

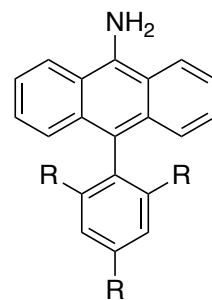
10-アリール-9-アミノアントラセンの合成, 構造および光学的性質

(北里大理¹⁾ 寺川 元¹・舟田 侑之助¹・上田 寛治¹・山浦 貴久¹・○内山 洋介¹・松沢 英世¹

Synthesis, structure, and optical properties of 10-aryl-9-aminoanthracenes (¹*School of Science, Kitasato University*) Gen Terakawa,¹ Yunosuke Funada,¹ Kanji Ueda,¹ Takahisa Yamaura,¹ ○Yosuke Uchiyama,¹ Hideyo Matsuzawa¹

We have developed a new fluorescence reagent by taking advantage of optical properties of 9-aminoanthracene (**9AA**) for *in vivo* imaging of hypoxia.^{1,2} To avoid the same photodimerization as **9AA** and keep responding toward only oxygen, we synthesized **MeO9AA** bearing a 2,4,6-trimethoxyphenyl group and **Mes9AA** bearing the mesityl group at the 10-position of **9AA**. Crystallizations of **MeO9AA** from benzene and that of **Mes9AA** from isopropanol were successful under nitrogen and the dark condition. Each NH₂ group was placed on the same plane as the anthracene skeleton, showing the similarity with the optimized structures by the DFT calculations. In fluorescence spectra, the fluorescence intensity at around 524 nm of **Mes9AA** in CH₂Cl₂ was about 5 times stronger than that of **MeO9AA**. **Mes9AA** was found to reversibly respond toward oxygen under the UV irradiation. We also wish to report their optical properties based on the DFT calculations and those of other **9AA** derivatives. *Keywords: Fluorescence reagent; Photodimerization; Oxygen responsibility; Crystal structure; Fluorescence spectra*

生体内の低酸素領域をイメージングすることを目的として、9-アミノアントラセン (**9AA**) の光学特性を利用した新規蛍光剤を開発している^{1,2}。今回、**9AA** と同様な光二量化を防ぎ、酸素応答性を示す **9AA** 誘導体を合成する目的で、10 位に 2,4,6-トリメトキシフェニル基およびメシチル基を導入した **MeO9AA** および **Mes9AA** を合成した。窒素および暗条件下、ベンゼンから **MeO9AA** とイソプロパノールから **Mes9AA** の結晶化に成功した。それぞれのアミノ基は、アントラセン環と同平面上の配座を示し、DFT 計算による最適化構造と類似していた。蛍光スペクトルでは、CH₂Cl₂ 中の **Mes9AA** の 524 nm の蛍光強度は、**MeO9AA** よりも 5 倍以上強く、光照射下、**Mes9AA** は酸素と可逆的に反応することが分かった。また、DFT 計算に基づいたこれらの光学特性と他の **9AA** 誘導体の性質についても併せて報告する。



Mes9AA: R = Me
MeO9AA: R = OMe

- 1) (a) Y. Uchiyama, R. Watanabe, T. Kurotaki, S. Kuniya, S. Kimura, Y. Sawamura, T. Ohtsuki, Y. Kikuchi, H. Matsuzawa, K. Uchiyama, M. Itakura, F. Kawakami, H. Maruyama, *ACS Omega*, **2017**, 2, 3371, (b) 内山洋介, 化学工業, **2021**, 72(5), 325.
- 2) (a) Y. Uchiyama, S. Yamagishi, T. Yamaura, K. Kanazawa, H. Maruyama, *Bioorg. Med. Chem.*, **2023**, 91, 117407, (b) 内山洋介, 腎と透析, **2024**, 97(3), 504.