

2,5-ビス[5-(4-ブチルフェニル)-2-チエニル]ピラジン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) ○渡井 喬正 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒言

近年、発光材料の研究は盛んに行われており、特徴的な長い π 共役系や剛直な平面構造を有する有機色素が多く存在する。しかし、それらの色素は、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が生じ、蛍光と熱の放出が問題となっている。この問題を解決するために、無機層状粘土であるスメクタイトの層間に担持することで、熱失活や濃度消光を抑制できることが知られている。そのため、有機色素と無機層状粘土を組み合わせた発光性複合材料が注目されている¹⁾。

スメクタイト系の無機層状化合物であるラポナイト (LA) は、構造中のナトリウムイオン (Na^+) との陽イオン交換反応によって担持を可能とし、発光強度の増加が知られている²⁾。

当研究室では、ピチオフェンピリジン誘導体とター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っている。これらを比較したところ、カチオン数や π 共役系の違いによって発光特性が変化することが見出された³⁻⁵⁾。

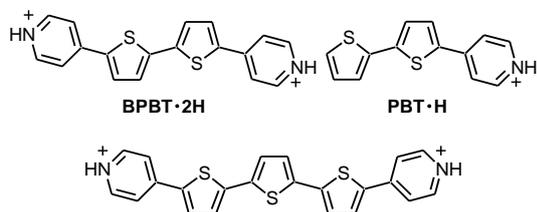


Figure 1. Structure of bithiophene-pyridine derivatives and terthiophene-pyridine derivatives.

そこで本研究では、カチオン性ピラジンを担持し、これらをラポナイトに担持したと

きの発光特性の調査を目的とした。本発表では、2,5-ビス[5-(4-ブチルフェニル)-2-チエニル]ピラジン (**1**) および **1** を担持したラポナイト (**1/LA**) の合成を行い、発光特性を測定したので報告する。

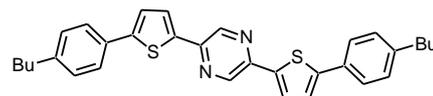
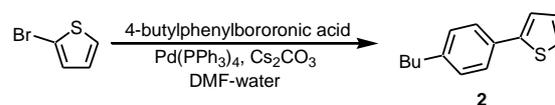


Figure 2. 2,5-Bis[5-(4-butylphenyl)-2-thienyl]pyrazine **1**.

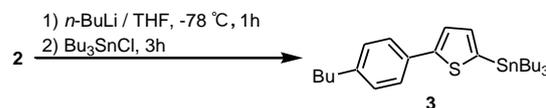
2. 結果および考察

化合物 **1-3** は既知の合成方法で行った⁶⁾。2-(4-ブチルフェニル)チオフェン (**2**) は、DMF/水の混合溶媒中、100 °Cで24時間反応させることで得た (収率: 98%, Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of **2**.

次に、トリブチル[5-(4-ブチルフェニル)-2-チエニル]スタンナン (**3**) は、アルゴン雰囲気下、THF中、-78 °Cで**2**と*n*-ブチルリチウムヘキサン溶液を1時間反応させ、トリブチルクロロスタナンを加えてスタニル化することで得た (収率: 定量, Scheme 2)。



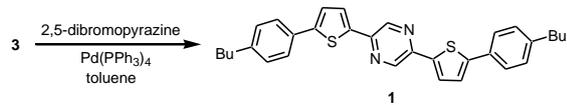
Scheme 2. Synthesis of **3**.

さらに、アルゴン雰囲気下、トルエン溶液中、120 °Cで**3**と2,5-ジブロモピラジンを24

Preparation and Luminescent Property of 2,5-Bis[5-(4-butylphenyl)-2-thienyl]pyrazine Supported by Laponite

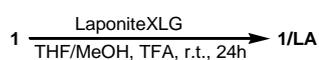
Takamasa WATAI and Takayoshi FUJII

時間反応させることで目的の 2,5-ビス[5-(4-ブチルフェニル)-2-チエニル]ピラジン (**1**) を得た (収率 : 53%, Scheme 3)。



Scheme 3. Synthesis of **1**.

続いて合成した **1** を用いて, TFA 存在下, THF/MeOH の混合溶媒中, 室温でラポナイトを 24 時間反応させることにより, **1** を担持したラポナイト (**1/LA**) を得た (Scheme 4)。



Scheme 4. Intercalation of **1**.

調製した **1/LA** の発光特性を調べるために, 固体状態の発光スペクトルを測定したところ, **1/LA** の極大発光波長は, 549 nm に観測された。また, **1** の固体状態の発光スペクトルを測定したところ, **1** の極大発光波長は, 566 nm に観測された (Figure 3)。

また, **1** と TFA (1 当量) を用いてプロトン化した **1** の溶液状態の発光スペクトルを比較した。**1** の発光波長を調べるために 327 nm の励起光を照射したところ 407, 487 nm に極大発光波長が観測された。さらに, プロトン化した **1** の溶液状態の発光波長を調べるために 325 nm の励起光を照射したところ, 407 nm に極大発光波長が観測された (Figure 4)。

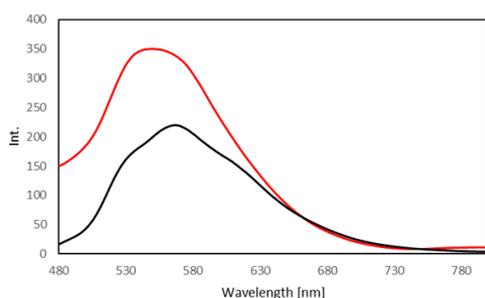


Figure 3. Emission spectrum of **1/LA** (red line) and **1** (line).

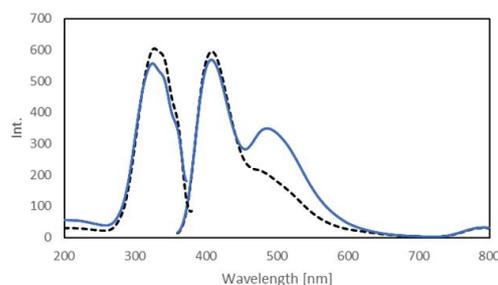


Figure 4. Absorbance and Emission spectrum of **1** (blue line) and protonation **1** (dotted line) in THF solution at room temperature.

3. 今後の展開

引き続き, **1/LA** の発光特性の調査を行うとともに 2,5-ビス-(5-アリール-2-チエニル)-ピラジン骨格を有する誘導体の合成と発光特性の検討を行う。

4. 参考文献

- 1) T. Okada and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1165 (2004).
- 2) 岡田, オレオサイエンス, 第 14 巻第 15 号 (2014).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 岩下 勇介 日本大学生産工学部応用分子化学科 卒業論文 (2019).
- 6) H. Muraoka, N. Iwabuchi, and S. Ogawa*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 1358 (2019).