

# 27PA-am039S

ボロン酸残基を有するクロコニン誘導体による蛍光糖化学センサーの構造解析

○下村 有輝<sup>1</sup>, 江川 祐哉<sup>1</sup>, 三木 涼太郎<sup>1</sup>, 関 俊暢<sup>1</sup> (城西大薬)

【目的】我々は、これまでにクロコニン酸と 3-(*N,N'*-ジメチルアミノ)フェニルボロン酸を反応させることで得られる **Dye 1** を報告している。**Dye 1** は HEPES 緩衝液中で糖の添加により吸収極大が 611 nm から 628 nm へ長波長変化を示した。この変化は pH 5 から pH 10 の広範囲の pH 条件下で観察された。また、糖不在下で 611 nm での励起により 631 nm に蛍光極大を示し、糖を添加することにより蛍光強度の減少を伴って 643 nm へ蛍光極大が長波長変化を示した。しかしながら、**Dye 1** の分子構造とその糖による変化の詳細は、明らかになっていない。我々は、クロコニンの酸素原子と近接するボロン酸残基との間に分子内相互作用が生じ、これが糖応答メカニズムに関与していると考えた。本研究では、<sup>11</sup>B-NMR を利用して **Dye 1** の構造解析を試みた。

【方法】ODS カラムを用いた HPLC で精製した **Dye 1** をメタノール-*d*<sub>4</sub> で溶解し、<sup>11</sup>B-NMR の測定を実施した。

【結果・考察】糖不在下における **Dye 1** の <sup>11</sup>B-NMR の化学シフトは、1.09 ppm であった。このことから、**Dye 1** のホウ素はメタノール中で sp<sup>3</sup> 混成軌道を取り、ボロン酸残基はイオン形として存在することが示唆される。そのことからさらに、クロコニンの酸素原子と近接するボロン酸残基のホウ素原子との間に、分子内配位結合が形成されていることが推察される。このことは、量子化学計算による構造最適化と NMR スペクトル予測によっても支持された。今後、**Dye 1** の糖応答メカニズムに関わる構造変化について調査する予定である。

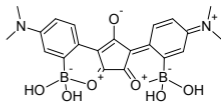


Figure 1 Structure of **Dye 1**.