

光の極限制御・積極利用と新分野開拓  
2017 年度採択研究者

2018 年度  
実績報告書

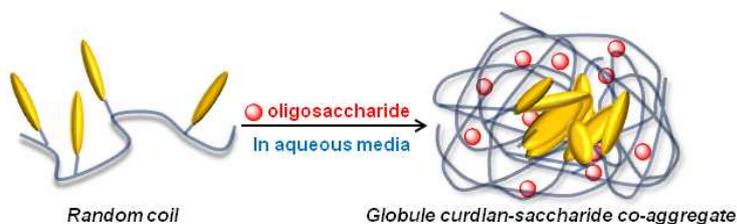
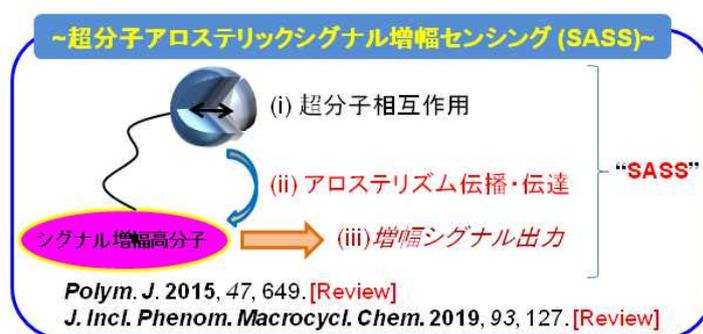
福原 学

東京工業大学理学院化学系  
准教授

光学出力を増幅できるアロステリック計測

## § 1. 研究成果の概要

2018 年度では、これまでに提唱してき Supramolecular Allosteric Signal-amplification Sensing (SASS; 超分子アロステリックシグナル増幅センシング)(右上図)について、*J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2019, 93, 127.にてより詳細に執筆した。その一例として、多糖であるカードランを化学センサーとする水溶液中でのオリゴ糖センシングを報告した(右下図)。ポルフィリン発色団として、フリーベース、亜鉛配位、アルミニウム配位ポルフィリンを修飾したカードランは、水溶液中では globule 構造となり、



*J. Org. Chem.* in press. [ACS Editors' Choice][Supplementary Cover]

この空孔にオリゴ糖が取り込まれることによる構造変化を円二色性(CD)スペクトルで読み取るセンシング方法である。実際に、リポーターとして生体系での利用に適した可視部に強い吸収を持つポルフィリンを導入した3種のカードラン誘導体を合成し、AFMならびに分光学的手法を用いて各ポルフィリン修飾カードランの構造とキロプティカル特性を明らかにするとともに、CD スペクトルにより水溶液中における選択的糖認識能を明らかにした。DMSO 中では 420 nm 付近にポルフィリン特有の鋭い Soret 帯が見られるが、10% DMSO 水溶液中では3種のカードラン誘導体の全てにおいて

淡色効果およびブロードニングが観測されたことから、修飾ポルフィリン同士がスタックしていることが明らかとなった。これらを踏まえ、10% DMSO 水溶液中での糖認識能を検討した。亜鉛配位体は不均一な凝集体を形成するためか、アカルボース添加時の CD 強度の再現性が低かった。一方、フリーベースおよびアルミニウム配位体では、アカルボース濃度に対して CD カップレットの振幅が直線的に増加し、後者では定量的センシングが可能で、検出下限は 100  $\mu\text{M}$  であった。標的オリゴ糖の包接メカニズムにおいて、比較的大きな Hill 係数( $\sim 10$ )が観測されたことから、正の協同性が働いていることが明らかとなった。従って、オリゴ糖センシングにおいて正のアロステリズムによる増幅センシングが可能であった。

## § 2. 研究実施体制

- ① 研究者: 福原 学 (東京工業大学理学院化学系 准教授)
- ② 研究項目
  - ・ポリチオフェンセンサーの合成、分光解析
  - ・カードランセンサーの合成、分光解析
  - ・機能性分子の静水圧分光分析