

ビチオフェンホスホニウム誘導体を担持したラポナイトの調製とその発光特性

日大生産工 (院) ○岩下 勇介

日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

近年、有機エレクトロルミネッセンスや有機発光ダイオードなどの発光材料の研究が盛んに行われており、照明やディスプレイという形で実用化が進んでいる。

代表的な発光材料として、イリジウム錯体が挙げられる。このような金属錯体は、適切な配位子の導入により、発光色のチューニングを可能とし、MLCT 遷移、LMCT 遷移によって、強い発光を示す。しかし、イリジウムなどのレアメタルは、コストや資源量などの課題を有し、これらの代替となる発光材料の開発が望まれている。

一方、長い π 共役系を有する有機化合物は、機能性発光分子として期待されているが、分子内回転運動による熱失活や励起 2 量体の形成による濃度消光によって発光強度が低下することが知られている。その熱失活と濃度消光を抑制する手法として、層状化合物の層間に発光分子を挿入し、固定することで、化学・物理的特性の制御や規則正しい配列を可能とするインターカレーションがある。

そこで、本研究では、無機層状粘土であるラポナイトに着目した。ラポナイトは ヘクトライト系の合成ケイ酸塩であり、ラポナイト層は負電荷をもち、ナトリウムイオン (Na^+) が層電荷のバランスをとっている。この Na^+ との陽イオン交換反応によって、層間内への容易な分子の担持を可能とする。

当研究室では、固体状態で発光を示さないビチオフェンピリジン誘導体 (Figure 1) を担持したラポナイトの合成を行い、531 nm の黄色発光が得られたことを報告している¹⁾。

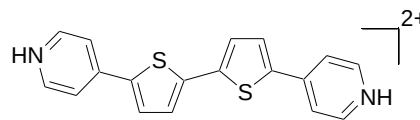


Figure 1

本研究では、オリゴチオフェン (Figure 2; left) とホスホニウム塩 (Figure 2; right) を組み合わせた分子を合成し、ラポナイトに担持した際の発光特性について調査することを目的とする。チオフェン環の数やホスホニウム塩に適正な官能基を導入することで、発光色のチューニングが可能と考えている。

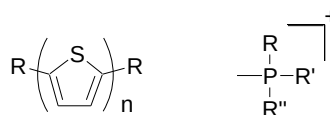
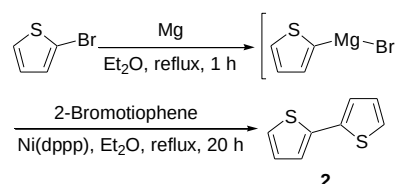


Figure 2

本発表では、5,5'-ビス(メチルジフェニルホスフィノ)-2,2'-ビチオフェンヨージド (**1**) を担持したラポナイト XLG の合成を行い、発光特性について調査したので報告する。

2. 結果および考察

化合物 **1-3** は既知の方法で合成を行った。2,2'-ビチオフェン (**2**) は、アルゴン雰囲気下、ジエチルエーテル (Et_2O) 中、室温でブromチオフェンと調製したグリニャール試薬を 20 時間反応させることで得た (収率: 72%, Scheme 1)。

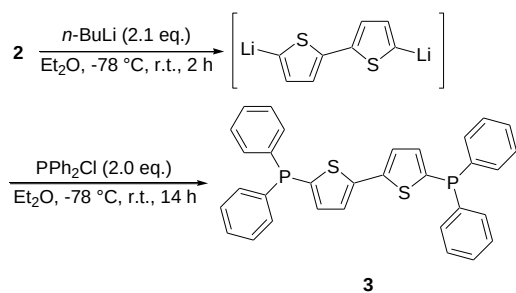


Scheme 1

Preparation and Luminescent Property of Bithiophene-Phosphonium Derivatives Supported by Laponite

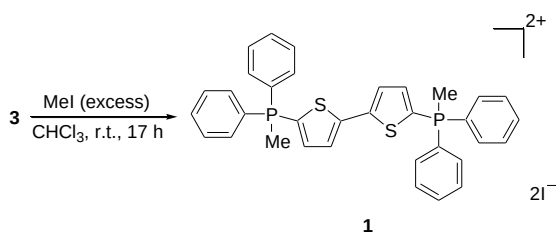
Yusuke IWASHITA and Takayoshi FUJII

次に、5,5'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,2'-ビチオフェン (**3**) は、アルゴン雰囲気下、Et₂O 中、室温で **2** と *n*-ブチリチウムヘキサン溶液を 2 時間反応させ、クロロジフェニルホスフィンを加えてさらに 14 時間反応させることで得た (収率: 52%, Scheme 2)²⁾。



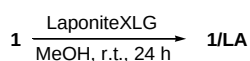
Scheme 2

さらに、5,5'-ビス(メチルジフェニルホスフィノ)-2,2'-ビチオフェンヨージド (**1**) は、クロロホルム中、室温で **3** とヨードメタンを 15 時間反応させることで得た (収率: 72%, Scheme 3)³⁾。



Scheme 3

化合物 **1** を担持したラポナイト XLG (**1/LA**) は、メタノール中、室温で **1** とラポナイト XLG を 24 時間反応させることで得た (Scheme 4)¹⁾。



Scheme 4

合成した **1** と **1/LA** の発光特性を調べる目的で、発光スペクトルの測定を固体条件下、室温で行ったところ、**1** は 594, 626 nm の発光が観測され、**1/LA** は 399 nm の発光が観測された (Figure 3)。また、**1** と **1/LA** の発光特性を

比較したところ、発光波長は 195 nm ブルーシフトし、発光強度は約 20 倍向上した。**1** の熱失活の抑制による輻射遷移 (光) のエネルギー増加が示唆された。

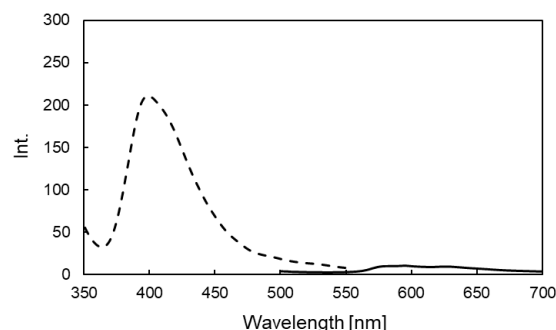


Figure 3. Emission spectrum of **1** (line) and **1/LA** (dotted line) in solid at room temperature.

3. 今後の展開

引き続き、**1/LA** の発光特性の調査を行う。

4. 参考文献

- 1) 岩崎 晃洋 日本大学生産工学部応用分子化学科 卒業論文 (2017).
- 2) J. S. Field, R. J. Hains, E. I. Lakoba and M. H. Sosabowski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 3352 (2001).
- 3) Q. Zhao, S. B. Owens Jr., G. M. Gray, J. Wang and C. M. Lawson, *Main Group Chemistry*, **6**, 215, (2007).