総　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔12〕，448–453（2014）

固相・結晶状態における銅錯体の発光

柘植清志*,†

*富山大学理工学研究部　富山県富山市五福3190（〒930-8555）
† Corresponding Author, E-mail: tsuge@sci.u-toyama.ac.jp

（2014年9月11日受付，2014年11月14日受理）

要　　旨

遷移金属錯体は可視領域に吸収帯をもつものが多くさまざまな色を示す。また，適切な金属イオンおよび配位子を組み合わせることにより発光性を示すことも知られている。近年，さまざまな配位子をもつ銅（Ⅰ）錯体が室温・固体状態で強い発光を示すことが示されてきた。ここでは，おもにハロゲノ配位子をもつ銅（Ⅰ）錯体について，配位子による発光色の制御，金属－金属相互作用に依存した発光について紹介する。さらに，混晶形成による銅錯体の発光色変化についても紹介する。

キーワード：銅（Ⅰ）錯体，発光，色制御，銅－銅相互作用，混晶

1. 序

遷移金属イオンはそのカラフルな色で，化学実験室の演示実験などで多用される。これらの“金属イオン”は，実際には単独で存在することはなく，周囲の化合物（配位子）と結合し金属錯体を形成している。金属イオンの色と呼ばれているものは金属錯体の色であり，とくにd遷移金属錯体の色は組み合わせる配位子によって大きく変化し，同じ金属イオンであってもさまざまな色をもつ物質を合成することが可能である[1)]。

金属錯体の色に関しては，これまでは吸収による色が着目されていたが，近年，光エネルギー変換，光エネルギー利用の観点から発光に関する研究が進展しその発光色も注目されている[2)]。有機分子の発光はスピン許容の蛍光である場合が多いが，遷移金属はC，N，Oなどの元素に比べると重元素であり，りん光状態から発光することが多い。りん光材料は，発光ダイオードへの利用が期待され，遷移金属錯体の発光に関する研究が進展するきっかけとなった。発光性の遷移金属錯体としては，ここで紹介する銅のようなd遷移金属錯体に加え，希土類のようなf遷移金属錯体が知られている。希土類元素のf軌道は配位環境の影響をほとんど受けないため，中心金属イオンが決まると発光色も決定される。一方でd遷移金属錯体の吸収・発光はおもにd軌道由来の遷移に基づくものであり，これは配位環境の影響を受けやすい。このため，設計性という観点からは希土類イオンは有利である一方，発光色の多様さという点ではd遷移金属錯体のほうが自由度は大きいと考えられる。

最初に述べたように，d遷移金属錯体は配位子の選択により多様な色（吸収帯）を示すが，発光性を示す化合物は限られている。室温で強い発光性を示す代表的な化合物は，ルテニウム（Ⅱ），イリジウム（Ⅲ），白金（Ⅱ）などのd^6，d^8電子配置の金属イオンの錯体や，銅（Ⅰ），金（Ⅰ）などのd^{10}金属イオンの錯体である[2)]。これらの化合物の発光性は，基本的には分子としての性質で決まる。八面体型六配位構造をとるルテニウム（Ⅱ），イリジウム（Ⅲ）などの錯体では，金属－配位子間の結合は強く，金属イオン周りも密に囲まれているため，分子構造は結晶状態と溶液状態でほとんど変化しない。このため，どちらの状態でもほぼ同様の発光を示すことが多い。一方で，平面構造をとる白金などのd^8金属錯体は，結晶中では平面分子が積み重なることにより金属イオンが近接し，その影響により発光性が変化する例が知られている[3-5)]。さらに，金（Ⅰ）や銅（Ⅰ）などに代表されるd^{10}金属錯体は，金属－配位子間の結合が比較的柔軟であることに加え，複数の発光励起状態をもつことがある。このため，温度や結晶溶媒の着脱などにより，結晶中で分子間の相互作用が変化し，発光性が変化する化合物が合成されている[5)]。ここでは，このような金属錯体のなかで，固体状態・結晶状態での発光について近年広く研究が進められている銅（Ⅰ）錯体について紹介する。

2. 銅（Ⅰ）錯体の発光性

身近に見られる銅錯体には，硫酸銅（Ⅱ），酢酸銅（Ⅱ）など二価の化合物が多いが，これらの銅（Ⅱ）錯体は発光性を示さない。一方で，適切な配位子を選択すると銅（Ⅰ）イオンの錯体も安定な化合物として得られる。これらの銅（Ⅰ）錯体には室温でも発光性を示す化合物がある[6)]（図-1）。銅（Ⅰ）錯体はd^{10}の電子配置であるため，3d軌道は閉殻状態にあり配位子との結合に3d軌道は関与しない。結合には4s，4p軌道が関与し，四面体型四配位の構造をとることが多い。（図-2（a））ま

〔氏名〕つげ　きよし
〔現職〕富山大学大学院理工学研究部 教授
〔趣味〕家族で散策，読書
〔経歴〕1990年東京大学理学部化学科卒業。1995年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了（博士（理学））。1995年岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手。2000年北海道大学大学院理学研究科助手。2008年大阪大学大学院理学研究科准教授。2010年より現職。

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material