

配信先：大阪科学・大学記者クラブ、文部科学記者会、科学記者会、
兵庫県教育委員会記者クラブ、中播磨県民センター記者クラブ、西播磨県民局記者クラブ

2025 年 12 月 22 日

大阪公立大学、兵庫県立大学

有機ホウ素錯体の蛍光色変化を超高圧下で観測 ～分子間距離と分子内相互作用が要因と判明～

<ポイント>

- ◇分子内 π - π 相互作用^{*1}が、圧力に対する蛍光色の可逆的变化（ピエゾフルオロクロミズム (PFC)^{*2}）に与える影響を調べるため、シクロファン^{*3}部位をもつ有機ホウ素錯体 **pCP-H** と **pCP-iPr** の単結晶をダイヤモンドアンビルセル (DAC)^{*4} を用いて超高圧に加圧し、PFC 挙動を解析。
- ◇**pCP-H** と **pCP-iPr** の PFC 挙動は似ていたが、その圧力依存性の発現機構は全く異なることが判明。
- ◇X 線結晶構造解析^{*5}により、PFC 挙動は、**pCP-H** では分子間距離の変化が主要因であるのに対し、**pCP-iPr** では分子間距離の変化だけでなく、シクロファン部位のベンゼン環同士の距離が縮むことによる分子内相互作用も要因であることが判明。

<概要>

ピエゾフルオロクロミズム (PFC) は、外部からの圧力や機械的な刺激により物質の蛍光色が可逆的に変化する現象のことで、圧力センサーやメモリーデバイスなどへの応用が期待されています。

大阪公立大学大学院工学研究科の入井 駿大学院生、大垣 拓也特任助教、松井 康哲准教授、池田 浩教授、兵庫県立大学大学院理学研究科の小澤 芳樹准教授、阿部 正明教授らの共同研究グループは、分子内 π - π 相互作用が PFC に与える影響を調べるため、二階建て分子構造のシクロファン部位をもつ有機ホウ素錯体 **pCP-H** と **pCP-iPr** の単結晶をダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて加圧し、PFC 挙動を解析しました。その結果、両者の PFC 挙動は似ていましたが、その圧力依存性の発現機構は全く異なることが分かりました。また、X 線結晶構造解析により、蛍光色の変化は、**pCP-H** では分子間距離の変化が主要因であるのに対し、**pCP-iPr** では分子間距離の変化だけでなく、シクロファン部位のベンゼン環同士の距離が縮むことによる分子内相互作用も要因であることが判明しました。これにより、シクロファン部位がバネのように伸縮し発光色を制御する新しい機構が明らかになりました。単分子で機能する PFC 材料設計への貢献が期待されます。

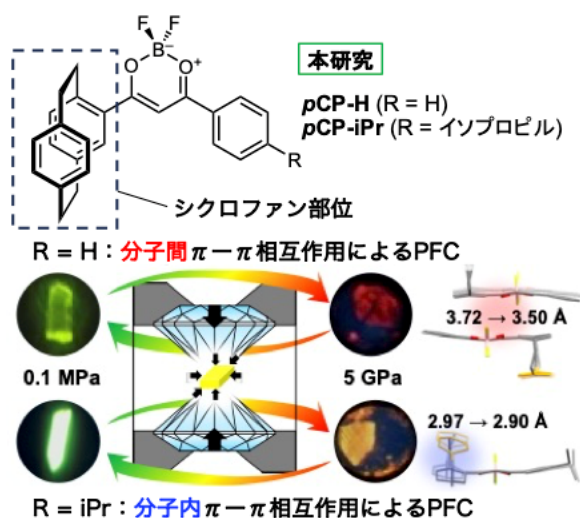


図 1 本研究で合成した 2 種類の有機ホウ素錯体とそれらの結晶への加圧による蛍光挙動の変化。

本研究成果は、2025 年 10 月 20 日に国際学術誌「Journal of Materials Chemistry C」にオンライン掲載されました。

有機ホウ素化合物は発光材料としても有用ですが、その結晶はさまざまな蛍光挙動を示し、大変興味深い研究対象です。



入井 駿大学院生



大垣 拓也特任助教



池田 浩教授

<研究の背景>

等方的圧力（静水圧）に対して、蛍光色が可逆的に変化する現象をピエゾフルオクロミズム（PFC）といいます。PFC は比較的古くから知られていますが、圧力センサーや圧力可視化などの応用面での発展性も大きいことから、PFC 材料の開発やその発現機構の解明などの基礎面で、現在も大きな注目を集めています。PFC 挙動を示す従来の π -共役系有機分子は、圧力に対する「分子間」の π - π 相互作用の変化が蛍光色変化の主な要因でした。

<研究の内容>

本研究では分子内の π - π 相互作用が PFC に及ぼす影響を調べるため、二階建て分子構造を有する[2.2]パラシクロファン（以下、シクロファン）部位を有する置換有機ホウ素錯体（*p*CP-H および *p*CP-iPr、図 1）の PFC 挙動を、ダイヤモンドアンビルセル（DAC）を用いて調べました。

まず、*p*CP-H および *p*CP-iPr の単結晶の蛍光の圧力応答性を調べました。いずれの結晶も常圧（0.1 MPa）では緑色蛍光を示しますが、昇圧するにつれて蛍光色は黄緑→黄→オレンジと変化する（蛍光波長は長波長シフト）、最終的に約 8 GPa（水深 800 km に相当）では赤色の蛍光を示しました。昇圧を解くにつれて結晶の蛍光色は徐々に黄緑に戻り、PFC 挙動が確認されました。

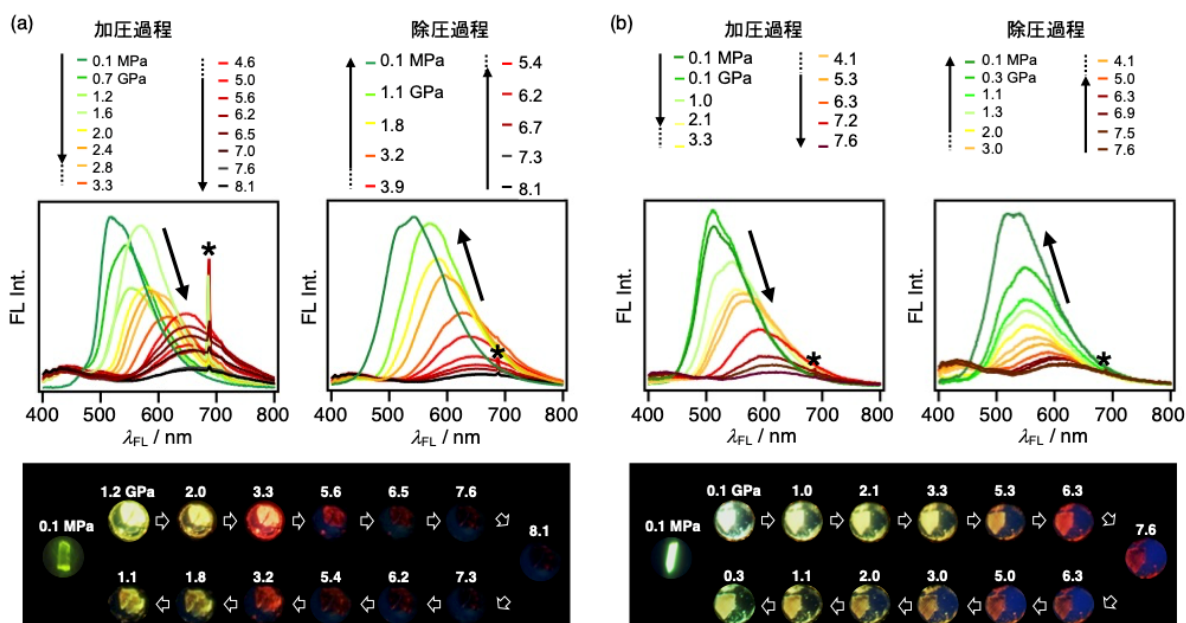


図 2 有機ホウ素錯体 *p*CP-H および *p*CP-iPr の結晶の PFC 挙動。*は圧力測定用ルビーの蛍光ピーク。

一見、**pCP-H** と **pCP-iPr** の PFC 挙動は同じようでしたが、発光波長をエネルギーに換算した数値をプロットすると、実際には全く異なることが分かりました (図 3)。昇圧に伴い **pCP-H** (図 3 赤) はより敏感に発光エネルギーが変化しましたが、5 GPa 以上の領域ではほとんど変化がありませんでした。これとは対比的に、**pCP-iPr** (図 3 青) は 1 GPa から 8 GPa の領域まで直線的で、しかも圧力により鈍感な挙動を示しました。

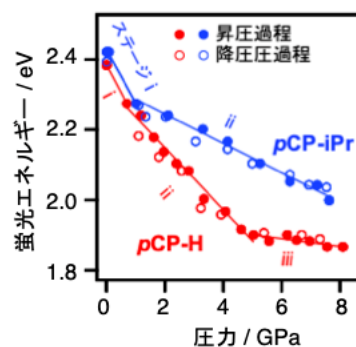


図 3 蛍光波長をエネルギーに変換し、圧力に対してプロットしたグラフ。

この挙動の違いに対し、結晶内でどのような変化が起きているかを、X 線結晶構造解析により評価しました (図 4)。その結果、**pCP-H** では、 π - π 相互作用を示す分子同士の距離 (「分子間」距離) が昇圧により 3.72 Å から 3.50 Å まで短くなっていたましたが、シクロファン部位のベンゼン環同士の距離 2.96 Å はほぼ変わらず、「分子内」相互作用は変化していませんでした。すなわち、発光色の変化は「分子間」距離の変化により説明できます。一方、**pCP-iPr** は「分子間」距離が昇圧により 4.68 Å から 4.17 Å まで変化すると同時に、シクロファン部位のベンゼン環同士の距離も 2.97 Å から 2.90 Å まで縮んでおり、「分子内」相互作用も大幅に変化していました。量子化学計算による評価の結果、「分子間」の π - π 相互作用の変化は発光色に対する変化の主要因ではなく、シクロファン部位の伸縮、つまり「分子内」の π - π 相互作用の効果が支配的であることも明らかになりました。上記の結果から、バネのように伸縮して発光色を変化させるというシクロファン部位の役割が新たに分かりました。

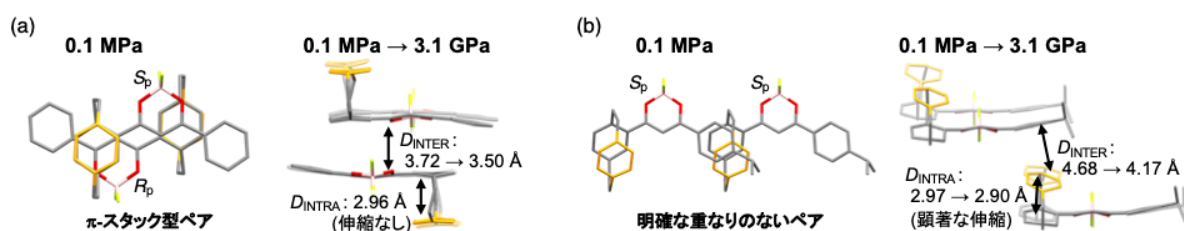


図 4 圧力に対する (a) **pCP-H** および (b) **pCP-iPr** の結晶構造変化。

<期待される効果・今後の展開>

超高圧環境下では、シクロファン部位がバネのように伸縮し、分子内の相互作用変化により発光色を変化させる役割があることが分かりました。分子内の相互作用変化は、結晶の積層様式などに影響を受けにくく、また結晶状態のような分子集合体だけではなく、単分子でも機能する PFC 材料として、新たな分子設計の戦略のひとつとなることが期待されます。

<資金情報>

本研究の一部は、科学研究費助成事業 (科研費)、JST SPRING、大阪公立大学戦略的研究支援事業、コニカミノルタ科学技術振興財団、戸部眞紀財団、服部報公会、および前川報恩会からの支援を受けて行われました。

<用語解説>

- ※1 π - π 相互作用 : ベンゼンなどの芳香族分子の π 電子間にはたらく相互作用。 π 電子雲の重なりにより、光吸収や発光の波長などの物性が変化する。
- ※2 ピエゾフルオロクロミズム (PFC) : 等方的圧力に応答して蛍光の発光色が可逆的に変化する現象。

- ※3 シクロファン：ベンゼン環を炭素鎖などで連結した大環状化合物。特に、[2.2]パラシクロファンとは、2つのベンゼン環をそれぞれのパラ位でC2炭素鎖により連結した化合物。
- ※4 ダイヤモンドアンビルセル：ダイヤモンドで試料室（セル）をはさみ、試料に超高压（最大770 GPa、770 万気圧）を加える手法〔アンビルは、鍛冶屋が使う金床（かなとこ：金属を叩いて加工するときに使う頑丈な台）のような役割〕。深海や地球深部と同等の圧力環境での試料の性質などを調べることができる。ダイヤモンドは無色透明のため本研究のように可視光やX線を照射して、試料の状態を調べることができる。
- ※5 X線結晶構造解析：X線を単結晶に照射し、その回折パターンを解析することで、単結晶における分子の詳細な構造や、分子同士の配列の仕方を明らかにする手法。

<掲載誌情報>

【発表雑誌】 Journal of Materials Chemistry C

【論文名】 The role of a [2.2]paracyclophane moiety in piezofluorochromism of crystalline organoboron complexes

【著者】 Shun Irii, Takuya Ogaki, Shun Yamamoto, Hana Miyashita, Kazutaka Nobori, Hiroki Iida, Yoshiki Ozawa, Masaaki Abe, Hiroyasu Sato, Yasunori Matsui, Hiroshi Ikeda

【掲載URL】 <https://doi.org/10.1039/D5TC03195H>

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院工学研究科

教授 池田 浩（いけだ ひろし）

TEL：072-254-9289

E-mail：hiroshi_ikeda@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課

担当：谷

TEL：06-6967-1834

E-mail：koho-list@ml.omu.ac.jp

兵庫県立大学播磨理学キャンパス経営部 総務課

担当：金川 幸樹

TEL：0791-58-0101

E-mail：soumu_harima@ofc.u-hyogo.ac.jp