

双性イオン構造を有するアザピレン誘導体の合成と性質

(阪公大院理) ○西畑 雄人・舘 祥光・小寄 正敏

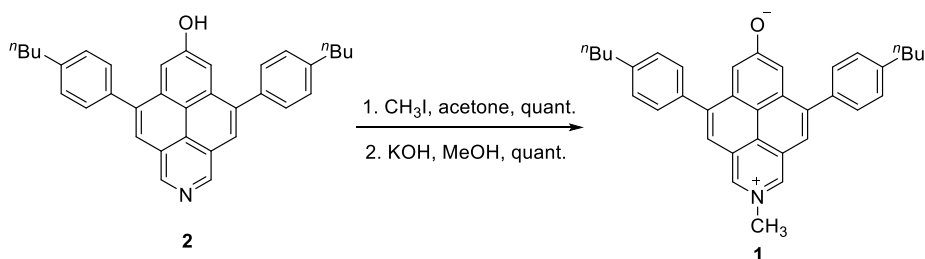
Synthesis and Properties of Azapyrene Derivatives with Pyridinium-Phenolate-Type Zwitterionic Structures (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Yuto Nishihata, Yoshimitsu Tachi, Masatoshi Kozaki

Pyridinium-Phenolate-Type zwitterions are sensitive to changes in the external environment and undergo dramatic changes in their photophysical properties. Research has focused on derivatives with large dihedral angles between the pyridine and benzene rings. On the other hand, derivatives with a small dihedral angle are expected to exhibit different properties from those of conventional compounds, as the quinoid structure is expected to contribute to the molecular properties. In this study, compound **1** with this zwitterionic structure in the 2-azapyrene skeleton was synthesized and its properties were evaluated. The 7-hydroxy-2-azapyrene derivative **2** was first synthesized by a reported method. After quaternization of the pyridine nitrogen atom of **2**, the resulting compound was quantitatively converted to **1** by treatment with base. Compound **1** showed absorption at a maximum wavelength of 330 nm in MeOH. On the other hand, a CH₂Cl₂ solution of **1** showed absorption at a maximum wavelength of 340 nm, indicating negative solvatochromism. When the MeOH solution of **1** was excited at 300 nm, fluorescence with a maximum wavelength of 420 nm was observed. Fluorescence with a maximum wavelength of 410 nm was observed when a CH₂Cl₂ solution was used for the measurement.

Keywords : azapyrene, zwitterionic compound, solvatochromism, pyridine, fluorescent

ピリジニウム-フェノレート型双性イオン類には外部環境変化に応答して光物理特性が劇的に変化する化合物が知られており、それら化合物の特性は溶媒極性指標などに利用されてきた。これまでピリジン環とベンゼン環の二面角が大きな誘導体を中心に研究が展開されてきた。一方、ピリジン環とベンゼン環の二面角が小さな化合物では、分子特性にキノイド型構造の寄与が期待できるため、従来化合物とは異なった性質が予測される。しかし、そのような誘導体の報告例は少ない。本研究では、この双性イオン構造を 2-アザピレン骨格に導入した化合物 **1** を合成し、その性質を調べた。

Scheme 1



最初に文献既知の方法で 7-ヒドロキシ-2-アザピレン誘導体 **2** を合成した。化合物 **2** のピリジン窒素原子を四級化した後、得られた化合物を塩基で処理することで定量的に **1** へ変換した (Scheme 1)¹⁾。UV-Vis 吸収スペクトルを測定すると化合物 **1** はメタノール中で極大波長 330 nm の吸収を示した。一方、化合物 **1** のジクロロメタン溶液は極大波長 340 nm をもつ吸収を示し、負の吸収ソルバトクロミズムが観測された。また、**1** のメタノール溶液を波長 300 nm の光で励起すると極大波長 420 nm をもつ蛍光が観測された。ジクロロメタン溶液を用いて測定を行うと極大波長 410 nm (励起波長: 300 nm) をもつ蛍光が観測された。講演では化合物 **1** の合成と特性を詳細に述べる。

1) R. Molenda, S. Boldt, A. Villinger, P. Ehlers, P. Langer, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 12823-12842.