. The aldol product, 4-(anthracen-9-yl)-4-hydroxybutan-2-one, was synthesized by an organocatalytic aldol reaction. Although the aldol was highly fluorescent in DMSO, the increase in fluorescence observed over the course of the reaction was moderate; the slope over 1 h was 0.094. The aldol reaction of aldehyde catalyzed by proline was too slow to obtain reasonable data. The bulky 9-anthracenyl group probably caused steric repulsion in the transition state of the C-C bond-forming step.

Suitable fluorogenic aldehydes should be conjugated between the aldehyde functional group and the fluorophore with a reasonable degree of planarity. Next, we designed the arylethynylbenzene derivatives. Fluorescence measurements showed that aldehydes emitted very weak fluorescence whereas aldols emitted strong fluorescence in DMSO. The ratio of fluorescence intensities was more than 100-fold. A significant increase in fluorescence was observed over the course of the reaction; the slope over 1 h was 3.68. This slope was 39-fold greater than that of the L-proline-catalyzed reaction of anthraldehyde. These results indicate that arylethynylbenzene derivative is an excellent fluorogenic aldehyde for monitoring the progress of aldol reactions in DMSO.