

## ホスホニウムで架橋された発光性イオン液体の合成と物性

(名大院理<sup>1</sup>・名大 ITbM<sup>2</sup>) ○亀谷 昇平<sup>1</sup>・村井 征史<sup>1</sup>・山口 茂弘<sup>1,2</sup>

Synthesis and Properties of Phosphonium-bridged Fluorescent Ionic Liquids

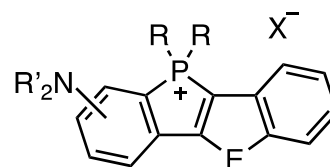
(<sup>1</sup>Graduate School of Science and <sup>2</sup>Institute of Transformative Bio-Molecules (ITbM), Nagoya University) ○Shohei Kamegai,<sup>1</sup> Masahito Murai,<sup>1</sup> Shigehiro Yamaguchi<sup>1,2</sup>

The emission efficiency of dyes is often reduced in the condensed phase due to concentration quenching. Therefore, reports on fluorescent ionic liquids are limited, and especially, ionic compounds that are liquid at room temperature and exhibit fluorescence in the long wavelength region are rare.<sup>1)</sup> Although several luminescent ionic liquids containing metal fragments have been reported to exhibit long wavelength fluorescence, their drawbacks are low fluorescent quantum yields due to the intersystem crossing to the triplet states and necessity to use rare metals. In this study, we found that phosphonium salt derivatives with appropriate substituents on the phosphorus atom were obtained as ionic liquids at room temperature and retained high fluorescence even under solvent-free conditions. Further introduction of an electron-donating amino group as a side chain resulted in a bathochromic shift of the emission band.

*Keywords: Phosphonium; Ionic Liquid; Phosphorus; Cation; Fluorescence*

カチオン種とアニオン種から構成される液体の塩であるイオン液体は、二次電池の電解質や反応溶媒、イオン伝導材料をはじめ、幅広い応用が期待されている化合物群である。一方、分子の発光効率は、凝集状態では濃度消光のため著しく低下することが多く、強い発光を示すイオン液体は珍しい。その先駆的な報告としては、Bielawski らによる青色の蛍光を示すベンゾビスイミダゾリウム塩誘導体<sup>1)</sup>が挙げられるが、室温で液体かつ長波長の蛍光を示すイオン液体は非常に珍しい。金属を含むイオン液体では、長波長の蛍光を示す分子も最近では報告されているが、三重項への項間交差に起因して一般にそれらの蛍光量子収率は低く、高価な貴金属が必要なことも問題点として挙げられる。そこで本研究では、室温で液体かつ金属を含まずに長波長の蛍光を示す発光性イオン液体の創製を目指した。

検討の結果、ホスホニウムで架橋されたπ電子系である四環性ホスホリウム塩誘導体が、適切な置換基の導入により、室温下、イオン液体として得られ、無溶媒下でも高い発光性を維持することを見出した。リン上の置換基や対アニオンを調整することで融点を含む物性を大きく変化させることができ、また側鎖として電子供与性のアミノ基を導入することで、蛍光色の長波長化にも成功した。



1) C. W. Bielawski *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14550.