糖鎖の溶媒和に関する NMR 解析

(北陸先端大マテリアル¹・名市大院薬²)○龍岡 博亮¹・山口 拓実¹² NMR analyses of the hydration behavior of carbohydrates (¹School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, ²Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University) ○Hiroaki Tatsuoka,¹ Takumi Yamaguchi¹.²

The biological function of oligosaccharides is provided mainly through the interaction with lectins. Conformation, dynamics, and hydration structure of oligosaccharides are potential factors for regulating the selectivity and affinity in carbohydrate recognitions. We have been elucidating the conformational dynamics of oligosaccharides to understand the physicochemical mechanism of their biological functions. On the other hand, analyzing carbohydrate hydration still remains a challenge. In this study, we performed NMR analyses to approach the hydration behavior of oligosaccharides.

High mannose-type oligosaccharides and their corresponding lectins are involved in the quality control of glycoproteins in the endoplasmic reticulum. We focused on disaccharides, Manα1-2Manα and Glcα1-3Manα, which are the structures appearing at the non-reducing end of a high mannose-type oligosaccharide. The synthesized disaccharides were solved in a solvent in which water and DMSO were mixed at a constant ratio to control the hydration state. NMR analyses of the prepared solutions indicated that the exchange of carbohydrate hydroxyl protons with water protons occurred at different rates between the two disaccharides. Obtained results suggested that a unique solvation environment is formed according to the oligosaccharide structure.

Keywords: Oligosaccharide; NMR; Hydration

糖鎖の生物機能は主として、レクチンとの相互作用を通して発揮される。こうした 糖鎖認識における選択性や親和性には、糖鎖のコンフォメーションや運動性に加え、 水和構造も重要な要素として関与すると考えられる。私たちはこれまでに、糖鎖機能 の物理化学的なメカニズムの理解を目指し、糖鎖の動的立体構造の解明に取り組んで きた。一方、糖鎖の水和に関しての知見は、未だ限られている。本研究では、核磁気 共鳴(NMR)法を用いて、糖鎖の溶媒和環境の解析に取り組んだ。

高マンノース型糖鎖は各種レクチンと協働し、小胞体内における糖タンパク質の品質管理に関わっている。高マンノース型糖鎖の非還元末に見られる二糖構造、 $Man \alpha$ 1-2 $Man \alpha$ 、および $Glc \alpha$ 1-3 $Man \alpha$ に着目し、解析対象とした。合成した二糖を、糖鎖の水和状態をコントロールするために水と DMSO を一定の割合で混合した溶媒へ溶かし、NMR 解析を行った。その結果、これらの二糖構造では、糖の水酸基と水との間のプロトン交換速度に違いがあることがわかった。糖鎖構造に応じて、異なる溶媒和環境が形成されることを示唆するものと考えられる。