親水性スペーサで連結したホストゲストコンジュゲートの合成と 超分子会合体の形成

(福岡大院理¹) ○河内 悠仁¹・宮﨑 隆聡¹・林田 修¹

Synthesis and Supramolecular Aggregates of Host-guest Conjugates Linked by Hydrophilic Spacers (¹Graduate School of Engineering, Fukuoka University) OHaruto Kawachi, ¹ Takaaki Miyazaki, ¹ Osamu Hayashida ¹

As an amphiphilic host-guest conjugate, we designed and synthesized Boc-O8 which is constructed with a tetraaza[6.1.6.1]paracyclophane having Boc-β-alanine side chains and a pyrene as a hydrophobic guest linked by a hydrophilic ethyleneoxy chain. Dynamic light scattering (DLS) measurements revealed that Boc-O8 formed aggregates with particle sizes of several hundred nm in water. In addition, the fluorescence spectrum of the aqueous dispersion of Boc-O8 showed a characteristic pyrene excimer, suggesting that the pyrene groups are in close proximity to each other in the aggregate. Furthermore, when hydrochloric acid was added to the aqueous dispersion, the fluorescence intensity of the pyrene excimer decreased, and DLS measurements also confirmed the disappearance of the aggregates. These results suggest that the Boc groups of Boc-O8 were removed by the addition of hydrochloric acid to give water-soluble N-O8.

Keywords: Host-guest Conjugate; Cyclophane; Molecular Aggregate; DLS

シクロファンと疎水性ゲストの間をリンカーで連結したホストゲストコンジュゲート (HGCs) は、濃度に応じて自己包接体や超分子会合体を形成する。本研究では、両親媒性の HGC として、Boc-β-アラニン側鎖を有するテトラアザ [6.1.6.1] パラシクロファンと疎水性ゲストとしてのピレンを親水性のエチレンオキシ鎖で連結したBoc-O8 を分子設計し、合成した。 動的光散乱測定 (DLS)より、水中において Boc-O8 は粒径が約 200 nm の会合(凝集)体を形成することがわかった。また、Boc-O8 の懸濁液の蛍光スペクトル測定では、特徴的なピレンエキシマーを示したことから、会合体中では Boc-O8 のピレン基どうしが近接していることが示唆された。さらに、Boc-O8 の懸濁液に IN 塩酸を添加したところ、ピレンエキシマーの蛍光強度が減少し、DLS 測定からも大きな会合体の消失が確認された。塩酸添加に伴って Boc-O8 のBoc 基が除去されて水溶性の N-O8 が生じたものと考えられる。さらに、親水性のエチレンオキシ鎖長の異なる HGCs の合成、およびそれらの会合挙動や酸添加に伴う会合体の解消挙動に及ぼすリンカーの影響についても報告する。

Boc-O8:
$$R = H$$

N-O8: $N+O8 = H$

N-O8: $N+O8 = H$