

(様式第5号)

実施課題名 粉末 X 線回折を用いた発光性白金錯体の構造解析  
English X-ray diffraction analysis of luminescent Pt complexes

著者・共著者 氏名 堀内 新之介・馬越 啓介  
English Shinnosuke Horiuchi, Keisuke Umakoshi

著者・共著者 所属 長崎大学大学院工学研究科  
English Graduate School of Engineering, Nagasaki University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

我々は以前、ピピリジンとイミドイルアミジナト配位子を有する白金錯体がメカノクロミズムを示すことを明らかにしている。本研究では、配向による影響を除去するため、粉体試料を揺動させながら放射光 X 線を用いて粉末 X 線回折測定を行い、メカノクロミズムを示す白金錯体の各状態における結晶構造の解明を試みた。その結果、白金錯体は結晶化条件によって2種類の結晶相を生成することが分かった。さらに、そのうちの1つの結晶相が、以前単結晶 X 線構造解析により結晶構造が明らかになっている結晶相に対応することが分かった。

### (English)

We have found that the Pt(II) complexes containing 2,2'-bipyridine and imidoamidinate exhibit mechanochromic behavior, which reflects grinding-induced structural rearrangement. In this study, the crystal structures of the Pt(II) complex in different crystalline phases were investigated by using synchrotron powder X-ray diffraction with oscillation of powder samples to eliminate the effect of orientation. The synchrotron powder X-ray diffraction studies revealed that the complex crystallized in two different crystalline phases depending on the condition of recrystallization. It was also revealed that one of them corresponded to the crystalline phase, whose crystal structure was determined by single crystal X-ray structural analysis.

## 2. 背景と目的

発光性白金錯体では、分子内および分子間における白金-白金間相互作用や分子間相互作用の程度に応じて発光エネルギーが変化することが知られている<sup>1)</sup>。近年では特に、メカノクロミズム、ベイポクロミズムと呼ばれる固体サンプルの物理的な粉碎や溶媒蒸気の暴露による発光エネルギーの変化が注目を集めている。この発光エネルギーの変化は主に、固体中の分子間距離と白金-白金間距離が変化することに起因していると考えられている。しかしながら、メカノクロミズム・ベイポクロミズムが数多く報告されている一方で、それらによる白金錯体のパッキングの変化や白金-白金間距離の変化を実験的に実証した例は限られている。我々はこれまでの研究で、ピピリジンとイミドイルアミジナト配位子を有する白金錯体がメカノクロミズムを示すことを明らかにしている。本研究では、配向による影響を除去するため、粉体試料を揺動させながら放射光 X 線を用いて粉末 X 線回折測定を行い、メカノクロミズムを示す白金錯体の各状態における結晶構造の解明を試みた。

## 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

測定試料は、過去に報告した合成法に従って合成した発光性白金錯体を用いた。粉末試料をガラスキャピラリー内に充填し、デバイ・シェラーカメラを用いて粉末 X 線回折を測定した。回折光はイメージングプレート(IP)を用いて解析した。事前に実験室の装置(Rigaku製 Smartlab)にて粉末 X 線回折測定を行っており、その際の測定条件を参考に本測定を行った(実験室の測定では、ガラスキャピラリーを用いたサンプルの揺動は行っていない)。

得られた回折パターンと単結晶 X 線回折から得られた回折パターンと比較することで、白金錯体のパッキング状態を調べた。

#### 4. 実験結果と考察

白金錯体 **1** のアセトニトリル溶液をゆっくりと濃縮し、再結晶によって得られた黄緑色の発光色を示す結晶 UG, 再結晶によって得られた黄色の発光色を示す結晶 UY, アセトニトリル溶液にジエチルエーテルを加えて速やかに再沈殿させた微結晶 RD をそれぞれ得た。それぞれの状態の白金錯体 **1** に対して、粉末 X 線回折を行った結果を図 1 a に示す。測定の結果、黄緑色発光を示す UG と黄色発光を示す UY は、同一の錯体から構成されているにもかかわらず、それぞれ異なる結晶相であることが明らかになった。また、再沈殿によって得られた粉末 RD は UY の回折ピークがメインに観測されていることから、UY は速度論的な結晶相、UG は熱力学的な結晶相であると考えられる。さらに RD には UG や UY と異なる結晶相 (○印) が含まれていることがわかった。

今回の測定で得られた結果と白金錯体の単結晶 X 線回折から予想される粉末回折パターンを比較したところ、UG は単結晶の回折パターンと同一のものであることが分かった。メカノクロミズムを示す錯体は、粉末試料を擦りつぶすと結晶構造が変化するため、均一な粒径の微粒子として実験室で粉末 X 線回折測定を行うことができない。粉末試料を揺動させながら放射光を用いて回折測定を行うことで、回折強度も含めて回折パターンが単結晶線構造解析の結果と一致したことは、本測定法がメカノクロミズムを示す金属錯体の結晶構造の違いを識別するのに有効であることを示している。

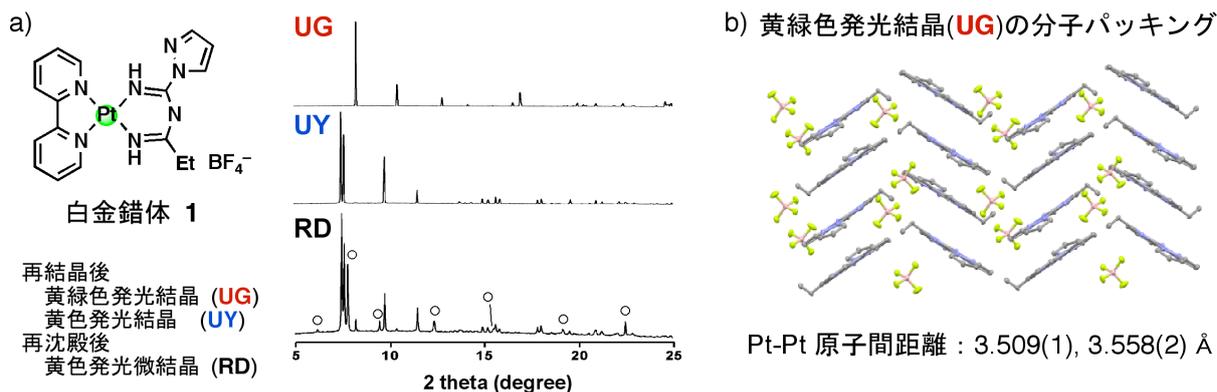


図 1. a) 結晶状態の異なる 3 種類の白金錯体の粉末 X 線回折パターン。b) 再結晶後、黄緑色発光を示す結晶相 (UG) の結晶パッキングと Pt-Pt 原子間距離。

#### 5. 今後の課題

今回の測定で UY は UG とは異なる結晶構造をもつことが明らかになったが、UY がどのような分子パッキングをもつのか、依然として不明である。UY と UG はどちらも溶液状態では同一構造をもつことが判明している。そのため、UG の分子構造をモデルとし、リートベルト解析によって UY の分子パッキングおよび Pt-Pt 原子間距離を明らかにする必要がある。一方で、RD 内には UG と UY と異なる結晶相が含まれていた。これらの分子パッキングについてもリートベルト解析によって明らかにする必要がある。

#### 6. 参考文献

- 1) S. E. Brown-Xu, M. S. J. Kelley, K. A. Fransted, A. Chakraborty, G. C. Schatz, F. N. Castellano, L. X. Chen, *J. Phys. Chem. A*, 120, pp. 543-550 (2016).

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

“Highly luminescent imidoamidinato platinum(II) complexes formed by the coupling of 1H-pyrazole-1-carboxamide with nitriles used as reaction solvents”  
T. Tanaka, R. Nouchi, Y. Nakao, Y. Arikawa, K. Umakoshi, *RSC Advances*, 4, pp. 62186-62189 (2014).

#### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

粉末 X 線回折・発光性金属錯体

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2015 年度実施課題は 2017 年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期:

年

月)