

ジスルフィド結合で連結したピレン二量体のレシオ型蛍光応答とシクロファンからなる超分子会合挙動

(福岡大院理¹) 林田 有未¹・宮崎 隆聡¹・○林田 修¹

Ratiometric fluorescence responses of disulfide-linked pyrene dimer and supramolecular association behavior with cyclophane hosts (¹ Graduate School of Science, Fukuoka University) Yuumi Hayashida, ¹Takaaki Miyazaki, ¹ ○Osamu Hayashida¹

Recently, attention is being paid to the development of stimuli-responsive supramolecular assemblies based on host-guest chemistry. A pyrene dimer linked by a reductively cleavable disulfide bond (**1**) was developed as ratiometric fluorescence guest molecule. **1** showed strong excimer emission as well as monomer emission peaks in DMSO aqueous solution. Upon addition of cyclophane dimer as a host molecule to the DMSO aqueous solution containing **1**, excimer emission originated from **1** decreased along with a slight increase of the monomer emission, reflecting supramolecular association. In addition, dynamic light-scattering measurements (DLS) showed the presence of molecular aggregates with an average diameter of 500 nm.

Keywords : Pyrene dimer; Excimer; Supramolecular assemblies

最近、我々はチオール基に応答して還元的に開裂するジスルフィド結合を用いて、2つのピレン部位を連結した蛍光分子 (**1**) を開発した。リン酸緩衝液 (pH 7)–DMSO 中、**1** は 377 および 398 nm のモノマー蛍光に加えて 490 nm 付近のピレン部位の分子内スタッキングに起因するエキシマー蛍光を示した (Fig.1)。**1** の DMSO 水溶液にチオール基を持つシステイン (Cys) を添加したところ、ジスルフィド–チオール交換反応による **1** の還元体 (チオール) を生じ、レシオ型の蛍光応答であるエキシマー蛍光の減少とモノマー蛍光の増大を示した。一方、ゲスト分子として捉えた **1** の DMSO 水溶液にホスト分子であるシクロファン 2 量体 (**2**) を添加したところ、ホストゲスト複合体の形成に伴うエキシマー蛍光の減少が観測された (Fig.1)。また動的光散乱測定から平均粒径 500 nm の超分子会合体の形成が示唆された。これら超分子会合体の Cys 添加に伴う還元応答について検討したので報告する。

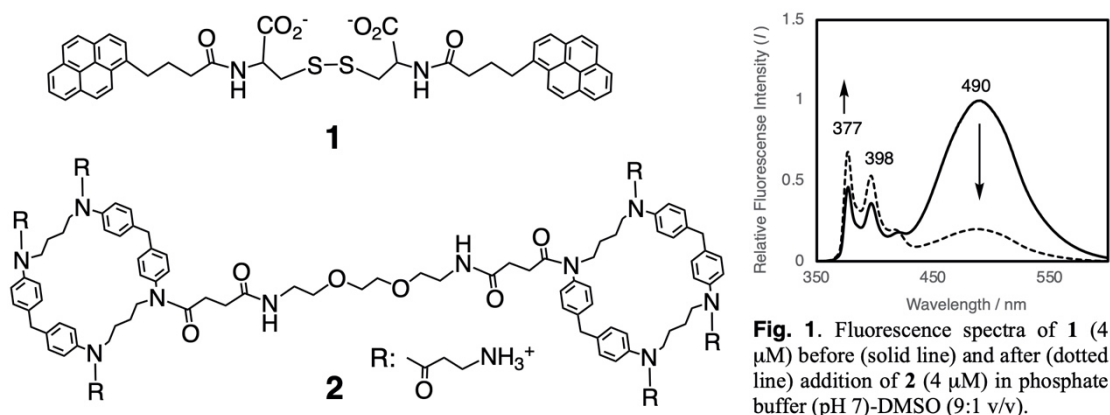


Fig. 1. Fluorescence spectra of **1** (4 μM) before (solid line) and after (dotted line) addition of **2** (4 μM) in phosphate buffer (pH 7)–DMSO (9:1 v/v).