

リンカーとして機能する剛直な色素骨格を有した長波長蛍光ジボロン酸修飾スクアリリウム色素によるマルトオリゴ糖の分子認識

(埼玉大院理工¹・大阪府立大院工²) ○佐々木 佑真¹・半田 友衣子¹・前田 壮志²・齋藤 伸吾¹

Fluorescent Molecular Recognition of Maltooligosaccharide Using Diboronic Acid-Functionalized Squaraine Dyes with a Rigid Linker (¹*Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ.*, ²*Grad. Sch. Eng., Osaka Prefecture Univ.*) ○Yuma Sasaki¹・Yuiko Handa¹・Takeshi Maeda²・Shingo Saito¹

Recognition of sugar chains plays an important role in the biological activity. We have developed some oligosaccharide-recognition fluorescent molecules. In previous studies, boronic acid-functionalized squaraine dyes (SQ-BA) were designed. When the boronic acid moiety in the dye forms a cyclic ester with a *cis*-diol group in monosaccharides, the fluorescence intensity dramatically increases. However, oligosaccharides showed no reactivity to the SQ-BA dyes.

In this work, diboronic acid-functionalized squaraine dyes (SQ-DBA) with a rigid linker were newly designed (see Fig. 1). While SQ-DBA forms non-emissive aggregates in the absence of saccharide in aqueous solution, emissive monomeric saccharide-SQ-DBA complex forms in the presence of the diol in saccharides. SQ-DBA recognized not only monosaccharides but also maltooligosaccharides. Especially, the dyes reacted selectively with maltooligosaccharides with high binding constants owing to the rigid dye structure working as a linker. In addition, the recognition of Lewis sugars and sugars on the cancer cell surface will be presented.

Keywords: Fluorescence Probe; Oligosaccharide Recognition; Equilibrium analysis; Cell imaging; Squaraine Dye

糖鎖は生命現象において重要な役割を担っている。生体内に存在する様々な糖鎖を分子認識することを目指し、当研究グループではオリゴ糖認識する蛍光色素分子の開発を行ってきた。以前の報告¹⁻³⁾

では、広いπ電子系を有するスクアリリウム色素 (SQ) に糖分子の *cis*-ジオールと環状エステルを形成するフェニルボロン酸基を化学修飾した 4 種類の色素分子 (SQ-BA) 群を開発し、種々の単糖およびオリゴ糖に対する蛍光応答性を調査した。これら SQ-BA 色素分子群を用いた場合、単糖類の蛍光認識には成功したものの、オリゴ糖に対しては蛍光応答が見られなかった。

そこで、本研究では剛直な SQ 色素骨格を発光部位かつリンカーとして機能させ、二つのフェニルボロン酸基を化学修飾した色素分子 (SQ-DBA) 群を新たに設計した (Fig. 1)。SQ-DBA は水溶液中で会合体を形成して消光するが、糖分子中の二つのジオールと多点結合することで単量体に解離し、長波長蛍光を発する。SQ-DBA 群の蛍光認識特性を調査した結果、単糖だけでなく二～五糖のマルトオリゴ糖に蛍光応答を示した。本発表では、分子設計、マルトオリゴ糖との平衡解析およびレイス糖鎖やがん細胞表面の糖鎖認識についても報告する。

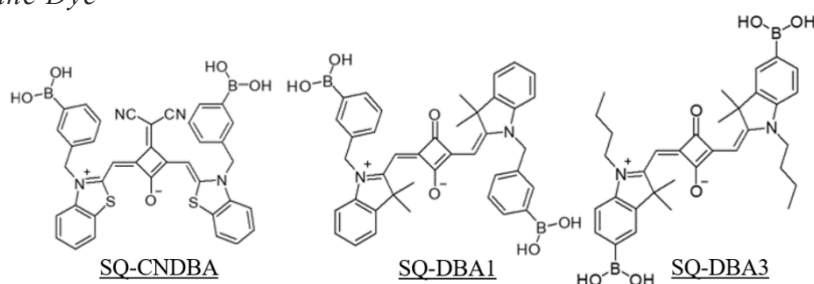


Fig. 1 Chemical structures of SQ-DBA dyes used in this study.

1) S. Saito et al., *Anal. Chem.*, **2012**, 84, 2454. 2) S. Saito et al., *Sensors*, **2012**, 12, 5420. 3) K. Ouchi et al., *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 1933.