

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05448

研究課題名(和文) 結晶状態で動的機能性を示す銅(I)発光性錯体の合成

研究課題名(英文) Synthesis of Luminescent Copper(I) Complex with Dynamic Behavior in Crystalline States

研究代表者

柘植 清志 (TSUGE, KIYOSHI)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・教授

研究者番号：60280583

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではジホスフィン配位子の利用および混晶形成により銅(I)および銀(I)発光性錯体の合成を行った。ジホスフィンを用いた研究では、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタンと4,4'-ビピリジンで架橋した銅錯体を合成した。混晶化による研究では、ビピリジンと4,4'-ビピペリジンが混合架橋した銀錯体およびビス(ピリジル)エタンとビス(ピリジル)エチレンが混合配位した銅錯体を合成した。ビピペリジン-ビピリジン系では、混晶化によりビピリジンサイトの発光性が修飾されることを示した。また、ビス(ピリジル)エタン-ビス(ピリジル)エチレン系では架橋配位子混合系でもアンテナ効果がみられることを示した。

研究成果の概要(英文)：In this project, novel luminescent copper(I) and silver(I) complexes were prepared by utilization of diphosphine ligands and by the formation of mixed-crystals. The copper(I) complex having 1,5-bis(diphenylphosphino)pentane and 4,4'-bipyridine as bridging ligands was prepared as a doubly bridged luminescent coordination polymer. In the study on mixed-crystals, the mixed-bridged silver(I) coordination polymers having bipyridine and 4,4'-bipiperidine and the copper(I) coordination polymers with bis(pyridyl)ethane and bis(pyridyl)ethylene were prepared. The bipiperidine-bipyridine system revealed that the luminescent properties of bipyridine site are modified in the mixed-crystals. The bis(pyridyl)ethane-bis(pyridyl)ethylene system becomes an antenna system as the related mixed-metallic coordination polymers.

研究分野：錯体化学

キーワード：発光性配位高分子 銅 銀 d10 混晶 複合化 外部応答性

1. 研究開始当初の背景

本研究は新規発光性化合物の開拓を目指した研究である。発光性を示す遷移金属錯体としては、ランタノイド錯体に加え、ルテニウム(II)、イリジウム(III)などの d^6 金属イオンの錯体、白金(II)などの d^8 金属イオンの錯体が研究されてきたが、 d^{10} 金属イオン錯体も強発光性を示す錯体として研究が行われ、センサー機能や光増感、光反応への応用も検討され始めた状況にあった。

代表者は、銅(I)および銀(I)錯体の発光性に注目し、 $\{M_2(\mu-X)_2\}$ 菱型骨格を持つ八口ゲノ銅(I)および銀(I)錯体 $[M_2X_2(PPH_3)_2(L)_n]$ ($X = I, Br, Cl; n = 1, 2$) について研究を行い、これらの錯体が強発光性を示すことを明らかにしてきた。また架橋配位子としてピリジンを用いた場合に、 $\{M_2(\mu-X)_2\}$ 菱型骨格を持つ混合金属錯体 $[(Cu_xAg_{1-x})_2I_2(PPH_3)_2(bpy)]_n$ が合成できる事を示し、混合金属錯体では銀(I)発光サイトがドナーサイト、銅(I)発光サイトがアクセプターとして働きアンテナ効果が発現することも示していた。これらの成果に基づき、銅、銀錯体系では新たな発光性化合物の開拓が可能であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、強発光性を示す $\{Cu_2X_2\}$ 骨格を持つ配位高分子を利用して、エネルギー集約機能および外部応答性を持つ化合物の合成を行う。これまでの研究を踏まえて、混晶化によるエネルギー集約機能について研究を進めると同時に、これまで錯体の安定化に用いていたホスフィン配位子を結晶構造保持のサイトとして積極的に活用し、ピリジン配位子部分は発光挙動の制御サイトとして用いる化合物を合成し、全体の結晶構造を保持したまま外部刺激に反応して発光性を变化させる化合物を合成する。さらに、ジホスフィン配位子およびピリジン系架橋配位子で構成されるより強固な構造に混晶形成を利用して、ヘテロ発光性サイトを導入しエネルギー集約能及び外部応答性を持つ化合物を合成する。

3. 研究の方法

本研究では代表者が行ってきた $\{Cu_2I_2\}$ 骨格を持つ強発光性銅(I)錯体に関する研究を踏まえ、ジホスフィン配位子の利用および混晶形成により外部刺激に反応する発光性錯体の合成を行う。具体的には、1. $\{Cu_2I_2\}$ 単位をジホスフィン配位子で連結した配位高分子の合成、2. 混晶化による新規発光性錯体の合成を行う。

4. 研究成果

ジホスフィンを含む配位高分子の合成として 1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン(dpppen)、1,6-ビス(ジフェニルホスフィノ)ヘキサン、トランス-1,2-ビスジフェニルホスフィノエチレンを用いて、ジホスフィン架橋銅錯体の合成を試みた。ピリジン系架橋配位子としては、4,4'-ビピリジン(bpy)を用いた。その結果、dpppen を用いた場合に、CuI:

dpppen: bpy = 1:1:1 で反応させた場合に $\{Cu_2I_2\}$ 骨格を持つ配位高分子 $[Cu_2I_2(dpppen)(bpy)]_n$ が得られることが明らかになった。(図1)

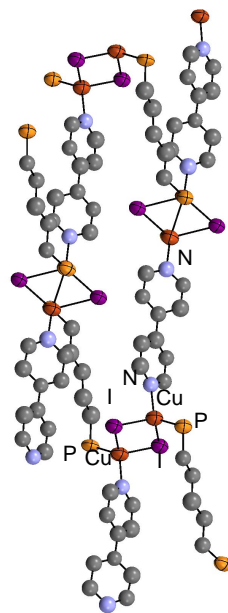


図1 $[Cu_2I_2(dpppen)(bpy)]_n$ の構造。dpppen の Ph 基および水素原子は省略。

この化合物では、 $\{Cu_2I_2\}$ 骨格には二つの bpy と二つの dpppen が配位している。どちらの配位子も二つの $\{Cu_2I_2\}$ 骨格を架橋しており、2次元状網目状の構造となっている。この化合物の収率は 5%未満であり、今後の収率向上が必要であると考えられる。

混晶化による新規化合物の合成としては、まず、4,4'-ビピリジンと 4,4'-ビピペリジン(bipip)を架橋配位子とする混合架橋配位子型の銀(I)ヨウ化物錯体の合成を行った。単結晶 X 線構造解析、元素分析などにより架橋配位子混合型の錯体 $[Ag_2I_2(PPH_3)_2(bipip)_x(bpy)_{1-x}]_n$ および $[Ag_2Cl_2(PPH_3)_2(bipip)_x(bpy)_{1-x}]_n$ が合成できる事がわかった。これらの化合物について、bipip と bpy の混合比率の異なる化合物を合成し、その発光挙動を検討した。その結果、主に bpy 発光ユニット由来の発光帯が観測されることが明らかになった。特にヨウ化物錯体

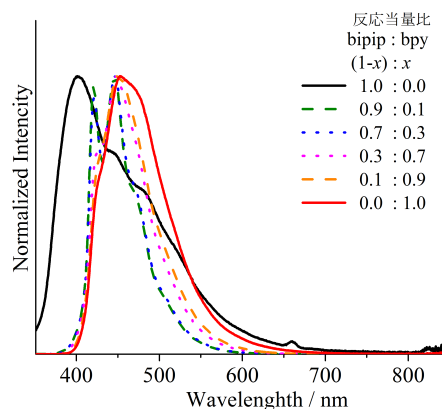


図2 $[Ag_2I_2(PPH_3)_2(bipip)_x(bpy)_{1-x}]_n$ の発光スペクトル (室温・固体状態)

では、bpy 分率が小さい場合に発光帯の振動構造が明確化することがわかった (図 2)。この変化は、bpy 単一錯体の温度変化挙動に類似した変化であり、反応分率を変化させることにより、bpy 発光ユニットからの発光を変化させられることがわかった。

塩化物錯体の場合には、bipip 単一錯体と bpy 単一錯体は類似の構造であるが同形構造を取らない。このため、bpy の分率が大きい場合には bpy 単一錯体と同形の構造を取るが、bpy の分率が小さい際には、bipip 単一錯体と同形の構造を取った。これらの錯体の発光挙動を検討したところ、bpy 分率が大きい場合には、bpy 単一錯体と同様の発光を示すが、bpy 分率が小さい場合には、bpy 塩化物錯体ではなく、bpy ヨウ化物錯体同様の発光を示すことが明らかになった (図 3)。

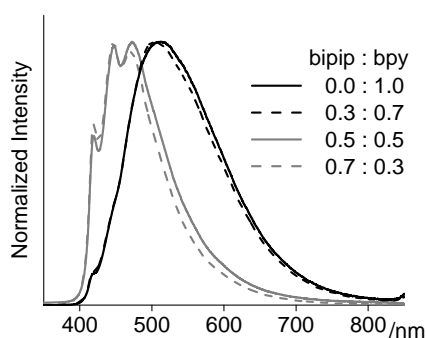


図 3 $[\text{Ag}_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipip})_x(\text{bpy})_{1-x}]_n$ の発光スペクトル (室温・固体状態)

銅錯体についてはビス(4-ピリジル)エタン (bpa) およびトランス-ビス(4-ピリジル)エチレン (bpe) を架橋配位子とする混合架橋型ヨウ化物銅(I)錯体の合成を行った。bpa および bpe 単一錯体 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]_n$ は同形構造をとり、混合架橋型錯体 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpa})_x(\text{bpe})_{1-x}]_n$ を種々の分率で合成することができた。

混合錯体の発光性を検討するため、まず単一錯体の発光性を詳細に検討した。bpa 単一錯体は発光に温度変化があり、発光寿命の検討とも合わせ、二つの発光励起状態があり高温ではより低エネルギーの発光帯から主に発光していることが明らかとなった (図 4)。

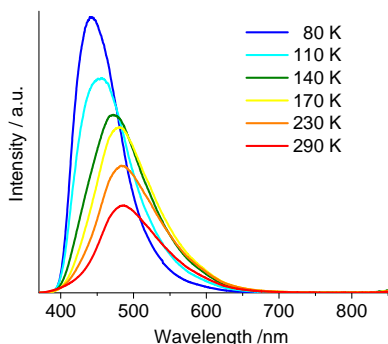


図 4 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpa})]_n$ の発光スペクトルの温度変化 (固体状態)

一方で bpe 単一錯体は、bpe の $^3\pi-\pi^*$ 励起状態からの発光を示すことが明らかとなった。

架橋配位子分率の異なる $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpa})_x(\text{bpe})_{1-x}]_n$ を合成しその発光スペクトルを測定したところ、この錯体系の発光挙動は bpe 分率に敏感であることがわかった。bpe 分率が 0.1 より小さい場合には bpa サイト由来の発光帯も観測されるが、bpe 分率が 0.1 以上の場合は、bpa サイトからの発光は見られず、bpe サイトに特徴的な発光帯のみがみられた (図 5)。

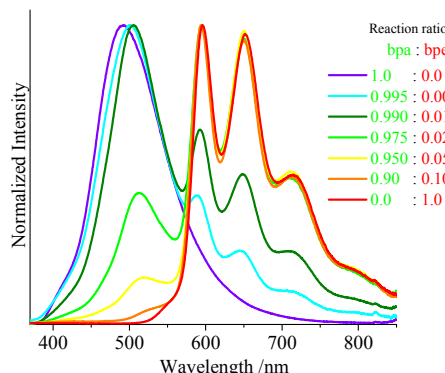


図 5 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpa})_x(\text{bpe})_{1-x}]_n$ の発光スペクトル (室温・固体状態)

発光量子収率も bpe の分率に対して敏感であり、bpe の発光帯しか見られない場合はほぼ bpe 錯体と同程度の発光量子収率しか示さない (図 6)。

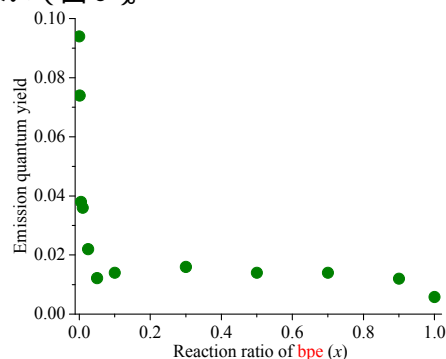


図 6 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpa})_x(\text{bpe})_{1-x}]_n$ の発光量子収率 (室温・固体状態)

bpa 単一錯体および bpe 単一錯体の発光量子収率はそれぞれ 10% と 1% 程度であり、これらの変化は、bpa 発光サイトから bpe 発光サイトへのエネルギー移動が進行していることを示している。bpe のモル分率が 0.1 の際に bpa サイトからの発光がほぼ見られなくなったことから、bpa 発光サイト約 10 サイトから bpe 発光サイト 1 サイトへのエネルギー移動が進行するアンテナ系となることがわかった。以前に合成したアミノピラジンピラジン混合架橋配位子系ではこのような挙動は見られなかったが、架橋配位子混合系でも配位子の組合せにより混合金属錯体と同じくアンテナ効果を示す系が合成できる事が明らかになった。この混合系のスペクトル変化をさらに詳しく検討すると、少量の bpe を加えた際に、bpa 発光サイトからの発光帯 ($\lambda_{\text{max}} \sim 500 \text{ nm}$) の発光極大が bpe 分率の増加

に伴い長波長シフトをしていることがわかった。bpa 発光サイトは室温では高エネルギーの発光帯と、低エネルギーの発光帯の二種類の発光帯から発光しているため、二つの発光帯の発光減衰を検討し、bpe サイトへのエネルギー移動について検討した。

高エネルギー帯と低エネルギー帯について検討するため、それぞれ 440 nm と 520 nm における発光減衰を測定した (図 7 , 8)

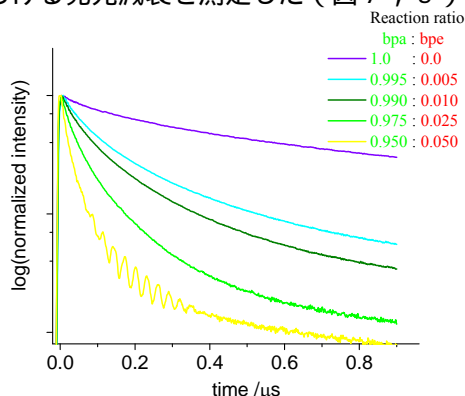


図 7 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpa})_x(\text{bpe})_{(1-x)}]_n$ の発光減衰 (440 nm、室温・固体状態)

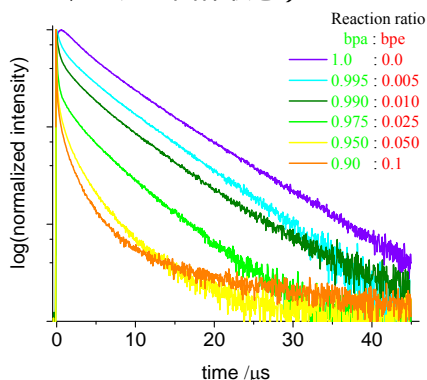


図 8 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpa})_x(\text{bpe})_{(1-x)}]_n$ の発光減衰 (520 nm、室温・固体状態)

図 7 で見られるように、bpe 分率の増加に伴い、高エネルギー帯は速やかにクエンチされていくことがわかる。一方で、図 8 に見られるように、520 nm では、bpe 分率が増加しても、発光減衰の傾きはほぼ一定であり、高エネルギー帯に特徴的な発光寿命 (2 μs および 7 μs) が観測される。これらの結果から bpe サイトへのエネルギー移動は主に、高エネルギー帯から進行し、低エネルギー帯からは進行しないことが明らかになった (図 9)

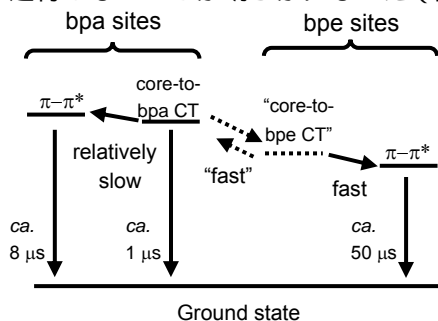


図 9 $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bpa})_x(\text{bpe})_{(1-x)}]_n$ のエネルギーダイアグラム

また、類似の銅臭化物錯体についても検討を行い、同様に bpa サイトがドナーサイト bpe サイトがアクセプターサイトとして機能するアンテナ系になることも明らかにした。また、これらの bpa-bpe 混合錯体系は、温度変化により bpa サイトから bpe サイトへのエネルギー移動効率が変わるため、温度に依存した発光色変化が進行することも明らかにした。

本研究では、ジホスフィンを利用した新規発光性錯体の合成と、架橋配位子混合型の新規発光性錯体の合成を行った。その結果、ジホスフィン架橋の配位子を低収率ながら合成することができた。架橋配位子混合型錯体に関しては、bipip-bpy 混合系に関して銀錯体の合成を行い、銀錯体でも混合架橋配位子型錯体が合成可能であることを示した。また、この系ではこれまで予期しなかった、混晶形成により発光サイトの発光性を変化させられることを明らかにした。bpa-bpe 銅錯体系では、混合金属錯体同様、アンテナ効果を発現させることが可能であることを示した。また、エネルギー移動が bpa サイトの特定の励起状態から進行することも明らかにした。さらに、温度によるエネルギー移動効率の変化を利用して、温度により発光色変化を混合比率で制御できる系となることも示した。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Shibata, Seiko; Tsuge, Kiyoshi; Sasaki, Yoichi; Ishizaka, Shoji; Kitamura, Noboru, “Directional Energy Transfer in Mixed-Metallic Copper(I)-Silver(I) Coordination Polymers with Strong Luminescence” *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 9733-9739. (査読有)

Tsuge, Kiyoshi; Chishina, Yuko; Hashiguchi, Hanako; Sasaki, Yoichi; Kato, Masako; Ishizaka, Shoji; Kitamura, Noboru, “Luminescent copper(I) complexes with halogenido-bridged dimeric core”, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 306, 636-651. (査読有)

Sugimoto, Satoshi; Ohtsu, Hideki; Tsuge, Kiyoshi, “Luminescent mixed-ligand iodido copper(I) coordination polymers having antenna effect”, *J. Photochem. Photobiol.*, A, 2018, 353, 602-611.

[学会発表] (計 5 件)

K. Tsuge, T. Suzuki, M. Sato, H. Ohtsu, Luminescent Copper(I) Complexes with Thiolate-bridged Dinuclear Unit Coordinated by Bis-pyridyl Ligands, 21st International Symposium on Photophysics and Photochemistry of Coordination, 2015.

K. Tsuge, T. Suzuki, M. Sato, H. Ohtsu, K. Nozaki, Synthesis of Luminescent Thiolate Copper(I) Complexes with Bis-pyridyl Ligands, The International Chemical Congress of Pacific

Basin Societies, 2015.

K. Tsuge, S. Shibata, M. Dosen, S. Yamashita, S. Sugimoto, H. Ohtsu, Y. Sasaki, N. Kitamura, M. Kato, Energy Migration and Antenna Effect in Mixed-ligand Copper(I) Halogenido Coordination Polymers, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, 2017.

Satoshi Sugimoto, Shinpei Yasuhara, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge, Energy Migration and Antenna Effect in Mixed-Ligand Copper(I) Coordination Polymers, 22nd International Symposium on Photophysics and Photochemistry of Coordination, 2017.

竹内漱太・吉岡翼・杉本賢志・大津英揮・柘植 清志、ビスピリジルエタンを含む架橋配位子混合型錯体の発光挙動、第29回配位化合物の光化学討論会、2017.

Tsubasa Yoshioka, Satoshi Sugimoto, Sota Takeuchi, Hideki Ohtsu, Kiyoshi Tsuge, Synthesis and Photophysical Properties of Silver(I) Coordination Polymers with 4,4'-Bipiperidine and 4,4'-Bipyridine, 日本化学会第98春季年会, 2017年度.

6. 研究組織

(1)研究代表者

柘植 清志 (TSUGE, Kiyoshi)

富山大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：60280583

(3)連携研究者

野崎 浩一 (NOZAKI, Koichi)

富山大学・大学院理工学研究部・教授

研究者番号：20212128