

キノリン型分子ワイヤーの電位応答性とその蛍光プローブへの応用

(宇都宮大学大学院 物質環境化学プログラム¹・宇都宮大学 産業イノベーション支援センター 先端計測分析部門²) ○河原田悠¹・六本木 誠²・為末慎吾¹・大庭 亨¹
 Synthesis of voltage-sensitive fluorescent probes with a quinoline-containing molecular wire
 (¹ Department of Material and Environmental Chemistry, Utsunomiya University Graduate School, ² Advanced Instrumental Analysis Department, Center for Industry-University Support, Utsunomiya University) ○Haruka Kawarada¹, Makoto Roppongi², Tamesue Singo¹, Toru Oba¹

Voltage-sensitive dyes (VSDs) are useful tools to reveal the activity of live neural tissues. VSDs with higher voltage-sensitivity and higher time-resolution have been required for better imaging. In view that intramolecular charge transfer of the dye has a crucial role for higher voltage-sensitivity, we have studied synthesis and properties of push-pull type molecular wires. Here we report the synthesis of novel dyes combining some fluorogenic cores with a molecular wire composed of quinoline, dimethylaminophenyl, and ethynyl moieties. A quinoline derivative possessing a methyl, ethoxycarbonyl, and bromo moieties at 2, 4, and 6 positions, respectively, was obtained from 5-bromoisatin and acetone. The methyl group was oxidized to a formyl group, followed by condensation with 2,4-dimethylpyrrole. Thus, obtained dipyrromethene was reacted with BF₃ to afford a quinolyl bodipy. Then this precursor was subjected to Sonogashira cross-coupling reaction to give the desired compound **1** in 7% yield. The dye **1** showed the absorption and fluorescence peaks at 520 and 545 nm in CHCl₃, respectively.

Keywords :fluorescent probe, voltage sensitivity, solvatochromism, quinoline, environment sensitive

脳の高次機能の解明のために、多数の神経細胞の活動を同時に、高い感度と高い時間分解能で測定できる膜電位感受性色素 (VSD) の開発が求められている。VSD の開発では、特に電位検出部の分子内電荷移動特性が鍵である。我々は、キノリンとジメチルアミノフェニル基を三重結合でつないだ分子ワイヤーが、電位検出部として良好な性質を持つことを明らかにしてきた。本研究では、この分子ワイヤーを種々の蛍光発色団と組み合わせた新規な VSD の合成を目的とした。

5-ブロモイサチンとアセトンから、2-メチル-4-エトキシカルボニル-6-ブロモキノリンを合成した。2位のメチル基をホルミル基に変換した後、2,4-ジメチルピロールと三フッ化ホウ素に順次反応させ、Bodipy 骨格を構築した。最後に、N,N-ジメチルアミノフェニルアセチレンとの菌頭・萩原クロスカップリングを行い、化合物 **1** を合成した (収率 7%)。この化合物はクロロホルム中で 510 nm に吸収極大を、545 nm に蛍光極大を示した。

