

ポルフィリン誘導体の中心金属との配位結合を利用した分子配列制御法の確立: pMAIRS 法と GIXD 法による解析

(京大化研) ○富田 和孝・塩谷 暢貴・下赤 卓史・長谷川 健

Controlling Molecular Arrangement of Porphyrin Derivative in a Thin Film Using Intermolecular Coordination Bonds (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)
Kazutaka Tomita, Nobutaka Shioya, Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa

Porphyrin derivatives are promising materials which are used for various thin film devices. The previous studies of ‘single crystal structure’ reveal that the molecular aggregation structure of the porphyrin derivatives can be controlled by changing the combination of the center metal atom and the functional groups attached to the porphyrin ring.^{1,2)} In this study, the molecular aggregation structure of tetrapyrrolylporphyrin (TPyP, Fig. 1) is controlled in a ‘thin film,’ via the structural analysis using the p-polarized multiple-angle incidence resolution spectrometry (pMAIRS)³⁾ and grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) techniques. When Cu or two H atoms are chosen for the porphyrin center atom, the C–H/N intermolecular interaction between the porphyrin ring and the pyridyl ring gives a lying orientation of the porphyrin ring as shown in Fig. 2. In contrast, when Fe is chosen, the intermolecular coordination bonds between the N atom of the pyridyl groups and the center metal atom realizes a standing orientation of the ring (Fig. 2).

Keywords: Porphyrin; Molecular Orientation; pMAIRS

有機薄膜太陽電池やガスセンサーなど、さまざまな薄膜デバイスへの用途をもつポルフィリン誘導体は、置換基や中心金属を選択することによって、分子集合構造を制御できるという特徴をもつ^{1,2)}。本研究では、tetrapyrrolylporphyrin (Fig. 1) に着目し、中心金属とピリジル基との配位結合を利用して薄膜中で分子凝集構造を制御した。pMAIRS 法³⁾と GIXD 法による構造解析の結果、中心金属のない H₂TPyP や、配位結合を形成しにくい CuTPyP の薄膜では、C–H/N 分子間相互作用によって作られたシート状の凝集構造¹⁾が、基板に対して平行に形成されることがわかった (Fig. 2)。このシート面はポルフィリン環とほぼ平行であるため、ポルフィリン環が基板に対して寝た Face-on 配向膜となる。一方で、銅(II)よりも強い配位結合を形成できる鉄(II)を導入した FeTPyP の場合には、Fe/N 配位結合による 2 次元フレームワーク構造²⁾が基板に沿って形成され、環が基板に対して立ち上がった Edge-on 配向膜となった (Fig. 2)。

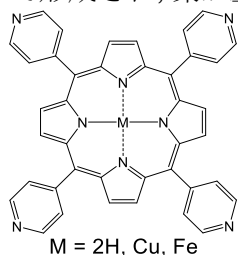


Figure 1 Molecular structure of tetrapyrrolylporphyrin

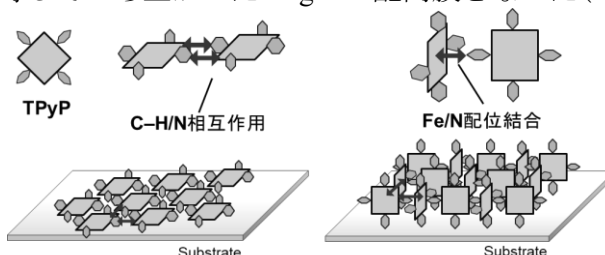


Figure 2 Schematics of molecular aggregation structure on substrate

- 1) S. M. Yoon, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2506. 2) L. Pan. et al. *Chem. Commun.* **2002**, 20, 2334. 3) T. Hasegawa, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 4385.