

フェニルポロン酸修飾シクロデキストリンの分子間包接を利用した糖応答性超分子ポリマーの構造解析

○中村 公薫¹, 江川 祐哉¹, 関 智宏¹, 小田 慶喜², 山ノ井 孝², 関 俊暢¹(¹城西大薬,²野口研)

【目的】我々は、糖と結合するフェニルポロン酸 (PBA) をシクロデキストリン (CyD) に修飾した PBA-CyD を調製し、PBA-CyD の溶解性が糖濃度に応じて変化することを報告している。この特性は、PBA 残基が別の分子の CyD 部位に包接されるという超分子構造に由来すると考えられる。すなわち、PBA-CyD は超分子構造のため溶解性が低い、PBA と糖が結合すると超分子構造が崩壊し、溶解性が上昇すると考えている。本研究では PBA 残基と CyD 部位が分子間相互作用していることを確認するため、円二色性スペクトルによる構造解析を実施した。

【方法】PBA-CyD 溶液を調製し、円二色性スペクトルを測定した(pH 7.4, 37°C)。ここに未修飾 CyD を添加したときの変化を観察した。

【結果と考察】PBA- α -CyD 単独のとき、240 nm 付近で負の楕円率が得られた。これは CyD の空孔を貫く軸に対し、PBA の遷移モーメントが垂直であることを意味し、PBA 部位が CyD 空孔を覆っているものと考えられた。PBA- α -CyD 溶液に未修飾 α -CyD を加えると、楕円率は負から正へと変化した。これは未修飾 CyD の空孔内を PBA 残基が占める形で分子間相互作用したことにより PBA 残基の向きが変化したためと考えられた。PBA- β -CyD と β -CyD の組合せでも同様に変化した、PBA- β -CyD と β -CyD との結合定数(258 M^{-1})は PBA- α -CyD と α -CyD との結合定数(58 M^{-1})より高い結果が得られた。この結果は PBA- β -CyD が強い超分子構造を持つことを示すものであり、糖応答性の実験結果と一致する。以上、円二色性スペクトルによる結果から、PBA-CyD の PBA 残基と CyD は CyD 内部で分子間相互作用をし、その相互作用が超分子構造の形成や強度に関与することが示された。