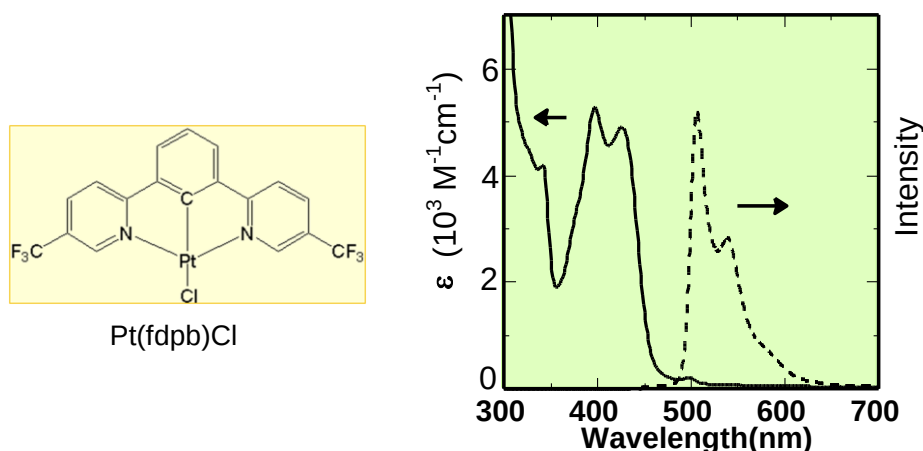


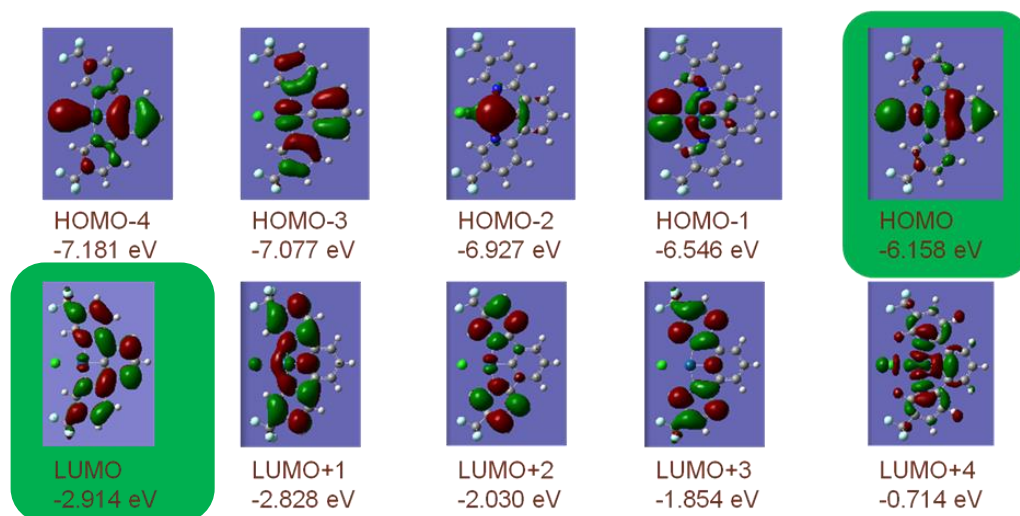
Polymorphs and Phase Transition of Pt(fdpb)Cl Crystal¹

白金（II）錯体は平面 4 配位型錯体であるため、溶液中あるいは固体中で分子間スタッキングが容易に起こる。例えば Pt(bpy)₂Cl₂ の結晶は黄色と赤色の 2 種類があることが報告されている。また、Pt-Pt は溶液中において 1 次元カラム構造が観測されている。しかしながら、これらは発光性ではない。ここで、述べる 3 座配位子である dpb を持つ白金錯体は強い発光を示す。

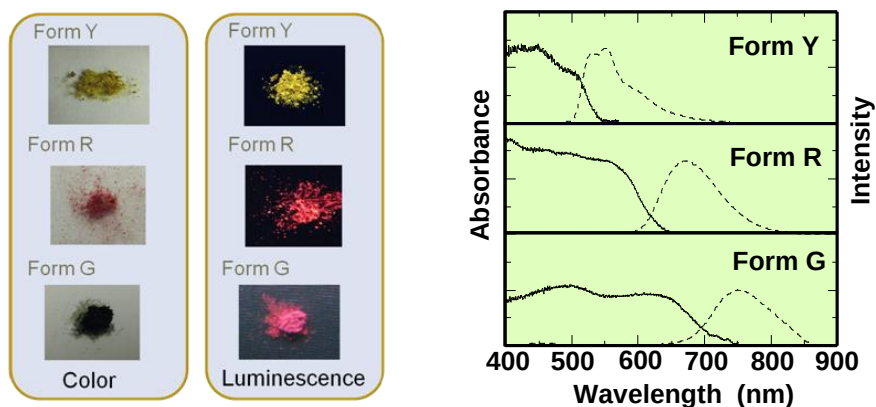


以下に Pt(fdpb)Cl について行った DFT 計算結果を示す。HOMO は Cl-Pt-phenyl に局在化した π 軌道、LUMO は dpb 配位子骨格に広がった π^* 軌道であった。したがって、Pt(fdpb)Cl 錯体の発光は π, π^* 遷移と結論できる。また、この遷移は配位子の長軸に沿って遷移モーメントを持っていることが分かる。HOMO-2 は Pt の dz^2, pz 軌道であり、分子面に対して垂直方向に張り出している。この軌道が錯体分子どうしのスタッキング時に Pt-Pt 相互作用に寄与するものと考えられる。

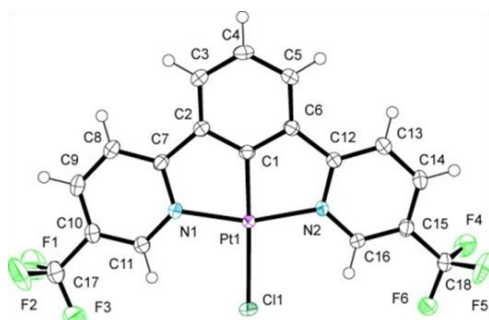
¹ Yuta Nishiuchi, Asuka Takayama, Takayoshi Suzuki, and Kazuteru Shinozaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 1815–1823, “A Polymorphic Platinum(II) Complex: Yellow, Red, and Green Polymorphs and X-ray Crystallography of [Pt(fdpb)Cl] [Hfdpb = 1,3-Bis(5-trifluoromethyl-2-pyridyl)benzene]”



Pt(fdpb)Cl 錯体結晶は黄色 (Form Y)、赤色(Form R)、暗緑色(Form G)の 3 色を示す多形として得られる。それぞれに紫外線照射すると、Form Y は黄色発光、Form R は赤色発光、Form G は近赤外発光を示す。下図には固体状態での吸収スペクトル(実線)および発光スペクトル(破線)を示した。



これら 3 つの多形結晶について、単結晶 X 線結晶構造解析に成功した。以下に ORTEP 図と 3 つの多形結晶の結晶パラメータを示す。黄色結晶は orthorhombic、赤色・緑色結晶は monoclinic である。密度は黄色<赤色<緑色の順に大きくなっている。



ORTEP drawing of Pt(fdpb)Cl

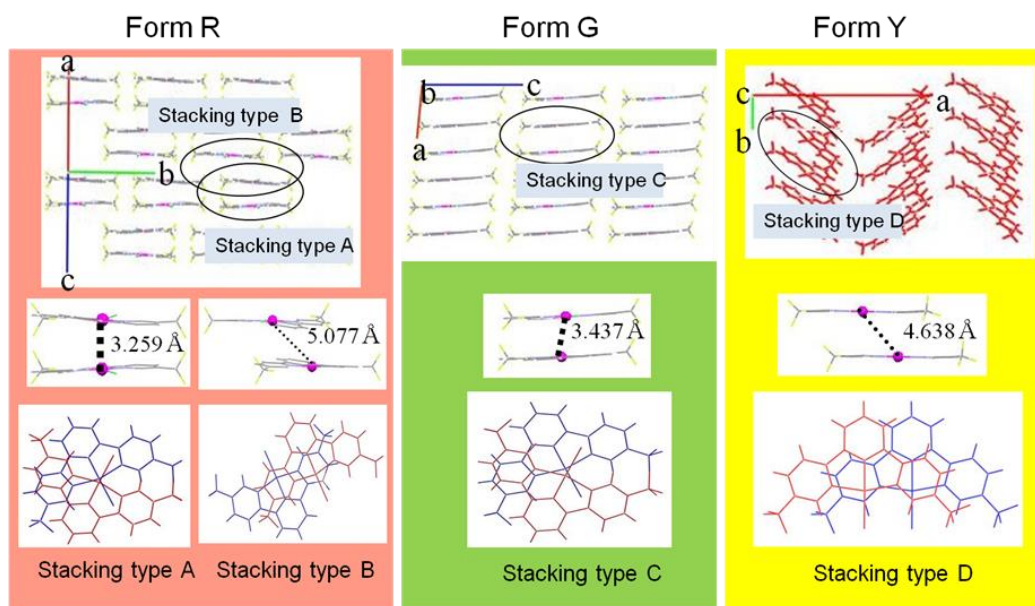
Planar structure, C_{2v} symmetry

Pt1-C1 = 1.908(2) Å, Pt1-N1 = 2.032(2) Å,
 Pt1-N2 = 2.034(2) Å, Pt1-Cl1 = 2.4074(7) Å,
 N1-Pt1-Cl1 = 97.95(6)°, N2-Pt1-Cl1 = 100.76(7)°
 (Form R at 188 K).

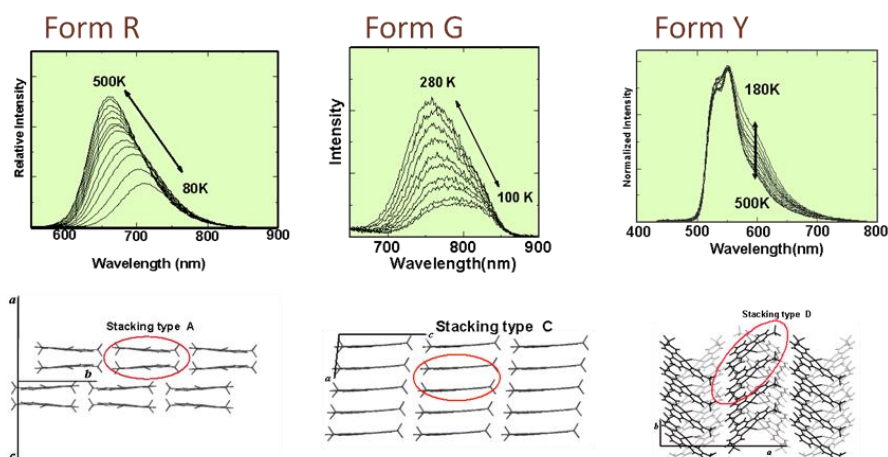
	Form Y	Form R	Form G
crystal system	orthorhombic	monoclinic	monoclinic
space group	<i>Pca</i> 21	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 21/a
temp(K)	185(2)	188(2)	188(2)
<i>a</i> (Å)	23.4336(14)	21.3619(12)	6.7953(4)
<i>b</i> (Å)	4.6377(2)	13.5629(7)	18.2519(12)
<i>c</i> (Å)	15.7845(9)	13.6974(6)	13.5199(8)
α (deg)	90.00	90.00	90.00
β (deg)	90.00	122.301(2)	96.039(2)
γ (deg)	90.00	90.00	90.00
<i>Z</i>	4	8	4
<i>V</i> (Å ³)	1715.42(16)	3354.4(3)	1667.52(17)
ρ (g/cm ³)	2.315	2.367	2.381

結晶中での分子のパッキング構造を次に示す。いずれの結晶でも Pt 錯体のスタッキングによる 2 分子ペア構造が観測されている。Form R（赤色結晶）では、スタッキング構造は 2 パターン（Stacking Types A & B）であった。Type A では Pt-Pt が距離 3.259Å で重なっており、明らかな Pt-Pt 相互作用があることがわかる。しかし、Type B では Pt-Pt 相互作用は見られず、配位子の π - π 相互作用のみが観測されている。平面構造をもつ錯体は同一平面上を埋め尽くすように配列しており、その平面が互いに層状に重なっていることが分かる。Form G(緑色結晶)では、基本的に Form R と類似のパッキングをしているが、スタッキングパターンは一つのみであった(Stacking Type C)。その際の Pt-Pt 距離は 3.437Å であった。錯体による層状構造は Form R と同じであるが、上下方向をみると錯体はカラム上に連なっていることが分かる。これらに対して、Form Y（黄色結晶）では Pt-Pt 相互作用は見られない。スタッキングは主として配位

子の π - π 相互作用のみによっている(Stacking Type D)。Form Y では錯体による層状構造は見られず、通常の平面型有機化合物でよくみられる herringbone 構造であった。スタッキング構造をみると錯体の双極子は打ち消しあうことなくいずれも同じ方向を向いていることがわかる。空間群は *Pca*21 であり、対象心を持たない結晶である。



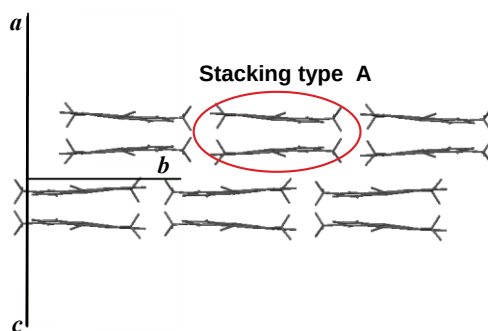
結晶の発光スペクトルは温度に依存しており、温度を上げると短波長シフトする。結晶での赤色あるいは緑色は、スタッキングしている錯体間距離すなわち MMLCT 遷移を誘起させる Pt-Pt 相互作用の影響が大きい。温度が高くなると Pt-Pt 間距離は長くなり、Pt-Pt 相互作用が弱くなると結論できる。Pt-Pt 相互作用の無い Form Y では発光スペクトルに温度依存性は見られない（スペクトルの線幅は変化するが）。



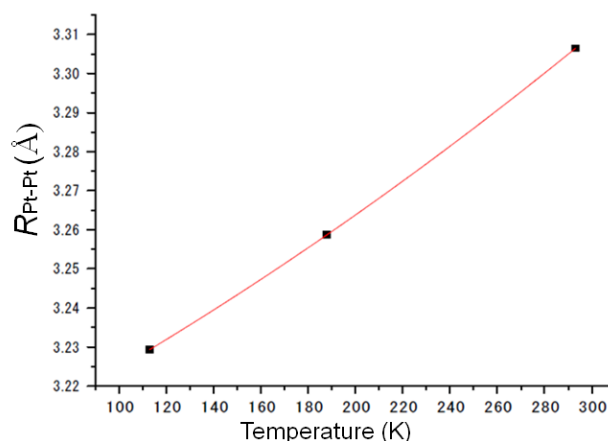
温度と発光スペクトル、Pt-Pt 間距離の関係を調べることは Pt の MMLCT 遷移の本質を調べるために有効かつ必要なことである。温度を変化させて Form R について単結晶 X 線回折測定を行った結果を次の表にまとめた。

$a(\text{\AA})$	21.3256(5)	21.3619(12)	21.5196(5)
$b(\text{\AA})$	13.5733(4)	13.5629(7)	13.5787(7)
$c(\text{\AA})$	13.5812(4)	13.6974(6)	13.8711(3)
$V(\text{\AA}^3)$	3333.87(16)	3354.4(3)	3418.8(2)
$r (\text{g/cm}^3)$	2.382	2.367	2.323
$R_{\text{Pt-Pt}} (\text{\AA})$	3.229	3.259	3.306

結晶系、空間群は変化せず、おもに変わったところは a および c 軸の長さであった。すなわち、Pt-Pt 距離が温度に依存しており、温度上昇とともに長くなったことが明らかとなった。

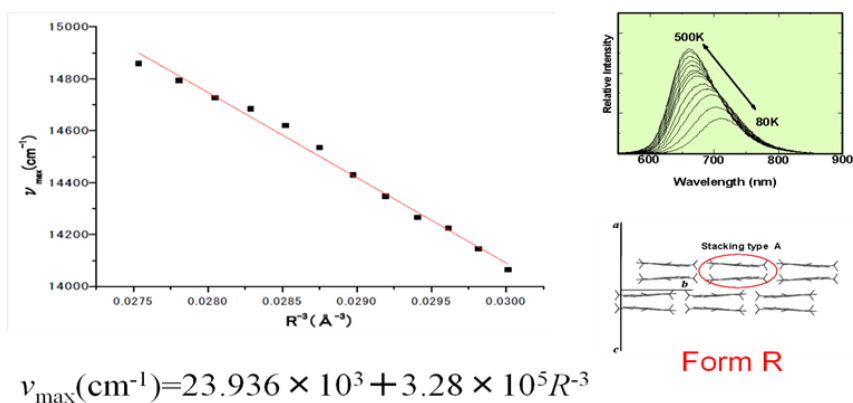


次の図は X 線解析を行った温度と Pt-Pt 間距離 ($R_{\text{Pt-Pt}}$) の関係を示している。Pt-Pt 間距離は Form R 中の Stacking Type A についてのものである。

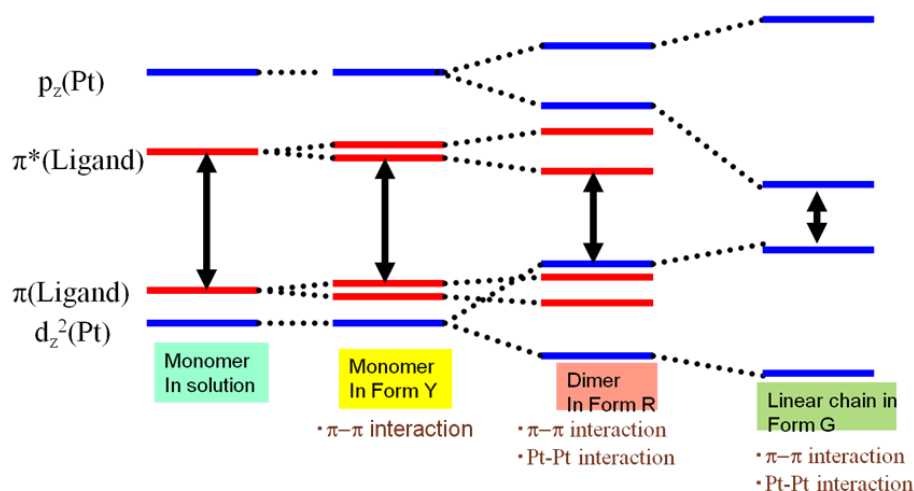


$$R_{\text{Pt-Pt}} (\text{\AA}) = 3.19242 + 0.00029T + 3.4677 \times 10^{-7}T^2$$

$R_{\text{Pt-Pt}}$ と温度との関係は上記の温度 T の二次関数で表される実験式でフィッティングを行った。この関係から任意の温度に対する Pt-Pt 間距離($R_{\text{Pt-Pt}}$)が算出できるため、これを使って次の図には温度変化をして得られた発光スペクトルの発光極大波長（波数単位）を $R_{\text{Pt-Pt}}$ の -3 乗に対してプロットした。このグラフは良い直線となっていることが分かる。この関係は既に別の Pt 錯体で得られている。

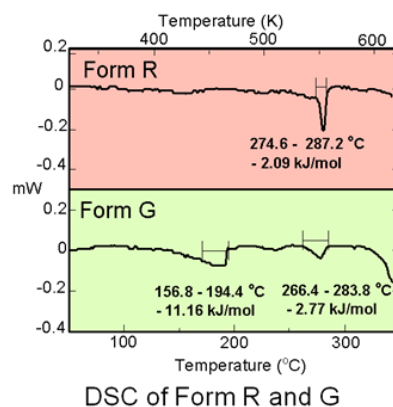
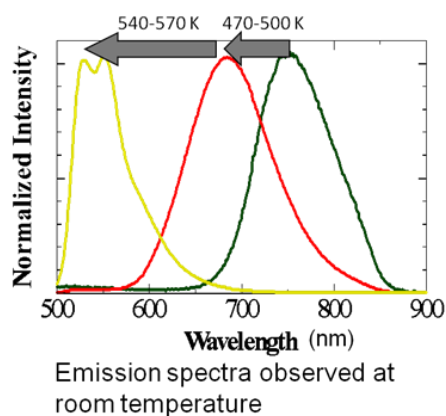


以上の結果からえられた、各種の状態でのエネルギーダイアグラムを次に示した。それぞれ、Pt 錯体単量体（溶液中）、 π - π スタッキング（Form Y）、Pt-Pt スタッキング (Form R)、Pt-Pt スタッキング (カラム構造, Form G) についての、HOMO-LUMO のものである。



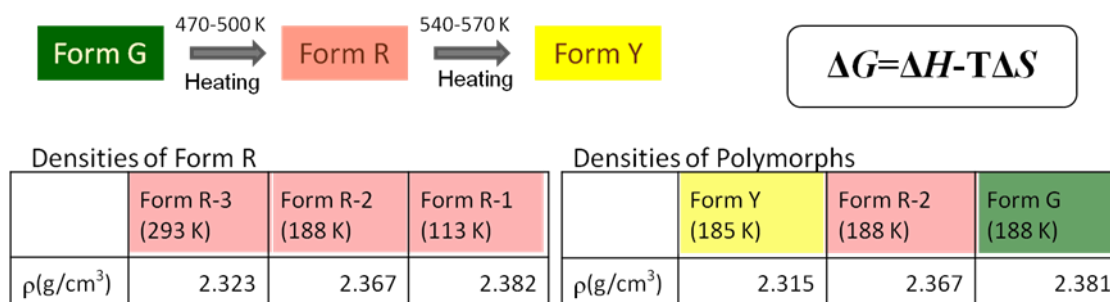
単量体では、分子内での HOMO-LUMO 遷移は $\pi-\pi$ 遷移、Form Y では結晶中で herringbone 構造をとっているため、隣の分子との $\pi-\pi$ 相互作用により、モノマーの π 軌道がエネルギー的に不安定化し、 π^* 軌道が安定化している。Form R では Stacking Type A が主であり、 $\pi-\pi$ 相互作用に加え、Pt-Pt 相互作用が働く。 p^* 軌道はさらに安定化する。 π 軌道も不安定化するが、Pt-Pt 相互作用が強く働くため Pt d_{z^2} 軌道の不安定化が大きく、HOMO は π 軌道からスイッチングする。そのため、MMLCT 遷移が起こる。Form G の Pt-Pt 距離は Stacking Type A に比べて長いのであるが、Stacking Type C はカラム構造の一部であるため、HOMO-LUMO ギャップがさらにエネルギー的に狭くなる。そのため発光は近赤外に現れる。

Form G を 470-500 K で加熱すると近赤外発光が赤色発光となり、さらに加熱すると 540-570 K で黄色発光となった。この結果を次図に示した。

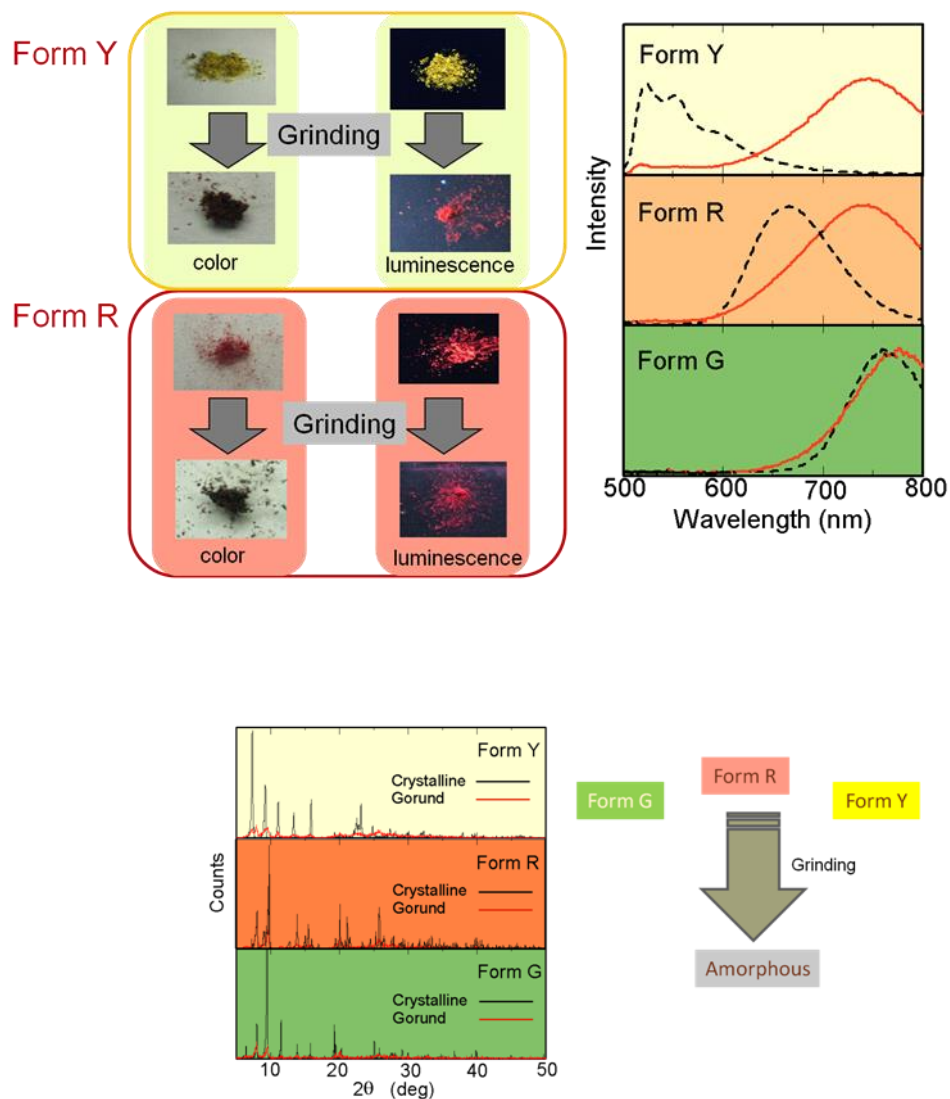


Form G から Form R さらに Form Y へと熱相転移したことを示している。DSC を測定すると、157-194℃で第一の吸熱ピークを観測し、266-284℃で第二の吸熱ピークが観測された。相転移に伴う吸熱であると考えられる。Form R を加熱したときの DSC には 200℃以下に目立ったピークは観測されず、274-287℃での吸熱ピークのみであった。これは Form R から Form Y への相転移であると結論できる。

このような熱相転移現象は熱力学的に解釈できる。すなわち温度が上昇するとその熱を結晶が吸収し(ΔH)、結晶は密度を下げてすなわちエントロピーを増大(ΔS)させて、エネルギー変化(ΔG)を補償する。



これら 3 つの多形結晶は発光メカノクロミズムを示す。すなわち、すり潰すとその発光色がすり潰し前とは変化するのである。いかに、Form Y と Form R について、すり潰し前後での見た目の色と発光色の変化を示す。それぞれの発光スペクトルも示した (Form G についても発光スペクトル変化を示した)。Form Y の黄色発光はすり潰しにより 750nm にピークを持つブロードな発光へと変化した。また、Form R の赤色発光も同じような発光へと変化した。すり潰しにより、アモルファス化したことが、XRD 測定からも支持され、Form Y および Form R いずれも近赤外発光を示す、アモルファスになった。Form G については、もともと近赤外発光であったため、すり潰しによる大きな発光スペクトル変化は見られなかった。しかし、XRD ではピーク強度が減少し、ブロードニングが見られたため、アモルファス化したものと判断できる。



すり潰してアモルファス化した試料を加熱すると、発光色が赤色あるいは黄色へ変化した。加熱温度に依存するが、**200℃**程度の温度では赤色発光、**280℃**程度になると黄色発光を示すようになった。アモルファス化した試料が、加熱（アニーリング）により、再結晶化したものと考えられる。**300℃**近い温度で加熱すると、錯体が昇華する。昇華により生成した固体試料においては緑色の発光が観測された。

以上、多形結晶の色・発光色と相転移についてまとめると、次のようになる。

