

[2.2]パラシクロファン部を有する有機ホウ素錯体結晶の piezofluorochromismと結晶構造の相関

(阪公大院工¹・阪公大 RIMED²・兵庫県大院理³・リガク⁴) ○入井 駿¹・大垣拓也^{1,2}・
小澤芳樹³・阿部正明³・佐藤寛泰⁴・松井康哲^{1,2}・池田 浩^{1,2}

Correlation between Piezofluorochromism and Crystal Structures of Crystals of Organoboron
Complexes with the [2.2]Paracyclophane Moiety (¹Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ.,
²RIMED, Osaka Metro. Univ., ³Grad. Sch. Sci., Univ. of Hyogo, ⁴Rigaku)

○Shun Irii,¹ Takuya Ogaki,^{1,2} Yoshiki Ozawa,³ Masaaki Abe,³ Hiroyasu Sato,⁴
Yasunori Matsui,^{1,2} Hiroshi Ikeda^{1,2}

Piezofluorochromism (PFC) is a phenomenon that fluorescent (FL) color changes reversibly in response to isotropic pressure. We found out that crystals of organoboron complexes with the [2.2]paracyclophane moiety (*p*CP-H and *p*CP-*i*Pr, Fig. 1) exhibit PFC with different degrees of pressure dependence of FL under high pressure applied by diamond anvil cell (Fig. 2a). X-ray crystallographic analyses under atmospheric and high pressure revealed that the PFC of *p*CP-H mainly originates from intermolecular π - π interaction taking place in a π -stacking dimer with a large overlap of π -plane in crystal. On the other hand, *p*CP-*i*Pr does not form such a π -stacking dimer in crystal, thus the PFC is controlled by *intramolecular* π - π interaction in the [2.2]paracyclophane moiety. In the presentation, we will also give the detail of the pressure-dependence of the crystal structures and the energy levels of excited states evaluated by DFT calculations.

Keywords : Organoboron Complex; [2.2]Paracyclophane; Piezofluorochromism; Diamond Anvil Cell; Organic Crystal

piezofluorochromism (PFC) は圧力に応答して蛍光色が可逆的に変化する現象である。我々は[2.2]パラシクロファン部を有する有機ホウ素錯体 *p*CP-H および *p*CP-*i*Pr (Fig. 1)¹ の結晶が、ダイヤモンドアンビルセルによる等方的圧力下で蛍光の圧力依存性の異なる PFC を発現することを見出した (Fig. 2a)。大気圧下および高圧下における X 線結晶構造解析 (Fig. 2b) により、*p*CP-H の PFC は結晶中での π 平面の重なりの大きな π 積層二量体にはたらく分子間 π - π 相互作用が主要因であることが明らかとなった。一方で、*p*CP-*i*Pr は結晶中でそのような π 積層二量体は形成しないため、その PFC は [2.2]パラシクロファン部の分子内 π - π 相互作用により支配される。発表では、結晶構造の圧力依存性や励起状態のエネルギー準位を DFT 計算より評価した結果についても議論する。

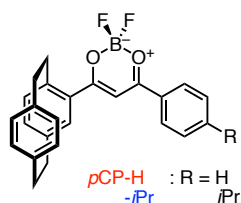


Fig. 1. Molecular structures of *p*CP-H and -*i*Pr.

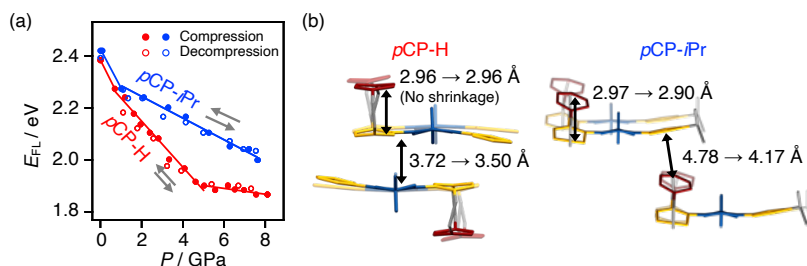


Fig. 2. (a) Plots of E_{FL} of *p*CP-H and -*i*Pr crystals vs P in the compression and decompression processes (fitted lines: compression processes). (b) Changes of *intra*- and *intermolecular* π -stacking distances upon compression from 0.1 MPa to ca. 3 GPa of *p*CP-H and -*i*Pr crystals.

(1) Irii, S.; Ogaki, T.; Abe, M.; Sato, H.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. Tetrahedron Lett.* **2022**, 101, 153913.