

ポルフィリン誘導体の分子間配位結合を利用した分子配向制御

Molecular Orientation Control of Porphyrin Derivative in a Thin Film Using Intermolecular Coordination Bonds



京大化研 ^{○(DC)} 富田 和孝, 塩谷 暢貴, 下赤 卓史, 長谷川 健

ICR, Kyoto Univ. ^{○(DC)} Kazutaka Tomita, Nobutaka Shioya, Takafumi Shimoaka,

Takeshi Hasegawa

E-mail: tomita.kazutaka.36r@st.kyoto-u.ac.jp

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. 例えば, 置換基としてピリジル基を導入した free-base tetrapyrrolylporphyrin (H_2TPyP , Fig.1) は, ポルフィリン環の C-H 基とピリジル基の N 原子の非共有電子対の分子間相互作用によって, 集合構造を形成する[1]. 一方, ポルフィリン環中心に, 鉄(II)などの特定の 2 価の金属イオン M^{2+} を導入すると ($MTPyP$, Fig.1), 分子間の配位結合によってフレームワーク構造を形成する[2].

本研究では, 中心金属がない H_2TPyP と, 環中心に 2 価の銅または鉄イオンを導入した $CuTPyP$ および $FeTPyP$ の薄膜を作製し, 配位結合の形成能が薄膜中の分子配列に及ぼす影響を調べた. 薄膜中の分子配列は X 線回折法と, 赤外 p 偏光多角入射分解分光 (pMAIRS) 法[3]を用いて明らかにした. その結果, 中心金属のない H_2TPyP や, 配位結合を形成しにくい[4] $CuTPyP$ 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, 環が基板に対して立ち上がった Edge-on 配向膜となった. この結果は, Fig.2 に示すように, Fe/N 配位結合による 2 次元フレームワーク構造が, 基板に沿って形成されたためと考えられる. このように, $TPyP$ 薄膜は, 環中心の金属を選択することで, Face-on 配向膜と Edge-on 配向膜を選択的に制御できることを明らかにした.

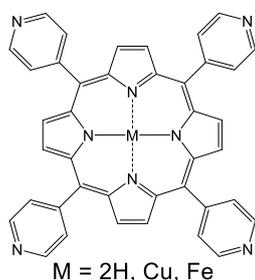


Figure 1 Molecular structure of tetrapyrrolylporphyrin

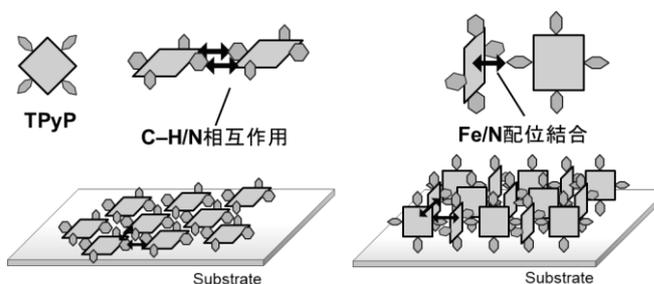


Figure 2 Schematics of molecular aggregation structure on substrate

- [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. [4] J. Cremers, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6961.