

## ジスルフィド結合を介してピレン基を導入した水溶性シクロファンの合成と還元応答

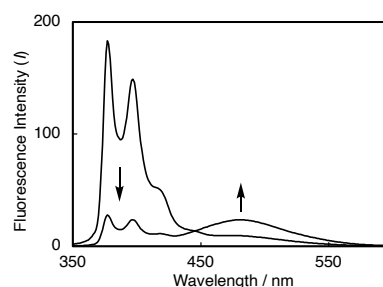
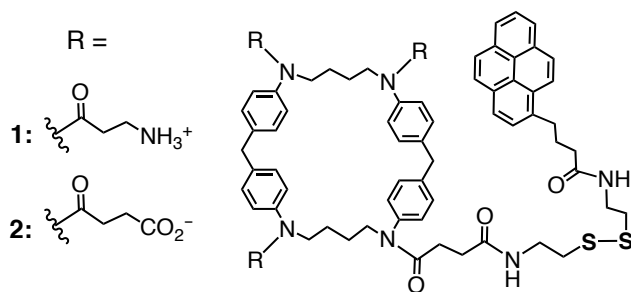
(福岡大院理<sup>1</sup>) 今村 悟<sup>1</sup>・宮崎 隆聡<sup>1</sup>・○林田 修<sup>1</sup>

Synthesis and reduction-responsive properties of water-soluble cyclophanes having a pyrene moiety through disulfide linkage (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Fukuoka University*)  
Satoru Imamura,<sup>1</sup> Takaaki Miyazaki,<sup>1</sup> ○Osamu Hayashida<sup>1</sup>

Currently, stimuli-responsive supramolecular aggregates based on host-guest inclusion complexation has attracted much attention for the development of intelligent and smart materials.<sup>1</sup> Among all stimulus-triggered responses, disulfide bonds have been frequently utilized as a reductively degradable linkage. We designed and synthesized cationic and anionic cyclophanes having a fluorescent pyrene moiety linked through a cleavable disulfide bond (**1** and **2**, respectively), as a stimuli-responsive host. We will report synthesis, supramolecular coaggregation, and reduction-responsive disaggregation of the cyclophane-based host-guest conjugates with emphasis on fluorescent properties.

**Keywords** : Cyclophane; Stimuli-responsive Host; Supramolecular Aggregates

近年、ホストゲスト化学に基づいた超分子会合体の形成挙動<sup>1</sup>を pH や還元剤などの外部刺激によって制御する試みが活発に行われている。我々は還元応答的に開裂するジスルフィド結合に注目し、ジスルフィド結合を介してピレン基を導入したカチオン性およびアニオン性シクロファン (**1** および **2**) を合成した。末端にカルボキシレート基を有する **2** は炭酸緩衝液 (pH 10) 中においてピレン特有のモノマー蛍光を示した (図 1)。 **2** の水溶液に還元剤としてグルタチオン (GSH) を添加すると、モノマー蛍光が減少し、エキシマー蛍光が増加した (図 1)。GSH により **2** のジスルフィド結合が開裂し、生じたピレンのチオラート体がミセル様の会合体を形成したためと考えられる。一方、**2** を **1** と共存させた場合には水中で超分子会合体が形成され、さらに GSH の添加により会合体形成が解消されることが動的光散乱測定からも示された。この還元応答的な超分子会合体の解消は **2** のモノマー蛍光強度の減少を伴う蛍光スペクトルの変化からも追跡可能であることがわかった。



**Fig. 1.** Fluorescence spectra of **2** before and 30 min after addition of GSH in carbonate buffer (pH 10) at 298K.

1) O. Hayashida, K. Shibata, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 5493.