

## ジスルフィド結合で連結したピレン二量体の合成とシスチンのレシオ型蛍光検出

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

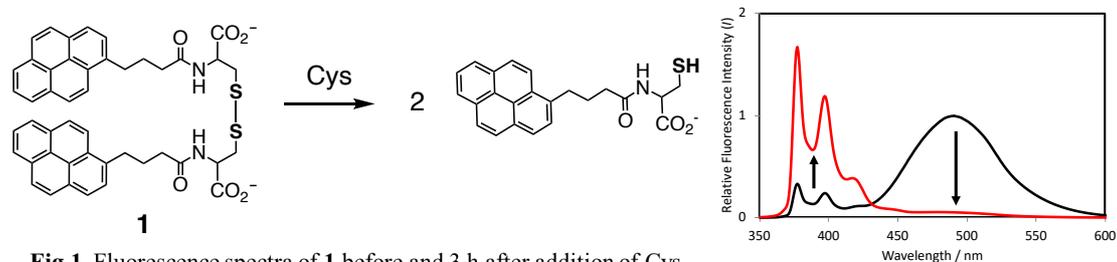
Ratiometric fluorescence sensing for cysteine and homocysteine by disulfide-linked pyrene dimer (<sup>1</sup> Graduate School of Science, Fukuoka University)

○Yuumi Hayashida,<sup>1</sup>Takaaki Miyazaki,<sup>1</sup> Osamu Hayashida<sup>1</sup>

Recently, attention is being paid to the development of fluorescent probes to specifically detect biomolecules. We synthesized a pyrene dimer linked by a reductively cleavable disulfide bond (**1**) to develop a ratiometric fluorescence probe for amino acids and peptide having a thiol group. **1** showed weak monomer emission peaks and strong excimer emission. Ratiometric fluorescence detection for cysteine (Cys) of **1** was successfully executed. Upon addition of Cys to a DMSO aqueous solution containing **1**, excimer emission originated from **1** decreased along with the increase of the monomer emission, reflecting thiol-disulfide exchange reaction. Similar fluorescence spectral changes were observed for homocysteine and glutathione, while **1** showed almost no spectral changes for other amino acids without thiol groups.

**Keywords** : Pyrene Dimer; Excimer; Cysteine; Thiol-disulfide Exchange Reaction

最近、特異的に生体分子を検出するために蛍光プローブ<sup>1</sup>の開発が注目されている。システインやホモシステインに対するレシオ型蛍光プローブとしてジスルフィド結合で連結したピレン二量体 (**1**) を合成した。ジメチルスルホキシド (DMSO) 水溶液中 (1:1 v/v) で、**1** は弱いモノマー蛍光と共に強いエキシマー蛍光を示した (図1)。**1** の DMSO 水溶液にシステイン (Cys) を添加するとチオール・ジスルフィド交換反応により、**1** に由来するエキシマー蛍光が減少し、代わりにモノマー蛍光が増加した。同様の蛍光スペクトル変化はホモシステイン (Hcy) やグルタチオンでも観察された。**1** のジスルフィド結合が開裂してチオール体を生じることが MALDI TOF MS 測定から確認された。一方、チオール基を持たない他のアミノ酸ではほとんど蛍光スペクトル変化が認められなかった。Cys や Hcy をレシオ型で蛍光検出することに成功した。また、**1** の Cys や Hcy などに対する蛍光スペクトルの応答速度は、用いた DMSO 水溶液の pH に大きく依存し、塩基性緩衝液中でより加速されることもわかった。



**Fig.1** Fluorescence spectra of **1** before and 3 h after addition of Cys.

1) S. Kusano, K. Matsumoto, O. Hayashida, *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 3599.