

## 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

(慶大理工) ○三浦 洋平・小林 児太郎・吉岡 直樹

Fluorescence Property of 1-Methyl-4,5-bis(arylethynyl)imidazole and Imidazolium Salt  
(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Youhei Miura, Kotaro Kobayashi, Naoki Yoshioka

There are limited numbers of imidazole-based fluorophore due to its narrow  $\pi$ -conjugation. Taking advantage of its character to form hydrogen bonds and cation species, we investigated its use as the skeleton for a stimuli-responsive fluorophore. Therefore, 1-methyl-4,5-bis(arylethynyl)-1*H*-imidazoles(**1a-e**) were designed and synthesized. In here, their fluorescence property and its changes by the cation formation will be discussed.

Compounds **1a-c** were prepared by Sonogashira coupling between 4,5-diiodoimidazole and corresponding arylacetylene. Compounds **1d** and **1e** were prepared by two-step Sonogashira coupling using a difference in reactivity between the iodo and bromo group. All compounds showed fluorescence in the solution and solid-state. Especially, **1e** exhibited a large Stokes shift and fluorescence solvatochromism derived from its intramolecular charge transfer. Fluorescence wavelength was shifted long-wavelength in **1a,b** and short-wavelength in **1c-e** by acid addition.

**Keywords** : Organic Fluorophore; Organic Crystal; Imidazole; Salt

イミダゾールの $\pi$ 共役系は狭く、これを主骨格とした蛍光分子の報告例は少ないが、水素結合やカチオンを形成できるため、外部刺激応答型蛍光分子の主骨格として有用であると考えた。本研究では、1-methyl-4,5-bis(arylethynyl)-1*H*-imidazoles(**1a-e**)を設計、合成し、蛍光特性とカチオン形成に由来する蛍光特性の変化について議論する。

化合物 **1a-c** は、4,5-diiodoimidazole と各種アリールアセチレンの菌頭カップリングによって得られた。4 位と 5 位の置換基が異なる **1d, e** の合成は、ヨウ素と臭素の反応性の違いを利用し、二段階の菌頭カップリングにより行った。すべての化合物が溶液、固体の両方で蛍光特性を示す。特に **1e** は分子内電荷移動に由来する、大きなストークスシフトと顕著な蛍光ソルバトクロミズムを示した (Figure 1)。酸添加に伴い、溶液の蛍光波長は **1a,b** では長波長側へ、**1c-e** では短波長側へシフトした。これは分子内の D- $\pi$ -A 構造の変化に起因する。<sup>1</sup>

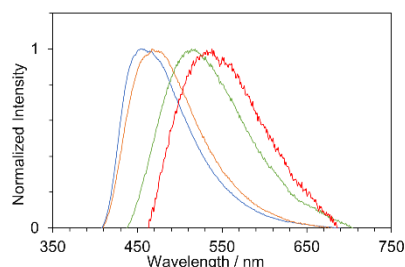
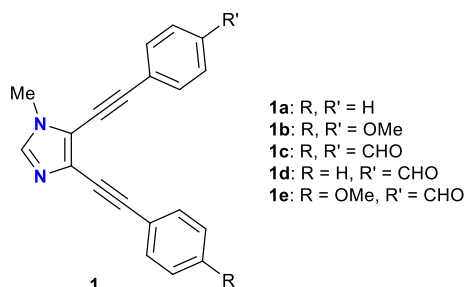


Figure 1 Fluorescence solvatochromism of **1e**.

1) Y. Miura, K. Kobayashi, N. Yoshioka *New J. Chem.* **2021**, in press (doi:10.1039/d0nj05323f).