

テトラベンゾペリレンの応力によるクロミズム

(山口東理大・基礎工¹, 分子研², 室蘭工大・工³, 東邦大・理⁴)○河原 隆介¹, 藪内 一博¹, 井口 眞¹, 薬師 久弥², 城谷 一民³, 竹川 実⁴, 青木 淳治⁴

【序】

縮合多環芳香族炭化水素(PAH)tetrabenzo[*a,c,d,j,lm*]perylene (TBP)は従来から黄色の結晶として知られていたが、最近、赤色の結晶が生成することが見出された。これらの薄膜の電気特性はいずれも半導体的挙動 ($E_g=1.5\sim 1.7$ eV) と光伝導性を示しており、明確な相違はみられない。しかし、結晶の色や薄膜の結晶性は異なっており、TBP の分子構造または積層様式に相違があることが考えられる。本研究では黄色と赤色結晶の分子構造の知見を得るためのラマン分光測定の結果と黄色 TBP の薄膜と結晶の応力下でのクロミズムについて報告する。

【実験】

TBP の合成スキームを図 1 に示す。benzanthrone (Bz)を銅粉で縮合すると、黄色と赤色 TBP が混在した橙色の TBP が生成する。これをカラムクロマトグラフィー(キシレン/アルミナ)で分離することで黄色 TBP は得られる(図 1. I)¹⁾ が、赤色 TBP は橙色 TBP から単離することはできない。赤色 TBP は 6-chloro benzanthrone(6-Cl-Bz)を亜鉛粉で縮合(図 1. II)することで得られる。

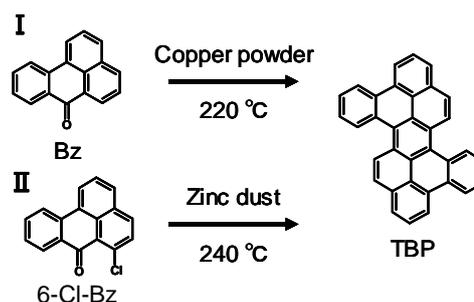


図 1.TBP の合成スキーム

常圧及び応力下でのラマンスペクトル測定には顕微ラマン分光器 Renishaw Ramascope System1000 (励起光 785 nm) を用いた。ずれ応力の実験には回転式高圧セルを用い、黄色結晶の薄膜を真空蒸着によりサファイアアンビル($\phi 1.5$ mm)に作成し、アンビルの加圧・回転によりずれ応力を作用させた。静水圧の実験には DAC 型サファイアアンビルセル、圧力媒体にフロリナート 70 を用いて行なった。

【結果・考察】

(1) ラマンスペクトル

TBP の黄色・赤色結晶のラマンスペクトルを図 2 に示す。結晶のスペクトルは赤色結晶に蛍光が見られるために形状は異なっているが、芳香環のバンド($1200\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$)の位置と形は一致しており、黄色と赤色結晶で明確な分子構造の相違は見られなかった。

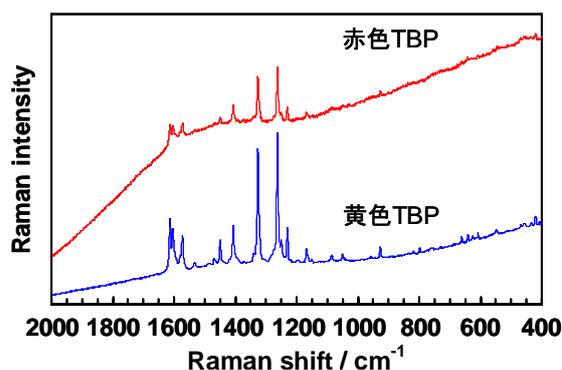
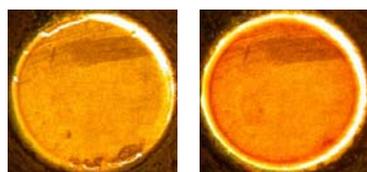


図 2.TBP のラマンスペクトル

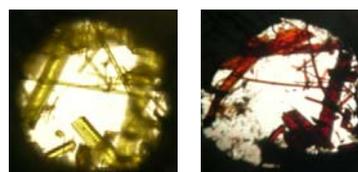
(2) 応力効果

ずれ応力と静水圧による TBP の色変化の様子を図 3、4 に示す。黄色 TBP 薄膜に対してずれ応力を作用させたところ、外周部で黄色から赤色への明確な色変化を観察した。この色の变化は結晶に 1 GPa 程度まで静水圧を作用させた場合にも観察され、黄色→橙色→赤色へと徐々に変化し、同時に透過性は減少していった。ずれ応力、静水圧実験共に応力を抜くと色は赤色から黄色へと可逆的に戻った。したがって TBP が応力によってクロミズムを示すことが明らかとなった。



実験前 応力下

図 3. ずれ応力による黄色 TBP 薄膜の色変化



実験前 応力下

図 4. 静水圧による黄色 TBP 結晶色変化

ずれ応力下の薄膜のラマンスペクトルを図 5 に示す。ずれ応力下では芳香環のバンドが高波数へシフトし、実験後には可逆的に戻ることが確かめられた。これはずれ応力が TBP 分子に可逆的に作用していることを示している。TBP との比較のために PAH である coronene、violanthrene A (VEA)、pentacene に対して静水圧実験を行なったところ、coronene では薄黄色から濃橙色への可逆的な色変化が見られた。また VEA (赤色) は透過性が減少し、可逆的に戻った。一方 pentacene では、1 GPa 程度の応力で変化は見られなかった。pentacene 薄膜は、ずれ応力によって分子内の結合の切断を示す青色から黄色への不可逆な色変化が報告されている。²⁾ これに対して TBP は色の変化、ラマンスペクトルが可逆であったことから、分子の骨格は保たれていると考えられる。coronene と VEA も同様に分子の骨格は保ったまま、応力により色の変化が誘起されており、TBP を含め 3 種の PAH の色変化は分子間距離の縮小に起因していることが考えられる。さらに比較に用いた平面構造をもつ 3 種の PAH とは異なり、TBP 分子には水素原子の重なりがあるため非平面構造(ねじれ型構造)³⁾ をとっている。この TBP 分子の構造の特徴によって、多様な積層様式をもつ結晶や薄膜を生み出す可能性が期待される。今後、応力下での TBP を始めとする他の PAH のラマンスペクトルを測定し、TBP の分子構造と PAH のクロミズムの要因に関する知見を得ることを計画している。

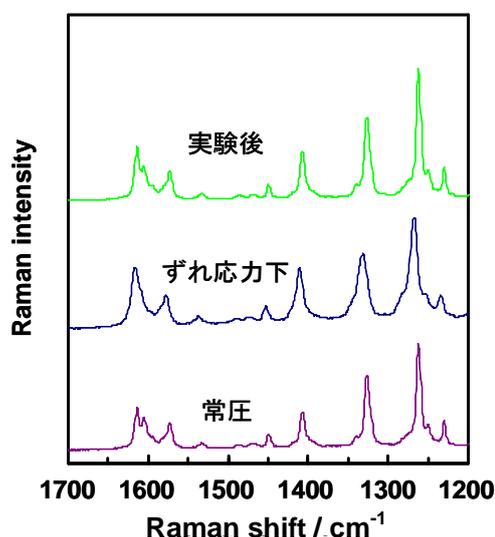


図 5. 黄色 TBP 薄膜のラマンスペクトル

1) I. Shirotni, et al., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **461**, 111-122 (2007).

2) J. Aoki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 1079-1080 (1964).

3) Y. Kohono, M. Konno, Y. Saito and H. Inokuchi, *Acta Cryst.*, **B31**, 2076-2080 (1975).