物は結晶状態でも蛍光特性を示した。蛍光波長はホルミル基を二つ持つ化合物では、溶液中に比べて100 nm長波長シフトしていた。これは結晶中でのJ会合型の分子配列に由来する。他の化合物では溶液中と発光波長は変化がないものの、蛍光量子収率が向上した。これは溶液中ではアリールエチニル部分の回転により、無輻射失活が優先されるのに対し、結晶中では分子の運動が抑制されるためであると考えられる。各誘導体の溶液に酸を加えると、イミダゾール部位がプロトン化されることで電子状態が変化し、発光波長はホルミル基を有する誘導体では短波長側に、それ以外の誘導体は長波長側にシフトする、ハロクロミズムを示すことを明らかにした。同様な変化は固体状態でも見られ、固体でもハロクロミズムを示す。単結晶X線結晶構造解析にも成功しており、特異な結晶構造に由来する発光挙動を示すことが分かった。これらの内容についてはNew Journal of Chemistry誌に論文を投稿している。In this study, 4,5-disubstituted imidazole and imidazolium derivatives were prepared and measured fluorescence property both in the solution and in the solid-state. Furthermore, their solvatochromic property and halochromic property were investigated. First, 4,5-diarylethynylimidazole derivatives with an electron-donating and accepting substituent at the 4th and 5th positions of imidazole moiety were synthesized. They were prepared by regioselective Sonogashira coupling to 5-bromo-4-iodoimidazole obtained by selective deiodinatior and bromination. All derivatives with electron-accepting substituents exhibited solvatochromism in which the emission wavelength changes depending on the polarity of the solvent. In particular,	Reio Associated Reposi	tory of Academic resources					
### Publisher とのでは、	Title	イミダゾール骨格を有する外部刺激応答型有機発光分子の研究					
Publisher 慶應義塾大学 2021	Sub Title	Investigation of the external stimuli-responsive organic fluorophore with imidazole skeleton					
Publication year	Author	三浦, 洋平(Miura, Youhei)					
### Jatic DOI Abstract Abstract Apstract	Publisher	慶應義塾大学					
Abstract A.5位にアリールエチニル基が置換したイミダソール及びイミダソリウム誘導体の溶液、固体中での発光特性と溶媒極性、酸添加に対するクロミズム特性について研究を行った。はじめにイミダソールの4、5位に電子供与/求引性置換基を導入した4.5-ジアリールエチニルイミダソール誘導体を含成し、その発光特性を調べた。合成は選択的な服当つ素化を用いて得られた、5・ブロモ・43ードイミダソールに対する位置選択的な顧頭カップリングにより行った。電子求引性置換基を導入した誘導体はすべて、溶媒の極性に応じて発光液度が変化するソルバトクロミズムを示す。特に4位にメトキシ基、5位にホルミル基を有する化合物はトルエン中とアセトニリル中で80 nmの発光波長の差が見られ、顕著なソルバトクロミズムを示す。特に4位にメトキシ基、5位にホルミル基をつ持つ化合物では、溶液中に比べて100 nm最液長シアトしていた。これは結晶中での少合型の分配が回れまで、溶液中には、イで100 nm最液長シアトしていた。これは結晶中での少合型の分配が回れまで、溶液中ではアリールエチニル部分の回転により、無輻射失活が優先されるのに対し、結晶中ではケチの運動が抑制されるためであると考えられる。各誘導体の溶液に酸を加えると、イミダソール部位がプロトン化されることで電子状態が変化し、発光波長はホルミル基を有する誘導体では短波長側に、それ以外の誘導体は長波長側にシフトする、ハロクロミズムを示すことを明らかにした。同様な変化は固体状態でも見られ、固体でもハロクロミズムを示す。単結晶X線結晶構造解析にも成功しており、特異な結晶構造に由来する発光学数を示すことが分かった。これら内容についてはNew Journal of Chemistry誌に論文を投稿している。In this study、4.5-disubstituted imidazole and imidazolium derivatives were prepared and measured fluorescence property both in the solution and in the solid-state. Furthermore, their solvatochromic property and halochromic property were investigated. First、4,5-diarylethynylimidazole derivatives with an electron-donating and accepting substituent at the 4th and 5th positions of imidazole moiety were synthesized. They were prepared by regioselective Sonogashira coupling to 5-bromo-4-iodoimidazole obtained by selective deiodination and bromination. All derivatives with electron-accepting substituents exhibited solvatochromism in which the emission wavelength changes depending on the polarity of the solvent. In particular, compounds with a methoxy group at the 4-position and a formyl group at the 5-position exhibited a difference in emission wavelength of 80 nm between in toluene and in accepting substituent exhibited solvatochromism which the emission wavelength for derivatives with a formyl group at the 5-position exhibited and formyl group at the 5-position exhibited in the solid-sta	Publication year	2021					
4.5位にアリールエチニル基が置換したイミダゾール及びイミダゾリウム誘導体の溶液、固体中での発光特性と溶媒体性、酸添加に対するクロミズム特性について研究を行った。はじめにイミダゾールの4、5位に電子供与水引性置換基を導入した45・ジアリールエチニルイミダゾール誘導体を合成し、その発光特性を調べた。合成は選択的な脱ヨウ素化を用いて得られた、5・プロモ・4ヨードイミダソールに対する位置選択的な関面カップリングにより行った。電子求引性置換基を導入した誘導体はすべて、溶媒の極性に応じて発光波長が変化するソルバトクロミズムを示す。特に4位にメトキシ基、5位にホルミル基を有する化合物はトルエン中とアセトトリル中で80 mmの発光波長の差が見られ、顕著なソルバトクロミズムが電影された。これらの化合物は結晶状態でも蛍光特性を示した。蛍光波長はホルミル基を一つ持つ化合物では、溶液中に比べて100 mm長波長シアトしていた。これは結晶中でのJ会合型の分子配列に由来する。他の化合物では溶液中と発光波長は変化がないものの、蛍光量子収率が向上した。これら溶液中ではアリールエチニル部分の回転により、無輻射失活が優先されるのに対し、結晶中では分子の運動が削制されるためであると考えられる。名誘導体の溶液に酸を加えると、イミダゾール部位がプロトン化されることで電子状態が変化し、発光波長はホルミル基を有する誘導体では短波長側に、それ以外の誘導体は長波長側にシフトする、ハロクロミズムを示す。上巻温末線結晶構造解析にも成功しており、特異な結晶構造に由来する発光学動を示すことが分かった。これらの内容についてはNew Journal of Chemistry話に論文を投稿している。In this study、4.5-diarylethynylimidazole and imidazolium derivatives were prepared and measured fluorescence property both in the solution and in the solid-state. Furthermore, their solvatochromic property and halochromic property were investigated. First、4.5-diarylethynylimidazole derivatives with an electron-donating and accepting substituent at the 4th and 5th positions of imidazole moiety were synthesized. They were prepared by regioselective Sonogashira coupling to 5-bromo-4-lodoimidazole obtained by selective deiodination and bromination. All derivatives with electron-accepting substituents exhibited solvatochromism in which the emission wavelength changes depending on the polarity of the solvent. In particular, compounds with a methoxy group at the 4-position and a formyl group at the 5-position exhibited a difference in emission wavelength of 80 nm between in toluene and in acetonitrile, confirming remarkable solvatochromism. When acid was added to the solution of each derivative, the imidazole moiety was protonated to change the electronic state, and the emission wavelength shifted to the short wavelength for derivatives with a formyl group at the long-wavelength in the solid-state. We have also succeeded in a halyzing the single crystal X-ray crystal structure. The solid-state fluor	Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2020.)					
の発光特性と溶媒極性、酸添加に対するクロミズム特性について研究を行った。はじめにイミダゾールの4、5位に電子供与/求引性置換基を導入した4.5ジワールエチニルイミダゾール豚導体を合成し、その発光特性を調べた。合成は選択的な脱ヨつ素化を用いて得られた、5・プロモ-4・ヨードイミダゾールに対する位置選択的な関頭カップリングにより行った。電子求引性置換基を導入した豚導体はすべて、溶媒の危性に応じて発光波長が変化するソルバトクロミズムを示す。特に4位にメトキシ基、5位にホルミル基を有する化合物はトルエン中とアセトニトリル中で80 nmの発光波長の差が見られ、顕著なソルバトクロミズムが確認された。これらの化合物は結晶状態でも蛍光特性を示した。蛍光波長はホルミル基を一つ持つ化合物では、溶液中に比べて100 nm長波長シフトしていた。これは結晶中でのJ会合型の分子別に由来する。他の化合物では溶液中と発光波長は変化がないものの、蛍光量子収率が向上した。これは溶液中ではアリールエチニル部分の回転により、無輻射失活が優先されるのに対し、結晶中では分子の運動が抑制されるためであると考えられる。名誘導体では短波長側に、それ以外の誘導体は長波長側にシフトする、ハロクロミズムを示す。単結晶X線結晶構造解析にも成功しており、特異な結晶構造に由来する発光楽数を示すことが分かった。これらの内容についてはNew Journal of Chemistry誌に論文を投稿している。In this study, 4.5-disubstituted imidazole and imidazolium derivatives were prepared and measured fluorescence property both in the solution and in the solid-state. Furthermore, their solvatochromic property and halochromic property were investigated. First、4.5-diarylethynylimidazole derivatives with an electron-donating and accepting substituent at the 4th and 5th positions of imidazole moiety were synthesized. They were prepared of influorescence property were investigated. First、4.5-diarylethynylimidazole derivatives with an electron-donating and accepting substituent at the 4th and 5th positions of imidazole moiety were synthesized. They were prepared by regioselective Sonogashira coupling to 5-bromo-4-iodoimidazole obtained by selective deiodination and bromination. All derivatives with electron-accepting substituents exhibited solvatochromism in which the emission wavelength for 60 nm between in toluene and in acetonitrile, confirming remarkable solvatochromism. When acid was added to the solution of each derivative, the imidazole moiety was protonated to change the electronic state, and the emission wavelength shifted to the short wavelength for derivatives with a formyl group and to the long-wavelength in the solid-state. We have also succeeded in analyzing the single crystal X-ray crystal structure. The solid-state fluorescence property was affected by the molecular packing in the c	JaLC DOI						
Genre Research Paper		の発光特性と溶媒極性、酸添加に対するクロミズム特性について研究を行った。はじめにイミダゾールの4、5位に電子供与水引性置換基を導入した4.5・ジアリールエチニルイミダゾール誘導体を合成し、その発光特性を調べた。合成は選択的な脱ヨウ素化を用いて得られた、5・プロモ4・ヨードイミダゾールに対する位置選択的な関頭カップリングにより行った。電子求引性置換基を導入した誘導体はすべて、溶媒の極性に応じて発光波長が変化するソルバトクロミズムを示す。特に4位にメトキシ基、5位にホルミル基を有する化合物はトルエン中とアセトトリル中で80 nmの発光波長の差が見られ、顕著なソルバトクロミズムが確認された。これらの化合物は結晶状態でも蛍光特性を示した。蛍光波長はホルミル基を二寸持つ化合物では、溶液中に比べて100 nm長波長シフトしていた。これは結晶中でのJ会合型の分子配列に由来する。他の化合物では溶液中と発光波長は変化がないものの、蛍光量子収率が向上した。これは溶液中ではアリールエチール部分の回転により、無輻射失活が優先されるのに対し、結晶中では分子の運動が抑制されるためであると考えられる。各誘導体の溶液に酸を加えると、イミダゾール部位がプロトン化されることで電子状態が変化し、発光波長はホルミル基を有する誘導体では短波長側に、それ以外の誘導体は長波長側にシフトする、ハロクロミズムを示すことを明らかにした。同様な変化は固体状態でも見られ、固体でもハロクロミズムを示すことを明らかにした。同様な変化は固体状態でも見られ、固体でもハロクロミズムを示すことを明らかにした。同様な変化は固体状態でも見られ、固体でもパロクロミズムを示すことが分かった。これらの内容についてはNew Journal of Chemistry誌に論文を投稿している。In this study、4,5-disubstituted imidazole and imidazolium derivatives were prepared and measured fluorescence property both in the solution and in the solid-state. Furthermore, their solvatochromic property and halochromic property were investigated. First、4,5-diarylethynylimidazole derivatives with an electron-donating and accepting substituent at the 4th and 5th positions of imidazole moiety were synthesized. They were prepared by regioselective Sonogashira coupling to 5-bromo-4-iodoimidazole obtained by selective deiodination and bromination. All derivatives with electron-accepting substituents exhibited solvatochromism in which the emission wavelength changes depending on the polarity of the solvent. In particular, compounds with a methoxy group at the 4-position and a formyl group at the 5-position exhibited a difference in emission wavelength of 80 nm between in toluene and in acetonitrile, confirming remarkable solvatochromism. When acid was added to the solution of each derivative, the imidazole moiety was protonated to change the electronic state, and the emission wavelength shifted to the short wavelength for derivatives with a formyl group and to the long-wavelength of the office and the solid-state. We have also succeeded in analyzing the single					
	Notes						
URL https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2020000008-20200132	Genre	Research Paper					
	URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=2020000008-20200132					

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって 保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

2020 年度 学事振興資金 (個人研究) 研究成果実績報告書

研究代表者	所属	理工学部	職名	専任講師	補助額	100 ((C) -	千円
	氏名	三浦 洋平	氏名(英語)	Youhei Miura			(0)	

研究課題 (日本語)

イミダゾール骨格を有する外部刺激応答型有機発光分子の研究

研究課題 (英訳)

Investigation of the external stimuli-responsive organic fluorophore with imidazole skeleton

1. 研究成果実績の概要

4,5 位にアリールエチニル基が置換したイミダゾール及びイミダゾリウム誘導体の溶液、固体中での発光特性と溶媒極性、酸添加に対するクロミズム特性について研究を行った。

はじめにイミダゾールの 4,5 位に電子供与/求引性置換基を導入した 4,5-ジアリールエチニルイミダゾール誘導体を合成し、その発光特性を調べた。合成は選択的な脱ヨウ素化を用いて得られた、5-ブロモ-4-ヨードイミダゾールに対する位置選択的な薗頭カップリングにより行った。電子求引性置換基を導入した誘導体はすべて、溶媒の極性に応じて発光波長が変化するソルバトクロミズムを示す。特に4位にメトキシ基、5位にホルミル基を有する化合物はトルエン中とアセトニトリル中で80 nm の発光波長の差が見られ、顕著なソルバトクロミズムが確認された。これらの化合物は結晶状態でも蛍光特性を示した。蛍光波長はホルミル基を二つ持つ化合物では、溶液中に比べて100 nm 長波長シフトしていた。これは結晶中でのJ会合型の分子配列に由来する。他の化合物では溶液中と発光波長は変化がないものの、蛍光量子収率が向上した。これは溶液中ではアリールエチニル部分の回転により、無輻射失活が優先されるのに対し、結晶中では分子の運動が抑制されるためであると考えられる。

各誘導体の溶液に酸を加えると、イミダゾール部位がプロトン化されることで電子状態が変化し、発光波長はホルミル基を有する誘導体では短波長側に、それ以外の誘導体は長波長側にシフトする、ハロクロミズムを示すことを明らかにした。 同様な変化は固体状態でも見られ、固体でもハロクロミズムを示す。 単結晶 X 線結晶構造解析にも成功しており、特異な結晶構造に由来する発光挙動を示すことが分かった。 これらの内容については New Journal of Chemistry 誌に論文を投稿している。

2. 研究成果実績の概要(英訳)

In this study, 4,5-disubstituted imidazole and imidazolium derivatives were prepared and measured fluorescence property both in the solution and in the solid-state. Furthermore, their solvatochromic property and halochromic property were investigated.

First, 4,5-diarylethynylimidazole derivatives with an electron-donating and accepting substituent at the 4th and 5th positions of imidazole moiety were synthesized. They were prepared by regioselective Sonogashira coupling to 5-bromo-4-iodoimidazole obtained by selective deiodination and bromination. All derivatives with electron-accepting substituents exhibited solvatochromism in which the emission wavelength changes depending on the polarity of the solvent. In particular, compounds with a methoxy group at the 4-position and a formyl group at the 5-position exhibited a difference in emission wavelength of 80 nm between in toluene and in acetonitrile, confirming remarkable solvatochromism. When acid was added to the solution of each derivative, the imidazole moiety was protonated to change the electronic state, and the emission wavelength shifted to the short wavelength for derivatives with a formyl group and to the long-wavelength for other derivatives. It was revealed that it shows halochromism. Similar changes were observed in the solid-state. We have also succeeded in analyzing the single crystal X-ray crystal structure.

The solid-state fluorescence property was affected by the molecular packing in the crystal.

This result has reported to New Journal of Chemistry.

This result has reported to New Southar or Chemistry.								
3. 本研究課題に関する発表								
発表者氏名 (著者・講演者)	発表課題名 (著書名・演題)	発表学術誌名 (著書発行所・講演学会)	学術誌発行年月 (著書発行年月・講演年月)					
Youhei Miura, Kotaro Kobayashi, Naoki Yoshioka	V-shaped fluorophores with a 1-methyl-4,5-bis(arylethynyl)imidazole skeleton displaying solid-state fluorescence, acid responsiveness, and remarkable fluorescence solvatochromism	New Journal of Chemistry	2021年1月					
三浦洋平、小林児太朗、吉岡直樹	1-メチル-4,5-ビス(アリールエチニル)イミダゾール及びイミダゾリウム 塩の蛍光特性	日本化学会 第 101 春季年会	2021年3月					
村井一貴、小林児太朗、三浦洋平、吉岡直樹	ピリジル基が置換したビスエチニル アリールイミダゾールの蛍光特性と 超分子形成	日本化学会 第 101 春季年会	2021 年 3 月					