

# メカノクロミック有機蛍光材料の粉末未知結晶構造解析 Crystal structure analysis of mechanochromic luminescent organic crystal by SDPD

上野拓哉<sup>1</sup>, 植草秀裕<sup>1,\*</sup>, 伊藤 傑<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 東京工業大学理学院, 〒152-8551 目黒区大岡山 2-12-1

<sup>2</sup> 横浜国立大学大学院 工学研究院, 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79 番 5 号  
Takuya UENO<sup>1</sup>, Hidehiro UEKUSA<sup>1,\*</sup> and Suguru ITO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2, Meguro-ku, Tokyo 152-8551

<sup>2</sup> Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan

## 1 はじめに

近年、機械的刺激を受けると固体発光の色を可逆的に変化させることができるメカノクロミック発光性有機結晶材料の研究が盛んに行われており、幅広い応用が期待されている。機械的に誘起される発光色の変化のメカニズムを解明することは困難であった。特に発光色の変化は、ほとんどの場合、結晶相とアモルファス相の間の遷移に起因するが、結晶の個々の形態（結晶習性）と機械的刺激に対する特異的な反応との関係については未解明である。

我々は、置換されたトリフェニルイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体において、周辺置換基の立体的かさ高さを修飾することで劇的に結晶晶癖とメカノクロミック発光（MCL）特性の両方を変化させることに成功し、また物性と構造の相関を明らかにするために関連する化合物 **1d**（図 1）結晶の粉末未知結晶構造解析を行った[1]。

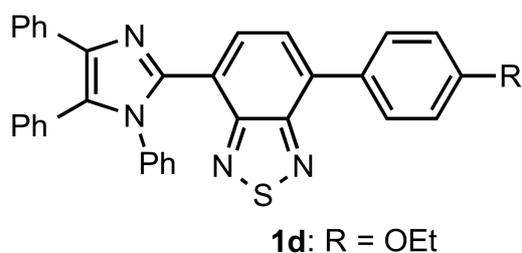


図 1 化合物(**1d**)

## 2 実験

物質構造科学研究所・放射光科学研究施設（Photon Factory）BL-4B2 の多連装型回折計 MDS を用いて、放射光による高分解能粉末 X 線回折データ測定を行った（波長 1.197512 Å）。粉末は 1.5 mm φ のキャピラリーに充填し、常温で測定した。X-Cell を用いて指数付けを行い、Materials Studio Reflex を用いて初期結晶構造決定及び Rietveld 結晶構造精密化を行うことで、化合物 **1d** の結晶構造を得た。

## 3 結果および考察

化合物 **1d** 結晶の最終的な Rietveld 構造精密化の結果を図 2 に示す。最終  $R_{wp}$  は 8.26% となった。

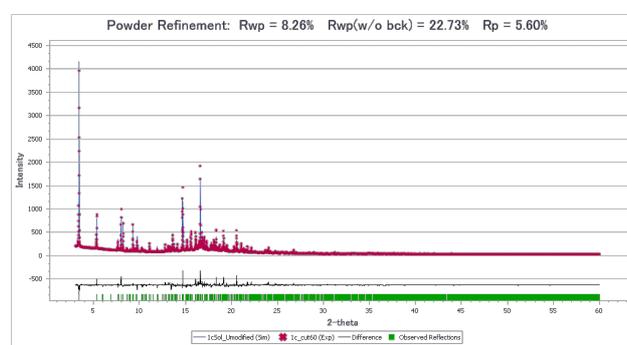


図 2 最終 Rietveld フィッティング

Space group  $P2_1/c$ ,  $a=21.5563(6)$ ,  $b=16.7571(3)$ ,  $c=17.1422(2)$  Å,  $\beta=111.6928(18)^\circ$ ,  $V=5753.6(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z/Z'$  8/2,  $R_{wp}=8.26\%$ ,  $D_c=1.27$  g/cm<sup>3</sup>

結晶中には分子量の大きな独立 2 分子が存在したが、高分解能粉末回折データから未知結晶構造の解析に成功した。分子構造を図 3 に示す。2 つの分子はコンフォメーションが大きく異なっていた。また弱い分子間相互作用による一次元スタック構造が見られた。**1d** は針状結晶で黄色の蛍光を示し、MCL は示さないが、このような分子コンフォメーションと結晶構造が黄色の蛍光を導くと考えられ、置換基による結晶物性制御が有効であることを示した。

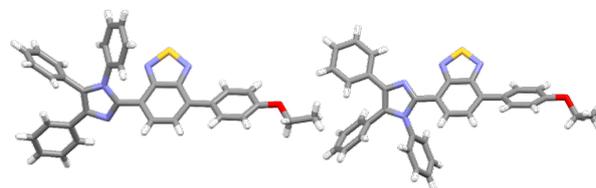


図 3 **1d** の分子構造

## 参考文献

[1] S. Ito *et al.*, Cryst. Growth Des. 2020, DOI: 10.1021/acs.cgd.0c00253

\* uekusa@chem.titech.ac.jp