

フタルアルデヒド誘導体を用いたローダミン合成と性質の確認

応用生物科学専攻 分子生命化学講座 生態化学生物学 岡本允志

1. 緒言

ローダミンは細胞組織やタンパク質の標識に利用される赤色の蛍光化合物である。その合成手法は複数の経路が報告されているが、既知手法では蛍光団として導入する際の化学修飾に制限が大きい。本研究ではフタルアルデヒドを原料に用いることで、様々な分子の蛍光団として導入しやすいアルデヒド基を持つローダミン誘導体の直接合成を目指した。

2. 方法

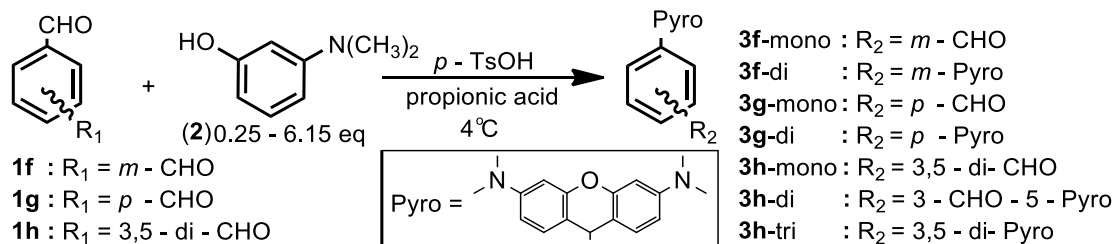
まず 1 分子中に複数のピロニル基を持つローダミン誘導体が合成可能か確認するため、プロピオン酸溶媒中で酸触媒(*p*-トシル酸)存在下、ベンズアルデヒド誘導体(1)のアルデヒド基 1 つにつきジメチルアミノフェノール(2)を 2.05 等量添加し、4°Cにて反応させた(Scheme 1)。続いて、未反応のアルデヒド基を残したローダミン誘導体を合成するため、(2)の等量を減らして反応させ、残った原料と生成物の存在比から最適な反応条件を検討した。(1f, g)を用いた場合は 0.25~2.50 等量、(1h)を用いた場合は 1.00~6.15 等量を試行した。存在比は、反応混合系の ¹H-NMR シグナルの積算値から算出した。また、本実験にて得られた化合物はこれまで報告の無い化合物であったため、光学特性の確認も行った。

3. 結果

1 分子中に 2 つのピロニル基を持つローダミン誘導体(3f, g-di)はそれぞれ 82%, 86%の収率で得られた。また、(1f, g)において(2)の等量を減らした実験の結果、0.50 等量以下では(3f, g-di)は生成されず、2.05 等量を超えると原料(1f, g)が全て消費されることを確認した。(3f, g-mono)の生成比は 2.05 等量で最大となり、この時単離収率はそれぞれ 72%, 70%となった。同様に、(1h)を用いた場合も 3.0 等量以下では(3h-tri)が生成されないことを確認した。光学特性に関しては、(3f, g-mono)の場合、最大励起、蛍光波長共に既知のローダミン誘導体と類似の性質を示した。一方、(3f, g, h-di, 3h-tri)の場合は最大励起、蛍光波長共に大きく短波長側にシフトしており、ストークスシフトの増大も確認された。

4. まとめ

フタルアルデヒド誘導体を用いることでピロニル基を複数持つローダミン誘導体の合成に成功した。また、(2)の等量制御により、アルデヒド基を残したローダミン誘導体を効率良く合成できることが分かった。光学特性に関しては、複数のピロニル基を持つ場合、蛍光が大きく短波長側にシフトすることが分かり、今後更なる精査が必要と考えられる。



Scheme 1. ローダミン誘導体合成