

配位高分子混晶を利用した銅・銀光機能ユニットの集積とエネルギー移動解明

Integration of Cu and Ag photofunctional unit into coordination polymers by solid solution method and clarification of energy migration between units

(日本化学会推薦)

代表研究者 富山大学 柘植 清志 University of Toyama Kiyoshi TSUGE

For the utilization of light, luminescent compounds are often incorporated into multiple component systems, where energy migration/transfer between components is essential to achieve efficient systems. We have prepared several mixed-unit copper(I) and silver(I) coordination polymers as solid solutions by exploiting the isomorphous relationship among $[M_2X_2(PPh_3)_2(\mu-L)]_n$ (**MX-L**; M: Cu, Ag), which form isomorphous crystals when the same bridging ligand, or the ligands having similar structures are applied. Here, we prepared the mixed-ligand coordination polymers $[Ag_2X_2(PPh_3)_2(\mu-bpy)_x(\mu-bipip)_{(1-x)}]_n$ (**AgX-(bipip/bpy)**; X : I, Br; bpy: 4,4'-bipyridine; bipip: 4,4'-bipiperidine) composed of non-luminescent bipip units and luminescent bpy units. The emission spectra and emission decay measurements showed their emissive excited states were same as that of parent bpy compounds **AgX-bpy**. In addition, their emission quantum yields (Φ) were substantially same as that of **AgX-bpy**. Because the bipip units absorbed the excitation light in the measurement conditions, the results demonstrated that the non-luminescent bipip unit served as the energy donor in this mixed-system. Almost same Φ of the mixed-polymers of bpy fraction of *c.a.* 1 % as that of **AgX-bpy** revealed that **AgX-(bipip/bpy)** was an efficient antenna system. The present study indicates that non-emissive units can be utilized to construct the efficient antenna systems.

研究目的

発光性化合物は、発光素子、光センサー、光増感剤、さらには、光捕集サイトなど、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、複合系として用いられることが多い。金属錯体系でも光捕集に向けたポルフィリンオリゴマーの合成や^[1]、光増感能のある Ru^{II} 錯体を CO_2 還元触媒である Re^I 錯体に連結した化合物の合成などが行われている^[2]。また、最近では金属有機構造体 (metal-organic framework: MOF) 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^[3]。

申請者は、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), Fig. 1) について研究を行ってきた。**MX-L** は、 $\{M_2X_2(\mu-L)\}$ 部分に由来する発光励起状態から、室温・固体状態で発光を示すものが多い。また、量子収率も 0.5 を超える強

発光性の化合物が多く知られている^[4]。構造的な特徴として **MX-L** の結晶構造は、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。

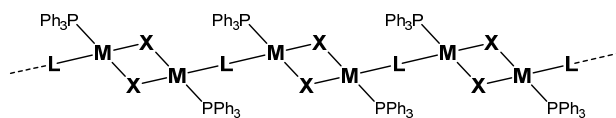


Fig. 1. Schematic diagram of $[M_2X_2(PPh_3)_2(\mu-L)]_n$ (**MX-L**)

申請者はこの同形関係に着目し、混合金属型の化合物 $[(Ag_{(1-x)}Cu_x)_2I_2(PPh_3)_2(\mu-bpy)]_n$ (**(Ag/Cu)-I-bpy**)、混合ハロゲニド配位子型の化合物 $[Ag_2(X_{(1-x)}X'_x)_2(PPh_3)_2(\mu-bpy)]_n$ (**Ag-(X/X')-bpy**)、混合配位子型の化合物 $[Cu_2I_2(PPh_3)_2(\mu-(bpa)_{(1-x)}(bpe)_x)]_n$ (**(Cu-I)-(bpa/bpe)**) が合成できることを報告してきた (bpy: 4,4'-ビピリジン、bpa: ビス(4-ピリジル)エタン、bpe: ビス(4-ピリ

ジル)エチレン)^[5-7]。これらの混合型の化合物では、異なる $\{M_2X_2(\mu-L)\}$ が配位高分子鎖中に共存しており、混晶化により異なる光機能性ユニットを組み合わせた系を合成できる。系の室温における光物性の検討により、これらの混合では $\{M_2X_2(\mu-L)\}$ ユニット間で高効率のエネルギー移動が進行する事が明らかとなった^[5-7]。特に(Ag/Cu)-I-bpy では、ユニット間のエネルギー移動速度に大きな差があり、ドナー・アクセプターのエネルギー集約比が 100:1 を超す高効率のアンテナ系であることが示された。

本研究ではこれまでの研究を踏まえ、光機能ユニット集積体として複数の光機能ユニットを組み合わせた Cu^I および Ag^I 混合型配位高分子を合成する。その光物性を検討することにより、ユニット間のエネルギー移動を支配する要因を明らかにし、高効率アンテナ系構築に必要な要件の解明を行う事を目的とした。

研究経過

上述のように MX-L の同形関係を利用して、混晶として二種類の発光ユニットを組み合わせた化合物を合成し、その発光性とユニット間のエネルギー移動に関する研究が行ってきた^[5-7]。一方で、これまでの研究では、非発光性ユニットと発光性ユニットを組み合わせた化合物の研究は進んでいない。一般に、非発光性ユニットは発光のクエンチャーとして働くことが多く、積極的に非発光性ユニットと発光性ユニットを組み合わせた研究は行われていない。一方で、非発光性ユニットから発光性ユニットへのエネルギー移動が十分に速ければ、非発光性ユニットがエネルギードナーとなる可能性もある。

本研究では、非発光性である AgX-bipip (bipip: 4,4'-ビピペリジン)と、発光性である AgX-bpy (bpy: 4,4'-ビピリジン)が $X = I, Br$ の際に同形結晶となる事を利用し、非発光性ユニットと発光性ユニットを連結した配位高分子 $[Ag_2X_2(PPh_3)_2(bipip)_{(1-x)}(bpy)_x]_n$ (AgX-(bipip/bpy))を合成し、その光物性について検討した。

混晶の合成 1 当量の AgX と 2 当量の PPh_3 を有機溶媒に溶解し、ここに合計 2 当量の bipip と bpy を反応させ、混晶として AgX-(bipip/bpy)を得た。反応時の bpy の分率 a を変化させ、bpy 分率の異なる 5 種類のサンプル Br1~Br5、I1~I5 をそれぞれ合成した。これらの混晶中の bpy 分率 x を決定するため、過剰量の PPh_3 を用いて混晶を CH_2Cl_2 に分解・溶解した。この溶液から pH の異なる緩衝液を用いるこ

とで bpy を抽出した。紫外可視吸収スペクトル測定により抽出液の bpy 濃度を決め、混晶中の bpy 分率 x を算出した (Table 1)。合成時の bpy 分率 a が小さくなると、 x も小さくなるが、 x は連続的には変化しなかった。

Table 1. bpy fraction in reactions (a) and in crystals (x)

a	x	
	$X = Br$	$X = I$
0.9	0.93 (5) (Br1)	0.98 (5) (I1)
0.7	0.79 (4) (Br2)	0.91 (5) (I2)
0.5	0.28 (2) (Br3)	0.15 (1) (I3)
0.3	0.065 (3) (Br4)	0.094 (5) (I4)
0.1	0.017 (1) (Br5)	0.013 (1) (I5)

Br1~Br5 と I1~I5 の結晶構造を明らかにするために、X 線回折測定により格子定数を測定した。 x が大きい Br1 と Br2、I1 と I2 の格子定数は、それぞれ AgBr-bpy および AgI-bpy の格子定数とほぼ一致し、Br3~Br5、I3~I5 は AgBr-bipip および AgI-bipip の格子定数とほぼ一致した。AgX-bpy と AgX-bipip は同形構造の結晶であるが、 c 軸について格子不整合が 7%と大きいと、完全固溶にはならないことが分かった。格子定数の値から、 x が大きい X1 と X2 は、AgX-bpy と同じ構造を基本とし、一部の bpy が bipip で置換された構造をとることが分かった。逆に、 x が小さい X3~X5 では、AgX-bipip における一部の bipip が bpy で置換された構造になっていると考えられる。

発光性 Fig. 2 に示すように、室温・固体状態で、Br1~Br5 は振動構造を持つ発光帯を 400~650 nm に示した。

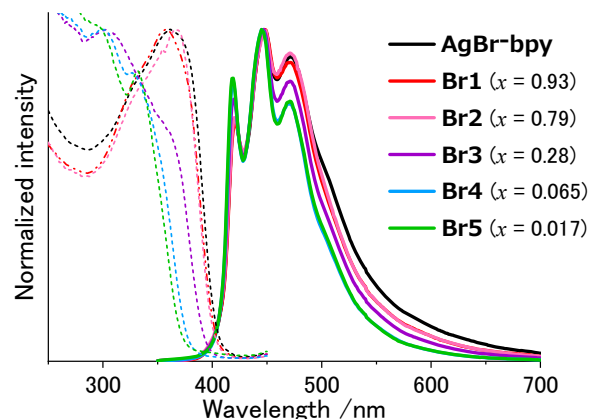


Fig. 2. Emission (solid line) and excitation (broken line) spectra of AgBr-(bipip/bpy) in the solid state at room temperature.

Br1~Br5 の発光帯のエネルギー及び形状は **AgBr-bpy** の発光帯とほぼ一致した。このことから、非発光性の **bipip** ユニットと混在しても **bpy** ユニットの発光はクエンチされないことが分かった。**AgBr-bpy** の発光励起状態は、架橋配位子 **bpy** の $^3\pi-\pi^*$ 励起状態であることが示されている^[6]。ほぼ同一の発光スペクトルが観測されたため、混晶 **AgX-(bipip/bpy)**、でも、**bpy** ユニットの電子状態は単一錯体とほぼ同じであると考えられる。**I1** と **I2** は振動構造を有するブロードな発光帯を 400~650 nm に示した。これらは **AgI-bpy** の室温における発光帯とエネルギー及び形状がほぼ一致した。**bpy** 分率 x が小さい **I3~I5** は振動構造が明確になった発光帯を 400~650 nm に示した。この **I3~I5** の発光帯のエネルギーと形状は、単一錯体の低温でのスペクトルと一致している。これまでの研究では、**AgI-bpy** の発光励起状態は低温から室温迄 **bpy** の $^3\pi-\pi^*$ 励起状態であると帰属されている^[6]。のちに述べる発光減衰測定の結果も合わせると、単一化合物 **AgI-bpy** の室温の発光には、対応する塩化物配位高分子 **AgCl-bpy** と同じく CT 性の励起状態の関与が考えられる^[6]。

bpy 分率による発光量子収率 Φ の変化を Fig. 3 に示す。330 nm の励起光による **AgBr-(bipip/bpy)** の Φ は 40~50%、**AgI-(bipip/bpy)** の Φ は 80~100%であり、この分率の範囲では、**bpy** 分率によらず Φ はそれぞれほぼ一定の値であった。**AgX-bipip** も波長 330 nm の光を吸収するので、**bpy** 分率が 10%以下と小さい混晶でも Φ がほぼ一定であることは、**bipip** ユニットが吸収した光が **bpy** ユニットの発光に使われていることを示している。このため、**AgX-(bipip/bpy)** では、非発光性の **bipip** ユニットから発光性 **bpy** ユニットへ

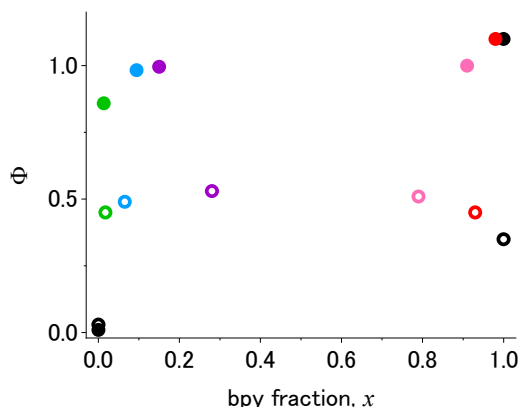


Fig. 3. Emission quantum yields (Φ) of **AgX-(bipip/bpy)** at room temperature. X = I; filled circles, X = Br; empty circles.

エネルギー移動が進行していることが明らかとなった。

発光減衰の温度変化 **AgBr-(bipip/bpy)** と **AgI-(bipip/bpy)** の発光寿命は、室温ではそれぞれ 0.5~1.5 ms、0.03~0.15 ms であるが、温度の低下に伴い長寿命化した。(Fig. 4) 80~200 K での発光寿命は **bpy** 分率 x によらず、**AgBr-(bipip/bpy)** では 1~3 ms、**AgI-(bipip/bpy)** では 0.1~0.2 ms であった。また、80~200 K で、ms 領域の発光減衰はほぼ単一指数関数的であった。混晶の発光寿命が **AgX-bpy** と同程度であったことに加え、発光減衰が単一指数関数的であったことから、ms 領域の発光減衰は **bpy** ユニットからの発光に対応し、**bipip** ユニットから **bpy** ユニットへのエネルギー移動は ms より短い時間領域で進行すると考えられる。

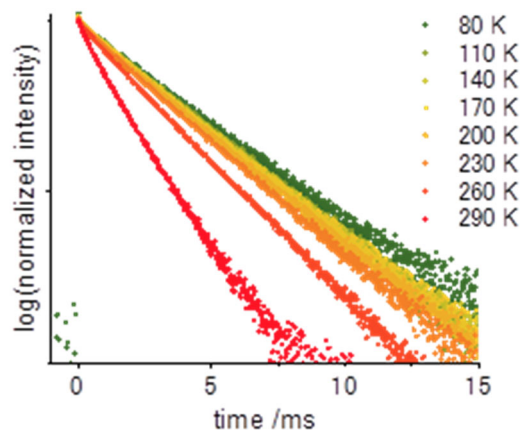


Fig. 4. Emission decays of **Br5** ($x = 0.013$) at various temperatures.

発光強度の温度変化 **bpy** 分率 x が大きい混晶 **Br1~Br3** の発光強度は **AgBr-bpy** と同じく、80~290 K でほぼ一定であった。同様に、 x が大きい **I1** と **I2** の強度の温度依存性は小さく **AgI-bpy** と同じく 80 K で 290 K の 75% になった。一方で、 x が小さい **Br4** と **Br5**、**I3~I5** では、温度の低下に伴って、発光スペクトル形状を保ったまま発光強度が減少した (Fig. 5)。80 K での発光強度は、**Br4** と **Br5** では 260 K に比べて 30% に、**I3~I5** では 260 K に比べて 25% 程になった。

スペクトル形状と発光寿命から、**bpy** 分率 x が小さい混晶 **Br4** と **Br5**、**I3~I5** でも、**bpy** ユニットの発光性は **AgX-bpy** とほぼ同じと考えられる。このため、温度の低下に伴う発光強度の低下は、**bipip** ユニットから **bpy** ユニットへのエネルギー移動効率の低下に

対応すると考えられる。**I3** と **I5** では bpy 分率 x が 15%と 1.3%と 10 倍ほど異なるが、**I3** と **I5** の温度に対する発光強度の減少の仕方にはほぼ違いがなかった。

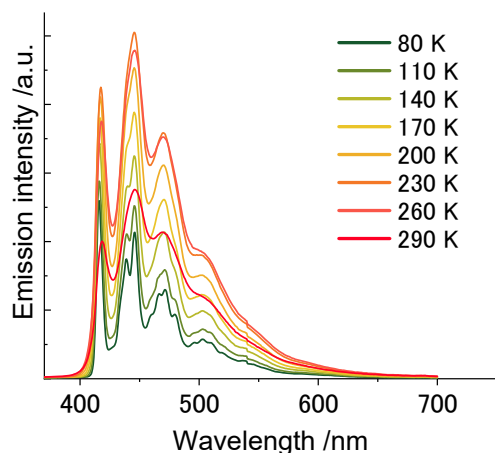


Fig. 5. Emission spectra of **Br5** ($x = 0.013$) at various temperatures.

考察

同形混晶化を利用することにより、非発光性の bipip ユニット $\{\text{Ag}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipip})\}$ と発光性の bpy ユニット $\{\text{Ag}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpy})\}$ が同じ鎖中に存在する配位高分子 **AgX-(bipip/bpy)** を合成することができた。**AgX-bipip** と **AgX-bpy** の結晶は同形であるが、c 軸の格子不整合が大きい ($> 7\%$) ため、完全固溶とはならないことが分かった。発光スペクトル・発光寿命の測定により、bpy ユニットの励起状態は、単一化合物 **AgX-bpy** と同じく、架橋配位子 bpy の $^3\pi-\pi^*$ 励起状態であることが示された。このことから混晶中でも bpy ユニットの環境は、**AgX-bpy** における環境とほぼ同じであることが分かった。これらの化合物の発光量子収率 (λ_{ex} : 330 nm) は、bpy 分率が 10%未満の場合でも bpy 単一化合物 **AgX-bpy** とほぼ同じ高効率の値を示した。吸収スペクトルの測定から、bipip ユニットは 330 nm の励起光を吸収する事もわかった。このため bpy 分率が小さい混晶でも高い発光量子収率が保たれたことは、非発光性の bipip ユニットがドナーとして作用し、bipip ユニットで吸収された光エネルギーが bpy ユニットからの発光に用いられたことを示している。bpy 分率が 2%程度の化合物でも単一化合物 **AgX-bpy** とほぼ同じ発光量子収率を示したことから、bipip ユニットは単にドナーユニットとして振る舞うだけでなく、bipip ユニット間でのエネルギー移動

が進行し、50 以上の bipip ユニットが 1 つの bpy ユニットに対してドナーとして機能する高効率のアンテナ系となっていることが示された。このアンテナ効率は、混合金属混晶 **(Ag,Cu)I-bpy** には及ばないが、発光性ユニットを組合せた **bpa-bpe** 混晶 **CuI-(bpa/bpe)** より高効率であった。アンテナ系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、非発光性ユニットでも高効率のアンテナ系を構築できる可能性を示すことができた。発光性物質に比べ非発光性物質の数は多いため、本研究結果はアンテナ系構築の選択肢を広げたことに相当する。

また、発光減衰の測定から、bipip ユニットから bpy ユニットへのエネルギー移動速度は、bpy ユニットの失活より短い時間領域で進行していることが明らかになった。低温での発光スペクトルの測定から、低温では bipip ユニットから bpy ユニットへのエネルギー移動効率が低下する挙動が見られた。これらの結果は、結晶内でのエネルギー移動速度を反映したものであり、より bpy 分率の小さな化合物の合成と詳細な光物性解析により、ユニット間のエネルギー移動速度の検討が可能になると考えられる。

参考文献

1. Keijer, T., *et al.*, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 50.
2. Kumagai, H., *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 978.
3. Asselin, P., *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5*, 6055.
4. Tsuge, K., *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 636.
5. Shibata, S., *et al.*, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9733.
6. Dosen, M., *et al.*, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 8419.
7. Sugimoto, S., *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A* **2018**, *353*, 602.

研究の発表

口頭発表

1. Ohno, K., Takamori, A., Ohtsu, H., Tsuge, K. “Luminescence Properties of Mixed-Ligand Silver(I) Coordination Polymers Composed of Emissive and Non-Emissive Units”, 5th International Symposium on Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPPCS2025) (2025.12).
2. Kuwahara, T., Ohtsu, H., Tsuge, K. “Luminescent Ag^{I} Complexes with CT Emissive Excited States: Effect of metal ions and halogenido ligands on emission and

relaxation”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2025 (Pacifichem2025), ING024 (2025.12).

3. Ohno, K., Takamori, A., Ohtsu, H., Tsuge, K. “Luminescence Properties and Energy Transfer Process of Mixed-Ligand Silver(I) Coordination Polymers Containing 4,4'-Bipiperidine and 4,4'-Bipyridine as Bridging Ligands”, 日本化学会 105 春季年会, A1442-3pm-04, (2026.3).

ポスター発表

1. 大野 かつら, 高森 敦志, 大津 英揮, 柘植 清志, 「発光性ユニットと非発光性ユニットからなるビピリジン-ビペリジン配位子混合型銀(I)臭化物配位高分子の合成」、第 35 回配位化合物の光化学討論会、P-02 (2024.8).
2. 大野 かつら, 高森 敦志, 大津 英揮, 柘植 清志, 「銀(I)ハロゲニド配位高分子における非発光性ビペリジンユニットのエネルギードナー能の発現」、日本化学会 105 春季年会, [PB]-2pm-66, (2025.3).