

## 種々の置換基を導入した 4-アリールエチニル-5-ベンゾイルイミダゾール誘導体の結晶で観測される自己回復性メカノフルオロクロミズム

(慶應大理工) 三浦 洋平・○毛利 匡佑・吉岡 直樹

Self-Recovery Mechanofluorochromism Observed in Crystals of 4-Arylethynyl-5-benzoyl Imidazole Derivatives with Various Substituents (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) Youhei Miura, ○Kohsuke Mohri, Naoki Yoshioka

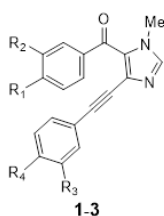
Fluorescence change induced by mechanical stimuli on materials is called mechanofluorochromism (MFC). We have reported that the imidazole derivatives with an arylethynyl group at 4-position and a benzoyl group at 5-position exhibited self-recovery MFC. In the present study, MFC properties of the imidazole derivatives with various substituents on the arylethynyl group and the benzoyl group were investigated.

Compounds **1-3** were regioselectively prepared from 1-methyl-4,5-diiodoimidazole through the Grignard reaction, oxidation, and Sonogashira coupling. The emission from **3a-c** were red-shifted by grinding and returned to their original color over time, although there was no noticeable change in the emission color of **2a-c** crystals by grinding. **2b, c**, and **3a-c** changed to the amorphous state by melting and rapid cooling, and the samples exhibited fluorescence different from their crystalline state. Their detailed optical properties and the MFC characteristics of **1a-c** will also be reported.

**Keywords** : Mechanofluorochromism, Intramolecular Charge Transfer, Imidazole, Organic Fluorescent Molecule, Organic Crystal

機械的刺激により物質の蛍光特性が変化する現象をメカノフルオロクロミズム (MFC) という。これまでに我々は、イミダゾール環の 4 位に電子供与性アリールエチニル基を、5 位に電子求引性ベンゾイル基を導入した分子が MFC 特性を示し、変化した蛍光特性が時間経過で回復することを報告した<sup>1)</sup>。本研究では、この分子のアリールエチニル上やベンゾイル基に種々の置換基を導入した誘導体 **1-3** を合成し、その MFC 特性を議論する。

1-methyl-4,5-diiodoimidazole を出発物質として、グリニャール反応、酸化によるベンゾイル基、菌頭カップリングによるアリールアセチレンの導入を経て **1-3** を合成した。モノメトキシ体 **2a-c** の結晶では、すり潰しによって蛍光特性に変化は見られなかった。一方、ジメトキシ体 **3a-c** の結晶では、すり潰しにより発光波長の長波長シフトと時間経過に伴う発光の自己回復が観測された。さらに、**2b, c** および **3a-c** では、融解と急冷によりアモルファス状態となり、結晶相とは異なる蛍光特性を示した。詳細な物性と **1a-c** の MFC 特性については当日報告する。



化合物	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
<b>1a</b>	CN	H	H	H
<b>1b</b>	Cl	Cl	H	H
<b>1c</b>	CF <sub>3</sub>	H	H	H
<b>2a</b>	CN	H	H	OMe
<b>2b</b>	Cl	Cl	H	OMe
<b>2c</b>	CF <sub>3</sub>	H	H	OMe
<b>3a</b>	CN	H	OMe	OMe
<b>3b</b>	Cl	Cl	OMe	OMe
<b>3c</b>	CF <sub>3</sub>	H	OMe	OMe

化合物名	結晶の 蛍光	すり潰し 後の蛍光	自己修復 後の蛍光
<b>2a</b>			-
<b>3a</b>			

1) Y. Miura, K. Murai, K. Yamada, N. Yoshioka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2021**, 94, 2444-2450.