慶應義塾大学学術情報リポジトリ
Keio Associated Repository of Academic resouces

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
Sub Title	Investigation of the external stimuli-responsive organic fluorophore with imidazole skeleton
Author	三浦, 洋平(Miura, Youhei)
Publisher	慶應義塾大学
Publication year	2021
Jtitle	学事振興資金研究成果実績報告書 (2020.)
JaLC DOI	
Abstract	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。 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.
Notes	
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

2021 年 3 月 24 日

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		

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.

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