

広範囲の pH で糖応答性を示すボロン酸修飾アゾ色素の合成

○下村 有輝<sup>1</sup>, 江川 祐哉<sup>1</sup>, 関 俊暢<sup>1</sup>(<sup>1</sup>城西大薬)

【目的】我々は、可視吸収スペクトルの変化を示す糖センサー化合物として、ボロン酸をアゾ基のオルト位に修飾した色素を報告している。これまでの色素は、分子内にボロン酸とアゾ基の間に強い B-N 相互作用が存在し、その吸収極大が 500 nm 付近にあった。pH 11 程度でボロン酸と糖が結合すると、OH<sup>-</sup>がホウ素に配位するようになり、B-N 相互作用が消失して吸収極大は短波長側に移動する。この糖による吸収変化メカニズムでは OH<sup>-</sup>が必要であり、高 pH でないと吸収変化が得られないという課題があった。本研究では、糖により広い pH 範囲で可視吸収スペクトルの変化を示すアゾ色素を探索することを目的とし、アゾ基のオルト位にハロゲンを導入し、その糖応答性の pH 依存性を調査した。

【方法】オルト位にハロゲンを導入したアニリンを 3-*N,N*-ジメチルアミノフェニルボロン酸とジアゾカップリングさせ、色素を合成した。色素溶液にフルクトースまたはグルコースを添加し、各濃度における可視吸収スペクトルの測定を行って糖応答性を評価した。

【結果・考察】ハロゲンを導入した色素は、pH 10 付近で過去の色素と同様に B-N 相互作用が消失する応答を示した。一方、pH 4 から pH 8 では、糖の存在により吸収極大が長波長側に移動するという B-N 相互作用が強まる応答が見られた。ハロゲンを導入した色素の pH 4 から pH 8 での吸収極大は 450 nm であり、B-N 相互作用が弱く、そのため、B-N 相互作用が強まる方向への変化が観測されたと考えられる。この B-N 相互作用が強まる過程は OH<sup>-</sup>を必要としない。そのことが、広範囲の pH で糖によって可視吸収が変化した理由と考えられる。量子化学計算でも、B-N 相互作用が増強し、吸収極大が長波長側に移動するメカニズムが支持された。