

[2.2]パラシクロファン置換部を有する有機ボロン錯体結晶の蛍光特性に対する顕著な圧力応答性

(阪府大院工¹・阪府大 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・太田英輔^{1,2}・松井康哲^{1,2}・池田 浩^{1,2}

Remarkable Pressure-Responsiveness to Fluorescence Properties of Crystals of Organoboron Complexes with the [2.2]Paracyclophane Moiety (¹Grad. Sch. Eng., Osaka Pref. Univ., ²RIMED, Osaka Pref. Univ., ³Grad. Sch. Sci., Univ. of Hyogo, ⁴Rigaku)

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

Piezofluorochromism (PFC) is a phenomenon that fluorescent (FL) color changes reversibly in response to isotropic pressure. In this work, we found out that crystals of organoboron complexes with the [2.2]paracyclophane moiety (*p*CP-R, Fig. 1a) exhibit remarkable PFC (Fig. 1b) under high pressure applied by diamond anvil cell (DAC). For each *p*CP-R crystal, a good linear relationship (Fig. 1c) is found between relative fluorescent energy ($\Delta E_{\text{FL,MAX}}$) and applied pressure (*P*). The absolute values of its slopes revealed that FL of the *p*CP-H crystal have higher pressure-responsiveness than that of the *p*CP-*i*Pr crystal. X-ray crystallography under atmospheric and high pressure together with DFT calculations showed that *p*CP-H has an intermolecular LUMO overlap between π -stacking molecules (Fig. 2), whereas *p*CP-*i*Pr does not. These results suggest that observed difference in degree of the pressure-responsiveness originate from the difference in degree of intermolecular orbital interaction in the LUMO.

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

ピエゾフルオロクロミズム (PFC) と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。本研究では[2.2]パラシクロファン部を有する有機ボロン錯体 (*p*CP-R, Fig. 1a) の結晶が、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) による等方的圧力下で顕著な PFC を発現することを見出した (Fig. 1b)。蛍光エネルギーの相対値 $\Delta E_{\text{FL,MAX}}$ と印加圧力 *P* の間には良い直線関係があり (Fig. 1c), その傾きから *p*CP-H の蛍光は *p*CP-*i*Pr に比べより高い圧力応答性をもつことがわかった。常圧下および高圧下 X 線結晶構造解析より得られた分子座標を用いた DFT 計算より, *p*CP-H では π スタックダイマー間に LUMO の重なりが見られた (Fig. 2)。一方, *p*CP-*i*Pr では同様な LUMO の重なりは見られない。これらの結果より, 圧力応答性の程度の差は結晶中の LUMO における分子間軌道相互作用の程度の違いに由来することが示唆された。

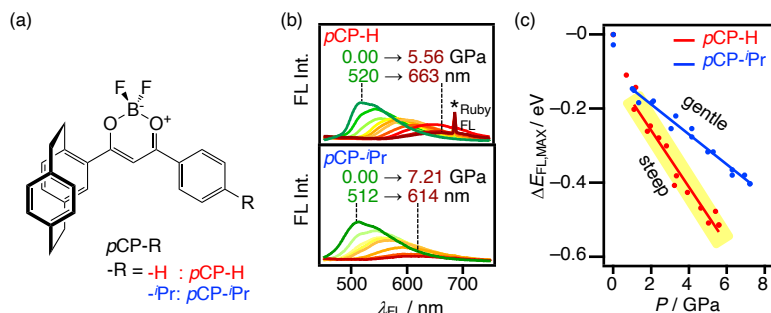


Fig. 1. (a) Molecular structures of *p*CP-R. (b) Changes of FL spectra of *p*CP-R in the crystal under isotropic pressure applied by DAC during the compression process. (c) Plots of the relative FL energy ($\Delta E_{\text{FL,MAX}}$) vs applied pressure (*P*).

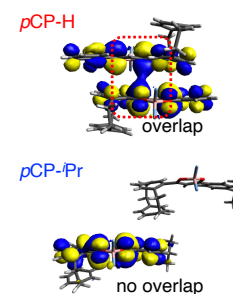


Fig. 2. The LUMO distribution of two molecules of *p*CP-R in the crystals (©B97XD/6-31G**).