

銅・銀発光性ユニットを用いた 配位高分子混晶の合成と発光挙動

Construction of Cu and Ag Mixed-unit Coordination Polymer and Their Photophysical Properties

富山大学 柘植 清志



発光性化合物は、発光素子、光センサー、光増感剤など、光機能ユニットとしての利用が可能であり、有機化合物、無機化合物を問わず活発に合成研究が進められている。一方で、発光性化合物を利用する際には、複数の構成要素と組み合わせた複合系として用いられることが多い。金属錯体系でもポルフィリンオリゴマー、光増感能のある錯体と触媒能を持つ錯体の連結系、また、最近では金属有機構造体に発光性ユニットを組み込んだ化合物の合成も行われている。

我々は、発光性の銅(I)及び銀(I)配位高分子 $[M_2X_2(PPh_3)_2(\mu-L)]_n$ (**MX-L** (M: Cu^I, Ag^I))について研究を行ってきた。**MX-L** は、室温・固体状態で、 $\{M_2X_2(\mu-L)\}$ 部分に由来の発光を示し、発光量子収率が0.5を超える強発光性の化合物が多く知られている[1]。また、**MX-L**の構造的な特徴として、結晶構造は主に架橋配位子Lにより定まり、共通のLを持つ場合や、Lのサイズが近い場合に同形結晶が得られることも知られている。我々はこの同形関係に着目し、混晶化を利用した複合系の構築を行ってきた。**MX-L**は配位高分子であるため混晶形成により、異なる $\{M_2X_2(\mu-L)\}$ を配位結合で連結した化合物を合成できる。これまでに、これらの混合型の配位高分子では、ユニット間の高効率のエネルギー移動が進行し、特に4,4'-ビピリジン(4,4'-bipyridine)を架橋配位子とするCu-Ag混合金属配位高分子は高効率のアンテナ系になる事を示してきた[2]。本研究ではこれらを踏まえ、異なるユニットを組み合わせた新規のCu^IおよびAg^I混合型配位高分子の合成を行った。

一般に発光性の複合系構築には、主に発光性ユニットの組合せが用いられ、非発光性ユニットの利用は進んでいない。**MX-L**は、LにN-ヘテロ芳香族配位子を用いると発光性になるが、N-ヘテロ脂肪族配位子を用いると非発光性になる事が知られている。そこでN-ヘテロ脂肪族配位子の4,4'-ビペリジン(bipip)とN-ヘテロ芳香族配位子の4,4'-ビピリジン(bpy)の構造が類似している事を利用し、非発光性ユニットと発光性ユニットを組み合わせた新規の配位高分子の合成を行った。反応条件の検討により、bpy分率の異なる $[Ag_2X_2(PPh_3)_2(bipip)_{(1-x)}(bpy)_x]_n$ (**AgX-(bipip/bpy)**, X = I, Br)を合成した。**AgX-(bipip/bpy)**の発光はbpyのみを架橋配位子とする配位高分子と同じであり、混晶中でもbpyユニットの性質は大きく変化しない事がわかった。発光量子収率のbpy分率依存性を検討した所、bpy分率が1%程度の混晶でもその発光量子収率はbpyのみを架橋配位子とする**AgX-bpy**から変化しなかった。この事から、非発光性のbipipユニットから発光性ユニットであるbpyユニットへ高効率のエネルギー移動が進行することが分かった。対応する銅(I)の混合型配位高分子 $[Cu_2I_2(PPh_3)_2(bipip)_{(1-x)}(bpy)_x]_n$ (**CuI-(bipip/bpy)**)も合成した。この化合物でもbpyユニットから発光が観測され、非発光性のbipipユニットから発光性のbpyユニットへ高効率のエネルギー移動が進行していることが示された。

光エネルギードナーとしては発光性ユニットを用いたものが多く研究されているが、本研究により非発光性ユニットも高効率のエネルギードナーとして利用できる事が示された。発光性物質に比べ非発光性物質の数は多いため、光アンテナ系構築の際にエネルギードナーとして利用できるユニットの選択肢を広げることができた。

【キーワード】 発光性化合物、エネルギー移動、アンテナ系

【参考文献】

1. Tsuge, K., *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 306, 636.
2. Shibata, S., *et al.*, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 9733.