

シクロデキストリン複合体の 糖認識メカニズムにおける蛍光の消光と復活

(上智大院・理工)

加納宏弥, 片野航平, 樺田英之, 南部伸孝, 早下隆士, 江馬一弘

Fluorescence intensity change in saccharide recognition mechanism by cyclodextrin complexes in water

(Sophia University)

*Hiroya Kanou, Kohei Katano, Hideyuki Kunugita,
Shinkoh Nanbu, Takashi Hayashita, Kazuhiro Ema*

【序】

血液中の糖の濃度である血糖値を測るセンサーとして、現在では酵素をベースにしたものが用いられているが、高コストで熱に弱く体内でのモニターが困難といった欠点がある。そこで開発されたものが、ボロン酸型蛍光プローブ C1-APB (図 1) とシクロデキストリン (CD) が超分子複合体を形成したセンサーである [1]。この複合体は光照射したときに、糖と結合しているか否かで蛍光の強度が変化するという機能を持っている。しかし、糖認識過程の光物理的なダイナミクスは解明されていないのが現状である。本研究では、フェムト秒レーザーを用いた光学測定および量子化学計算により蛍光の消光と復活のメカニズムについての新たな知見を得たので報告する。

【試料および実験】

CD はグルコシド結合によって結合した環状構造をしており、環状構造内部に疎水性の分子を取り込み水に可溶化するという機能を持っている。β-CD の環状構造内部に C1-APB が包接した超分子複合体は光励起によりピレン由来のモノマー蛍光を示す。また C1-APB は糖と安定に結合し、pH=7 の水中において糖と結合していない場合は蛍光が消光するのに対して、糖と結合すると消光していた蛍光が復活するという機能を持っている。本実験では水と DMSO を適当な割合で混合したものを溶媒とした。測定に用いた光源は吸収測定では Xe ランプ、発光測定ではフェムト秒光パラメトリック増幅器の第二次高調波で励起波長は 344nm とし、測定は全て室温で行った。

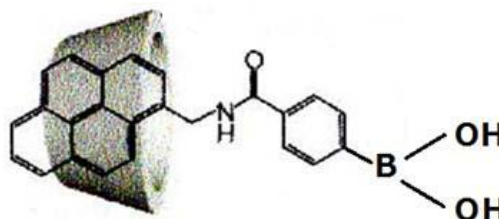


図 1 C1-APB/β-CD 複合体

【計算方法】

基底関数には藤永らの MIDI を使い、多配置自己無同着場法 (MCSCF 法) により S_0 状態および S_1 状態で構造最適化を行った。すべての量子化学計算には、量子化学計算プログラムパッケージ MOLPRO2010 を用いた。

【結果と考察】

C1-APB についての量子化学計算から、 $S_1 - S_0$ 間の電子遷移においてはピレンの π 電子由来の分子軌道しか寄与しないことがわかった (図 2)。さらに発光測定の結果より、C1-APB の発光スペクトルにはピレンのモノマー蛍光の構造が観測できる。

C1-APB/ β -CD 複合体の糖

認識メカニズムはピレン部位からフェニルボロン酸部位への光誘起電子移動であると報告されてきた [2]。この報告に従うならば、DMSO100%の溶媒に C1-APB を溶かした場合、光誘起電子移動反応により励起エネルギーは無輻射過程により失活するはずである。しかし本実験において DMSO100%の溶媒に対してもピレンのモノマー蛍光が観測された (図 3)。これは糖の有無による発光の消光・復活のメカニズムがこれまで考えられてきた光誘起電子移動反応のモデル [2] に若干の修正が必要であることを示唆している。光吸収測定や発光の時間分解測定、計算結果等の詳細については当日発表する。

【参考文献】

- [1] 早下隆士, 山内晶世 他 [分析化学 Vol.50] p.355 (社団法人日本分析化学会, 2001)
 [2] A. Yamauchi, et al. Topics in Fluorescence Spectroscopy, Springer, 11, pp. 237 (2006)

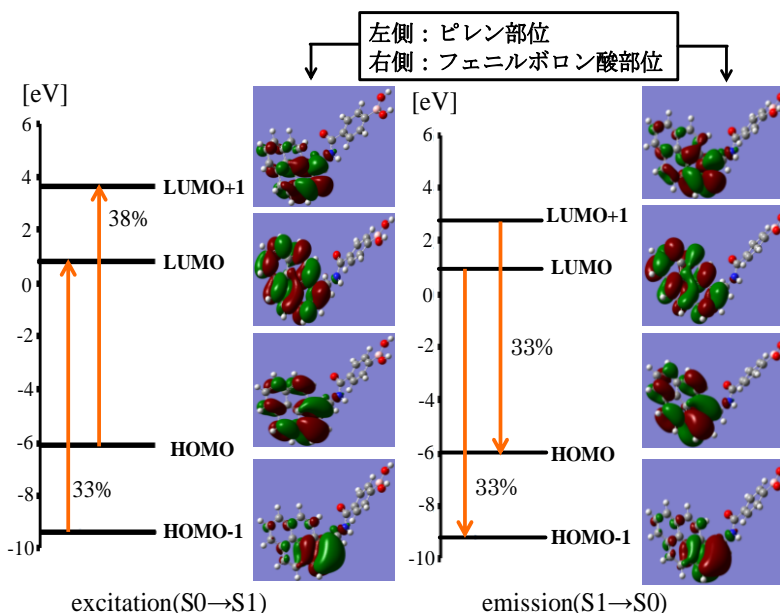


図 2 C1-APB の電子遷移の計算結果。excitation (左) と emission (右)

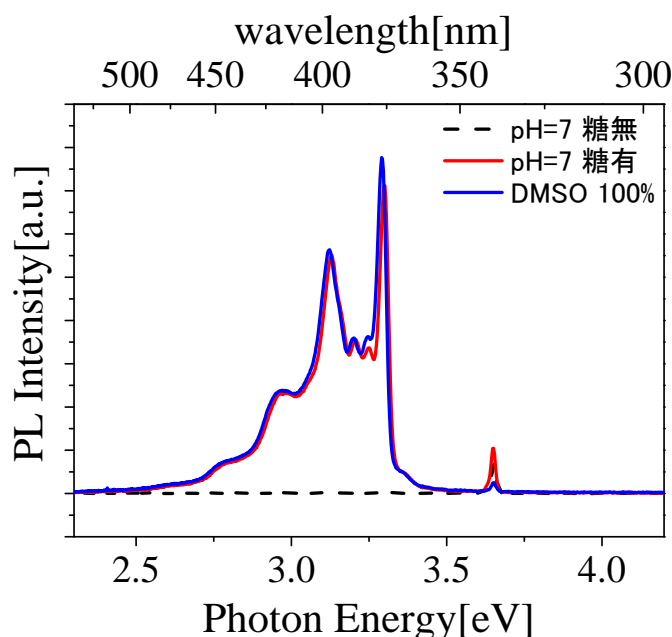


図 3 発光スペクトル。破線は C1-APB/ β -CD, pH=7 10%水-90%DMSO 溶媒。赤色線は C1-APB/ β -CD+糖, pH=7 10%水-90%DMSO 溶媒。青色線は C1-APB, DMSO100%溶媒。