

ラポナイトに担持したホスホニウム塩を有するチオフェン誘導体の発光特性

日大生産工 (院) ○岩下 勇介

日大生産工 藤井 孝宜

1. 緒言

近年、有機色素とスメクタイト系粘土を組み合わせた発光性複合材料が注目されている。スメクタイトの層間に色素を担持することで、熱や光に対する安定性が向上し、かつ分子内運動による熱失活や凝集体の形成に伴う濃度消光が抑制され、発光効率の向上や新たな発光が発現することが知られている¹⁾。

スメクタイト系粘土の1つであるラポナイトは、層間に水分子を隔ててナトリウムイオンが交換性陽イオンとして存在している。他のスメクタイト粘土と比べ、粒子径が小さいことから分散性が高く、水に溶解して層が剥離する性質を有する。

当研究室では、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 XLG の合成を行っている。これらを比較したところ、カチオン数や共役系の違いによって発光特性が変化することが明らかとなった^{2,3)}。

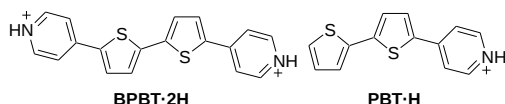


Figure 1. Structure of bithiophene-pyridine derivatives.

本研究では、カチオン性のホスホニウム塩を導入し、チオフェン環の調節が可能なチオフェンホスホニウム誘導体に着目し、これらをラポナイトに担持したときの発光特性を調査することを目的としている。

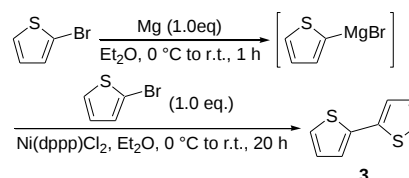
本発表では、5,5'-ビス(メチルジフェニルホスフィノ)-2,2'-ビチオフェンヨード (1) および 1 を担持したラポナイト XLG (1/LA) の合成を行い、発光特性を調査した。また、5,5''-ビス(メチルジフェニルホスフィノ)-

2,2';5',2''-ターチオフェンペルクロラート (2) の合成を行ったので合わせて報告する。

2. 結果および考察

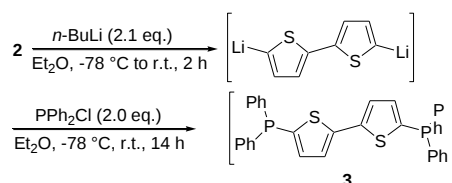
化合物 1-6 は既知の方法で合成を行った。

2,2'-ビチオフェン (3) は、アルゴン雰囲気下、ジエチルエーテル (Et₂O) 中、室温で2-ブロモ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: 92%, Scheme 1)⁵⁾。



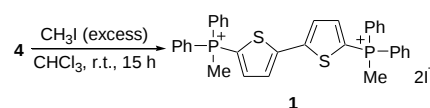
Scheme 1

5,5'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,2'-ビチオフェン (4) は、アルゴン雰囲気下、Et₂O 中、室温で 3 と *n*-ブチルリチウム/ヘキササン溶液 (*n*-BuLi) を 2 時間反応させ、クロロジフェニルホスフィン (PPh₂Cl) を加えてさらに 14 時間反応させることで得た (Scheme 2)。



Scheme 2

化合物 1 は、クロロホルム中、室温で 4 と過剰量のヨードメタンを 15 時間反応させることで得た (収率: 72%, Scheme 3)。



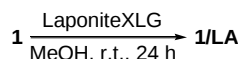
Scheme 3

Preparation and Luminescent Properties of Thiophene Derivatives Bearing Phosphonium salt Supported by Laponite

Yusuke IWASHITA and Takayoshi FUJII

化合物 **1/LA** は、メタノール中、室温で種々の濃度の **1** と **LA** を 24 時間反応させることで得た (Scheme 4)。

固体条件下、室温における **1/LA** の発光スペクトルを測定したところ、 1.13×10^{-3} M の担持量において 400 nm の最も強い発光が観測され、**1** と比較して 195 nm の大幅なブルーシフトがみられた (Figure 2)。



Scheme 4

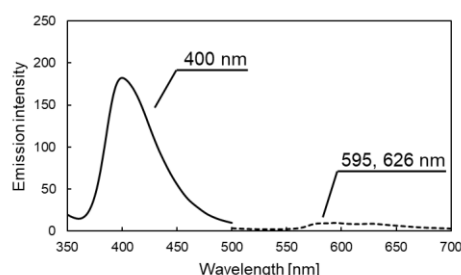
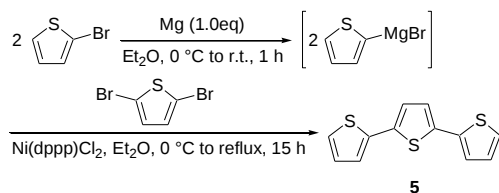


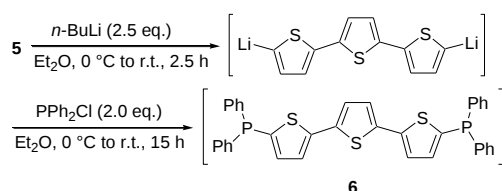
Figure 2. Emission spectra of **1/LA** (line) and **1** (dotted line) in solid at room temperature.

次に、2,2';5',2'-ターチオフェン (**5**) は、アルゴン雰囲気下、Et₂O 中で 2,5-ジブロモチオフェンと調製したグリニャール試薬を 16 時間還流させることで得た (収率: 91%, Scheme 5)。



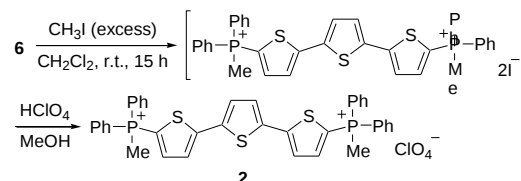
Scheme 5

5,5''-ビス(ジフェニルホスフィノ)-2,2';5',2''-ターチオフェン (**6**) は、アルゴン雰囲気下、Et₂O 中、室温で **5** と *n*-BuLi と 2.5 時間反応させ、PPh₂Cl を加えてさらに 15 時間反応させることで得た (Scheme 6)。



Scheme 6

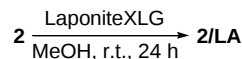
化合物 **2** は、ジクロロメタン中、室温で **6** と過剰量のヨードメタンを 15 時間反応させ、過塩素酸を加えてさらに反応させることで得た (収率: 4.6%, Scheme 7)。



Scheme 7

3. 今後の展開

2 を担持したラポナイト XLG (**2/LA**) の合成を行い、発光特性を調査する (Scheme 8)。



Scheme 8

4. 参考文献

- 1) T. Okada and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1165 (2004).
- 2) 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).
- 3) 杉下桃夏 日本大学生産工学部応用分子化学科 卒業論文 (2019).
- 4) B. Massoumi, M. Jaymard, R. Samadi, and A. A. Entezami, *J. Polym. Res.*, **21**, 442 (2014).
- 5) J. S. Field, R. J. Hains, E. I. Lakoba and M. H. Sosabowski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 3352 (2001).
- 6) Q. Zhao, S. B. Owens Jr., G. M. Gray, J. Wang and C. M. Lawson, *Main Group Chemistry*, **6**, 215, (2007).
- 7) J. Yu, T. Shen, W. Weng, C. Huang, W. Su, S. Rnei, K. Ho, and L. Wang, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 245 (2012).
- 8) Q. Zhao, J. Wang, J. L. Freeman, M. Murphy-Jolly, A. M. Wright, D. J. Scardino, N. I. Hammer, C. M. Lawson, and G. M. Gary, *Inorg. Chem.* **50**, 2015 (2011).