

糖は人間にとって重要な栄養素であるが、過剰な摂取は疾病のもとになる。そこで、水に溶けている多種類の糖を迅速に分析することは大変重要な課題であるが、これまではよい分析法がなかった。本研究により水の中の糖に特殊な分子を作用させることにより、光を当てると蛍光が出る物質に変えることができることが分かった。この原理を使えば、分析したい試料に光を照射して発生する蛍光の強度をはかることにより、水中の微量な糖を簡単に分析することができるようになる。医学、栄養学などに幅広い応用が期待される新しいセンサーの発見である。

【2G09】 糖認識機能を有するホウ酸型蛍光プローブ/シクロデキストリン複合体センサーの開発

(東北大院理・ノートルダム大¹)

早下隆士・童愛軍・山内晶世・B.D.smith¹・寺前紀夫

糖は、生命現象に不可欠な3大栄養素の1つとして知られており、免疫や情報伝達物質としての機能など、生体内で極めて重要な役割を果たしている。しかしながら糖はその構造の多様性から、水中における簡易、迅速かつ選択的な認識が極めて困難であり、まだ高感度、高選択的な糖センサーの設計指針は確立されていない。一方、ホウ酸は、水中で糖と選択的な錯形成を行うことが知られている。これまでにホウ酸を認識部位とする糖選択的な蛍光プローブがいくつか開発されているが、いずれも実用性に乏しく、糖が結合すると蛍光が消えてしまう消光型のプローブや、発蛍光型の機能はあるが、特殊な分子設計が必要で、構造的に完全な水中での利用が困難なプローブしか報告されていなかった。

本研究は、水に溶けにくいプローブを水中に可溶化できる、天然由来のシクロデキストリン(CyD)分子の包接機能に着目し、単純な構造のフェニルホウ酸を認識部位に持つ蛍光プローブとシクロデキストリンの複合体を用いて、水中で選択的な糖の認識を行ったものである。この研究の中で、 β -CyDが存在すると、水中でピレン蛍光団が電子ドナーとなり、フェニルホウ酸部位が電子アクセプターとなる全く新しい発光機構に基づいて、糖に対する選択的かつ高感度な蛍光応答が現れることを見いだした。すなわち、フェニルホウ酸では、酸解離平衡が存在するが($pK_a = 8.1$)、酸解離に伴い蛍光プローブ/ β -CyD複合体の蛍光強度も著しく増大することがわかった。この酸解離は、フルクトースとの結合により、低pH側にシフトし、その結果、実用上重要な中性pH条件で発蛍光型の糖の認識が可能であることを明らかにした。これは、ピレンからフェニルホウ酸部位への光誘起電子移動(PET)機構が、糖との結合により抑制される新しい応答機構に基づく糖認識センサーである。この原理を利用すれば、図に示すような超分子複合体の多点認識機能を利用して、より高度なセンサーへの展開が期待できる。

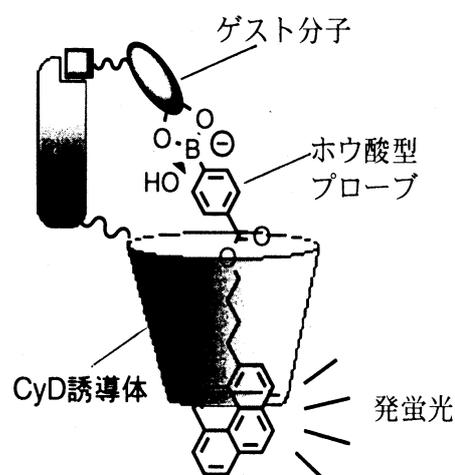


図 水中で糖を認識する新しい超分子センサー