

パーフルオロアレーン縮環 *N,N'*-ジアリールイミダゾリウム塩の 蛍光発光特性

(阪公大院理) ○村上 翔一・道上 健一・植田 光洋・大橋 理人

Fluorescence Properties of Perfluoroarene-Annulated *N,N'*-Diarylimidazolium Salts
(Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University) ○Shoichi Murakami, Kenichi
Michigami, Mitsuhiro Ueda, Masato Ohashi

4,5-Arene-annulated imidazolium frameworks have garnered considerable attention as π -extended organic cations. Although several *N*-functionalized benzimidazolium salts have been applied for luminescent anion sensors,¹ the imidazolium-based molecules with intense luminescence are still limited. We herein disclose the photoluminescent properties of perfluoroarene-fused *N,N'*-diarylimidazolium salts in terms of the effects of anions, solvents, and substituents, together with the TD-DFT calculation results.

Keywords : Fluorine; Perfluoroarene; Imidazolium; Organic Cation; Fluorescence

π 拡張型有機カチオンの1つであるベンズイミダゾリウム誘導体は、発光性アニオンセンサーなどへの応用が期待されている化合物群である。一方、縮環部位の構造多様性は未だ乏しく、イミダゾリウム骨格を基盤とする高効率発光の報告例は極めて少ない。本発表では、当研究室で開発したポリフッ素化 *N*-ヘテロ環状カルベン (**1**) の前駆体であるイミダゾリウム塩 (**2**)、および、その縮環部の構造類縁体 **3^R**, **4** の光化学特性について述べる (Figure 1)²。

2-X (X = BF₄, Cl, OTf, Br, I) は DMSO (1.0 × 10⁻³ M) 中、いずれも 343 nm 付近に HOMO–LUMO 遷移由来と思われる微弱な吸収を示した。これに対して、**3^R-Cl** の極大吸収は、置換基 R の種類によらず >300 nm の領域に観測されなかったが、**4-OTf** ではナフタレン骨格由来の強い極大吸収が 311 nm と 326 nm に見られた (Table 1)。一方、**2-X** は DMSO (1.0 × 10⁻³ M) 中、対アニオンの違いにより量子収率に差はあるものの、いずれも 432 nm 付近に極大波長を持つ蛍光を発したことから、有機カチオンが発光に寄与していることが示唆された。また、**3^R-Cl** および **4-OTf** の DMSO 溶液では発光が見られなかったが、**4-OTf** の単結晶は 441、461 nm を極大とする強い水色の蛍光を発したことから、蛍光発光に対する分子間相互作用の寄与が示唆された (Figure 2)。

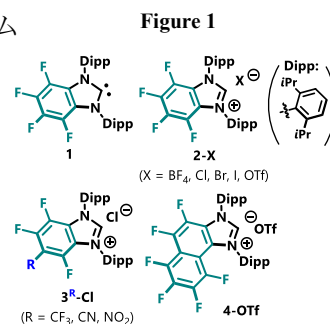


Table 1

salts	λ_{ABS} (nm)	λ_{EM} (nm)	Φ (%)
2-BF₄	343	432	47
2-Cl	343	432	28
2-Br	343	432	29
2-I	343	433	13
2-OTf	343	431	11
3^{CF₃}-Cl	-	-	-
3^{CN}-Cl	-	-	-
3^{NO₂}-Cl	-	-	-
4-OTf	311, 326	-	-

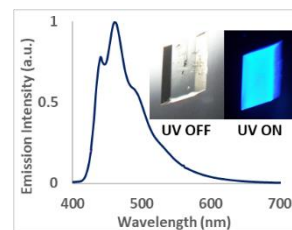


Figure 2

1) Q. X. Liu, Z. L. Hu, and Z. X. Zhao, *Tetrahedron*, **2018**, 74, 6710–6716.

2) M. Ohashi, K. Ando, S. Murakami, K. Michigami, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 23098–23108.