

## [2.2]パラシクロファン部を含む有機ホウ素錯体の顕著なピエゾフルオクロミズム

大垣 拓也<sup>1,2</sup>・入井 駿<sup>1</sup>・小澤 芳樹<sup>3</sup>・阿部 正明<sup>3</sup>・佐藤 寛泰<sup>4</sup>・松井 康哲<sup>1,2</sup>・池田 浩<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>大阪公立大学 大学院工学研究科, <sup>2</sup>大阪公立大学 RIMED, <sup>3</sup>兵庫県立大学 大学院理学研究科, <sup>4</sup>リガク

takuya\_ogaki@omu.ac.jp; hirosi\_ikeda@omu.ac.jp

ピエゾフルオクロミズム (PFC) は、等方性圧力に応答して蛍光色が可逆的に変化する現象であるが、有機結晶のPFCの圧力応答性の要因は複雑であり、未解明な点が多い。我々は最近、[2.2]パラシクロファン部を導入した有機ホウ素錯体の結晶の蛍光波長が圧力に対して156 nmもの長波長化を起こすPFCを示すことを見出し、その詳細な構造-物性相関について調査したので、本稿で紹介する。

キーワード：有機ホウ素錯体・シクロファン・蛍光・ダイヤモンドアンビルセル・圧力効果

### 1 背景

等方性圧力（静水圧）に応答して蛍光色が可逆的に変化する現象はピエゾフルオクロミズム (PFC) と呼ばれ、センサーなどへの応用が期待されている。その加圧にはダイヤモンドアンビルセル (DAC) がよく用いられ、無機材料の PFC については既にかんりの知見が得られている。一方、有機分子の弱い分子間相互作用によって形成される有機結晶の、PFC の機構や構造-物性相関に関しては未解明な点が多く、今も実験および理論的な見地からの研究が求められている。

我々はこれまでに、発光性有機ホウ素錯体であるジベンゾイルメタナートボロンジフロリド (Ph-H, 図1) およびその誘導体の結晶中の発光に関する研究を行ってきた<sup>1,3</sup>。その中で、[2.2]パラシクロファン部を含む誘導体*p*CP-Hが、溶媒極性に応答して蛍光色の変化（ソルバトフルオクロミズム）を示すことを報告した<sup>4</sup>。溶液中の励起状態の*p*CP-Hは、シクロファン部の回転を伴う構造変化により分子内電荷移動型の蛍光を示すが、その鍵となるのが電子アクセプターのホウ素錯体部に対して、電子ドナーとしてはたらくシクロファン部である。[2.2]パラシクロファンは、エチレン鎖架橋で向かい合った2つのベンゼン環をもち、空間を通した強い分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を発現する。また、この作用は結晶中、高圧下で強められることが既にわかっている<sup>5</sup>。これらの知見から、結晶中の*p*CP-Hのシクロファン部が励起状態の構造変化だけでなく、圧力に応じて電子状態を大きく変化させる「感圧部」として機能する可能性が示唆された。そこで本研究では、通常の $\pi$ 共役系分子の結晶中で発現する分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用に加え、分子内 $\pi$ - $\pi$ 相互作用が競合する系として、シクロファン部を含む新規有機ホウ素錯体*p*CP-*t*Buを設計し、その結晶のPFC (図2 a) における構造-物性相関を評価した。置換基として*t*Bu基を選んだ理由は、その嵩高さが分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用の寄与を軽減することを期待したためである。

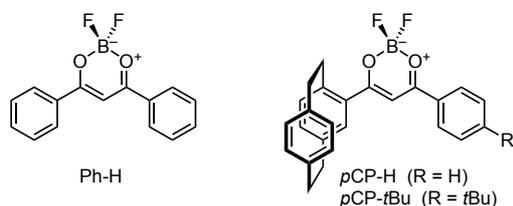


図 1. 有機ホウ素錯体 Ph-H, *p*CP-H, および *p*CP-*t*Bu の構造。

### 2 PFC 挙動

*p*CP-*t*Bu 結晶の蛍光特性の圧力依存性を調べるため、DACを用いて等方性圧力を加えながら、蛍光スペクトルを測定した (図2 b)。常圧下において 506 nm に極大蛍光波長 ( $\lambda_{FLMAX}$ ) をもつ *p*CP-*t*Bu 結晶の蛍光 (緑色) は段階的な加圧に伴って徐々に長波長にシフトし、7.8 GPa では  $\lambda_{FLMAX}$  が 662 nm (暗赤色) になった。 $\lambda_{FLMAX}$  のシフト幅 156 nm は、これまでに報告されている有機結晶の PFC の中でも最大クラスである。さらに 7.8 GPa からの段階的な降圧過程で  $\lambda_{FLMAX}$  と蛍光色は徐々にもとのものへと戻り、可逆的な PFC が確認された。

この PFC 挙動をより詳細に調べるため、圧力  $P$  と  $\lambda_{FLMAX}$  のエネルギー値  $E_{FLMAX}$  の関係をプロットしてみると (図2 c)、直線の傾きが異なる複数の段階に分かれていた。すなわち、昇圧過程では約 1.1 GPa までの大きな傾きをもつ stage i と、7.8 GPa までの小さな傾きをもつ stage ii の 2 段階の圧力応答性を示した。さらに降圧過程は、7.8 から 6.7 GPa までの  $E_{FLMAX}$  が変化しない stage iii、stage ii とほぼ同様の傾きをもつ stage iv、および 0.4 GPa から急激な変化を示す stage v の 3 段階から構成されていた。*p*CP-*t*Bu 結晶の PFC 挙動は本質的には可逆的ではあるものの、厳密な微視的可逆性ではなく履歴現象 (ヒステリシス) を示したことは興味深い。

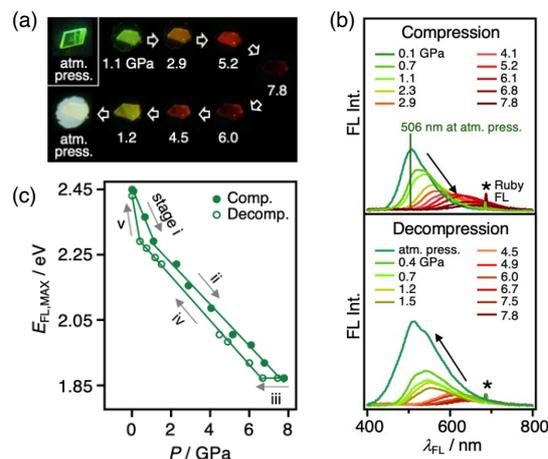


図 2. (a) 常圧および各圧力下における *p*CP-*t*Bu 結晶の蛍光の写真。(b) 昇圧および降圧過程の *p*CP-*t*Bu 結晶の蛍光スペクトル。(c) 各圧力  $P$  と蛍光極大波長のエネルギー  $E_{FLMAX}$  のプロット。

### 3 常圧および高圧下での X 線結晶構造解析

常圧下における X 線結晶構造解析の結果、*pCP-tBu* はシクロファン部の面不齊に由来する  $S_p$  体と  $R_p$  体のラセミ結晶を形成していた。シクロファン部の 2 つのベンゼン環の面間距離 (分子内  $\pi$  積層距離,  $D_{INTRA}$ , 図 3a) は 2.99 Å であり, シクロファン部のベンゼン環または 4-*tert*-ブチルフェニル基とホウ素錯体部との二面角は, それぞれ  $\theta_1 = +21.2^\circ$  および  $\theta_2 = +15.4^\circ$  であった。また, 結晶中では  $S_p$  体は隣接する  $R_p$  体との間で, ホウ素錯体部の重なりをもつ  $\pi$  積層二量体を形成していた (図 3b)。その分子間の面間距離 (分子間  $\pi$  積層距離,  $D_{INTER}$ , 図 3c) は 3.59 Å であり, 高い *tBu* 基があるにも関わらず, *pCP-tBu* の結晶中では依然として強い分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用がはたらいていることを示唆している。

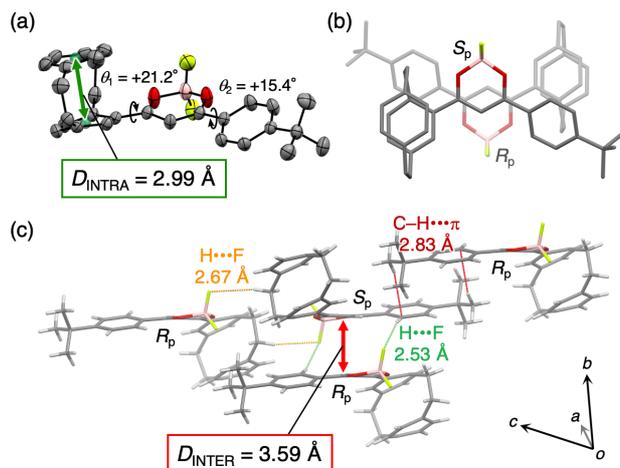


図 3. 常圧下における結晶中での *pCP-tBu* の (a) 分子構造, (b)  $\pi$  積層二量体の構造, および (c) パッキング構造。

次に, DAC を用いた 3.3 GPa の高圧下 X 線結晶構造解析を行ったところ, 結晶系や空間群の変化はなく, *pCP-tBu* 結晶の PFC は相転移が要因ではないことが示唆された。高圧下ではシクロファン部の変形とともに,  $D_{INTRA}$  が 2.85 Å まで減少しており, 分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用の増大が示唆される (図 4a)。同時に,  $D_{INTER}$  も 3.26 Å まで減少しており, 分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用の増大も推察される (図 4b)。

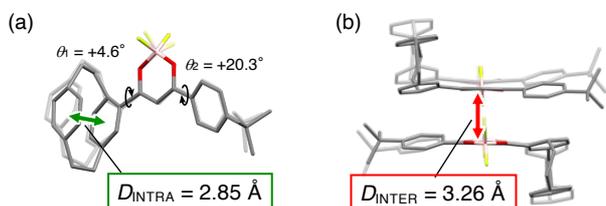


図 4. 3.3 GPa における *pCP-tBu* の (a) 分子構造および (b)  $\pi$  積層二量体の構造 (薄い色は常圧下における構造)。

常圧および高圧下での結晶構造の原子座標を用いた密度汎関数理論計算の結果 (図 5),  $\pi$  積層二量体の HOMO の分布は単分子のそれらの単純な足し合わせに近く,  $D_{INTRA}$  の減少から予想されるような HOMO 準位の上昇は, 3.3 GPa でも見られなかった。これは,  $D_{INTRA}$  だけでなく, わずかではあるが  $\theta_1$  も減少するためであると考えられる。すなわち,  $D_{INTRA}$  の減少は HOMO 準位の上昇に寄与する一方,  $\theta_1$  の減少は電子不足のホウ素錯体部とシクロファン部との共役に効果的にはたらく, HOMO 準位の低下に寄与する。これら拮抗する因子により,  $D_{INTRA}$  が減少しているにも関わらず,  $\pi$  積層二量体の HOMO 準

位は大きな変化を示さない。

対照的に, LUMO においては常圧下の  $\pi$  積層二量体で軌道の融合が見られ, その程度は 3.3 GPa ではより強められて著しい LUMO 準位の低下を引き起こしており, 分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用が重要な役割を果たしていることがわかる。ちなみにシクロファン部の 2 つのベンゼン環のうち, ホウ素錯体部と結合していないベンゼン環には LUMO の分布がないことから, 分子内  $\pi$ - $\pi$  相互作用は強くはない。したがって, *pCP-tBu* 結晶においては, 分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用が主に影響して, 大きな長波長化を伴う PFC を発現していると考えられる。

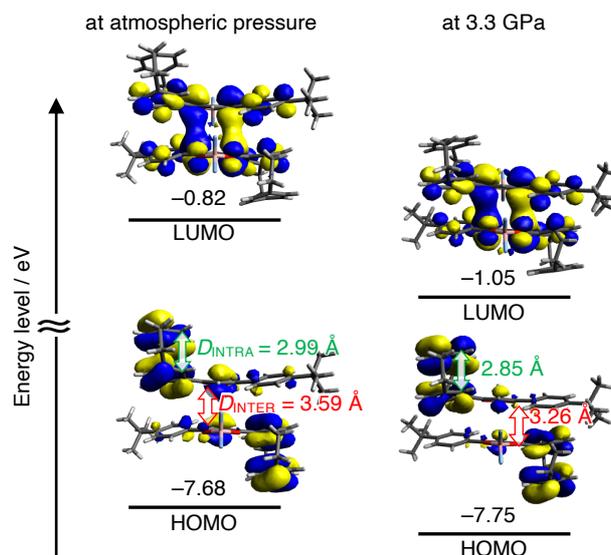


図 5. 常圧および 3.3 GPa における結晶構造を用いた *pCP-tBu* の  $\pi$  積層二量体の HOMO/LUMO の分布と準位 ( $\omega$ B97XD/6-31G\*\*).

### 4 おわりに

以上のように本研究では, [2,2]パラシクロファン部を含む有機ホウ素錯体結晶 *pCP-tBu* の 156 nm もの  $\lambda_{FLMAX}$  の長波長シフトを伴う可逆的な PFC の概略を明らかにした。高圧下 X 線結晶構造解析と理論計算からは, *pCP-tBu* 結晶の PFC の主な要因が LUMO における分子間  $\pi$ - $\pi$  相互作用であることが強く示唆された。つまり, シクロファン部を「感圧部」として組み込んだ *pCP-tBu* でさえも, 加圧の補償はシクロファン部の面間距離の変化ではなく, 依然として分子間  $\pi$  積層距離の変化である。一方, この PFC 挙動は複数の段階からなり, 昇圧過程と降圧過程の間で見られる履歴現象などの不明な点も数多い。我々はこれらの問題の解明に向けて, 構造の関連する有機ホウ素錯体結晶の PFC に関する研究に現在, 取り組んでいる。

#### 参考文献

- 1) A. Sakai, M. Tanaka, E. Ohta, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, H. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 4138–4141.
- 2) M. Tanaka, E. Ohta, A. Sakai, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, H. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **2013**, 54, 4380–4384.
- 3) A. Sakai, E. Ohta, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, Y. Matsui, K. Mizuno, H. Ikeda, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 18128–18137.
- 4) M. Tanaka, S. Muraoka, Y. Matsui, E. Ohta, A. Sakai, T. Ogaki, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, H. Ikeda, *ChemPhotoChem* **2017**, 1, 188–197.
- 5) W. Li, Z. Sui, H. Liu, Z. Zhang, H. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 16028–16034.

#### 原著論文

- S. Irii, T. Ogaki, H. Miyashita, K. Nobori, Y. Ozawa, M. Abe, H. Sato, E. Ohta, Y. Matsui, H. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* **2022**, 101, 153913. DOI: 10.1016/j.tetlet.2022.153913