ナフタレンフラックス法によるπ共役分子の単結晶育成

Single Crystal Growth of π-Conjugated Molecules by Naphthalene Flux Method

北大工[1]，北大総化[2]　○柳瀬 隆[1]，酒井 宣彦[2]，長浜 太郎[1]，島田 敏宏[1]

Hokkaido Univ. , , °Takashi Yanase, Nobuhiko Sakai, Taro Nagahama, Toshihiro Shimada

E-mail: yanase42@eng.hokudai.ac.jp

【背景】π共役を有する分子は有機半導体材料としてこれまでに数多くの研究がなされてきた。半導体材料として重要な物性の１つが移動度である。テトラセン・ペンタセンとπ共役を大きくしていくと、分子間のπ－π相互作用が大きくなり移動度が増大する。ヘキサセンは大気中で不安定なため、これ以上大きな共役分子では安定化のためにピレン構造や窒素原子の導入などが行われている。ここでの問題は芳香環が増えるにつれて溶解度が急激に減少し、溶液による単結晶育成が困難になる点である。従来はアルキル側鎖の導入により溶解度を向上させていたが、置換基の導入は分子間π－π相互作用を減少させるため、移動度の点では不利になる。そこで我々はナフタレンを溶媒として利用することにより難溶性であるπ共役分子の単結晶育成法を開発した。すでに BBQPP という分子の単結晶育成については報告したが[1]、今回新たに３つの分子についてナフタレンフラックス法で単結晶の育成に成功したので報告する。

【実験】ナフタレンフラックス法は従来の有機溶媒では溶解度の問題から溶液での単結晶育成が困難であったようなπ共役の大きな分子に対しても単結晶育成することができる手法である。Fig.1 に示す H 型ガラス管の一方に有機分子(1-10mg)とナフタレン(0.5-1.0g)を入れた後、内部を真空にして封じ切る。その後、200-300℃まで温度を上昇させて、有機分子を完全に溶解させた後に 120℃まで冷却して結晶を析出させる。ガラス管の他方の温度を下げることによりナフタレンのみを反対側に回収することで単結晶を得る。

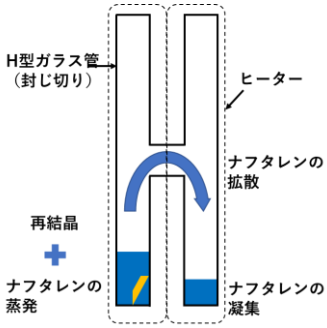

Fig. 1　Single crystal growth with naphthalene

【結果・考察】Fig.2 に単結晶育成に成功した有機分子を示す。この内 PPQP は気相で成長した単結晶の構造が報告されていたが[2]、液相での単結晶育成は初めてである。BP と PP についてはナフタレンフラックス法により初めて単結晶の育成に成功した。PP については単結晶 X 線からその結晶構造をすでに同定しており、空間群 P-1 に属する三斜晶系であった。針状結晶であるため電気伝導が 1 軸的であると予想されるため半導体材料としては向かないが、ナフタレンフラックス法によりこれまでは単結晶育成が困難であったような巨大π共役分子の単結晶が得られることが分かったので、今後は様々な分子の単結晶育成と結晶の巨大化を行っていく予定である。

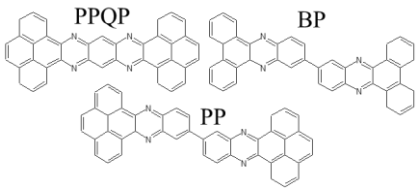

Fig. 2　Molecules used for single crystal growth

[1] N. Sakai, T. Yanase *et al.*, JJAP **58**, SBBG08 (2019).

[2] W. Yuechao *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces **4**, 1883 (2012).

© 2020年 応用物理学会