

アクリジン骨格を持つ新規アザヘリセンの合成とその物性解析

(京大院人環¹⁾ ○中條 萌絵子¹・廣戸 聡¹

Synthesis and properties of novel aza[5]helicene with acridine backbone (¹*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○Moeko Chujo,¹ Satoru Hiroto¹

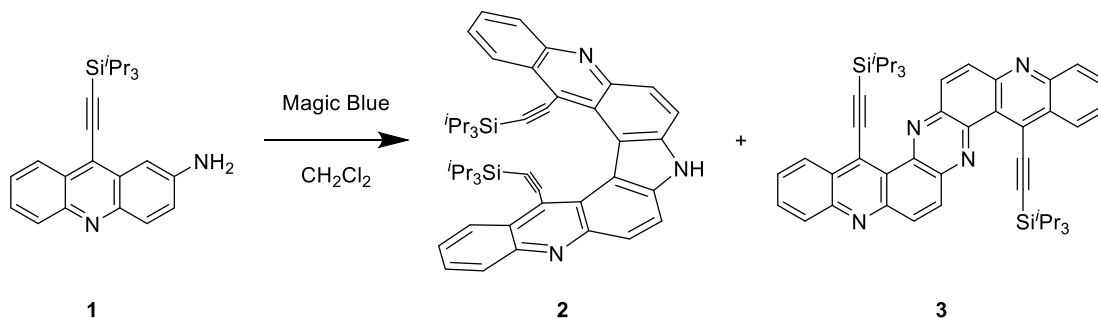
Helicenes are widely investigated π -conjugated molecules that have helical structures and excellent optical properties. Previously, we found a simple method for synthesizing π -extended azahelicenes with oligoacene backbone that exhibit excellent luminescence and chiral luminescence properties. Dye emitting and absorbing in the near-infrared region has been actively studied as a bioprobe, but there are few reports on helicene-based near-infrared dyes.

In this study, we synthesized novel helicene **2** with pyridine-type nitrogen for the purpose of exhibiting bathochromic shift, adding water solubility, and increasing molecular stability. Acridine **1** with an amino group and a triisopropylsilyl ethynyl group was prepared. In the oxidation of compound **1**, target compound **2** and compound **3** were successfully synthesized by using Magic Blue which is stronger oxidizing reagent than DDQ. Both compounds showed luminescence, and the luminescence showed interesting behavior in methylene chloride, changing upon addition of acid or light irradiation.

Keywords : Azahelicene; Acridine; Photochromism

ヘリセンは螺旋構造をもつ π 共役化合物であり、近年様々な類縁体が合成されている。当研究室ではこれまでにオリゴアセンを骨格とした π 拡張アザヘリセンの簡便な合成法を見出し、優れた発光およびキラル発光特性を示すことを報告している¹⁾。また、近赤外領域に発光および吸収を示す色素は、生体プローブとして盛んに研究されているが、ヘリセンをベースとした近赤外色素の報告は限られている。

本研究では長波長領域への吸収・発光の発現や水溶性の付与、化合物の安定性の増大を目的としてピリジン型の窒素原子を導入した新規ヘリセン **2** の合成を行った。具体的には、まず2位にアミノ基、9位にトリイソプロピルシリルエチニル基を持つアクリジン **1** を合成した。化合物 **1** を DDQ で酸化したところ目的化合物は得られず、より酸化力の強い Magic Blue を用いることで目的化合物 **2** および化合物 **3** の合成に成功した(Scheme 1)。化合物 **2** および **3** は発光を示し、その発光は塩化メチレン中で酸の添加や光照射によって変化するという興味深い挙動を示した。



Scheme 1. Oxidation of 2-amino-9-TIPSethynylacridine with Magic Blue.

1) Hiroto, S. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10333.