

ポルフィリン誘導体の官能基および中心金属に依存する 分子凝集構造の統一的理解

Influence of Functional Groups and Central Metal Atom of Porphyrin

Derivatives on the Molecular Arrangement in a Thin Film

京大化研 ○(DC)富田 和孝, 塩谷 暢貴, 下赤 卓史, 長谷川 健

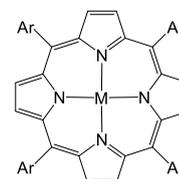


ICR, Kyoto Univ. °Kazutaka Tomita, Nobutaka Shioya, Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa

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

有機半導体材料の一つであるポルフィリン誘導体は、材料合成の際に中心金属や置換基の選択の幅が広く、適切な組み合わせを選ぶことで分子軌道のエネルギー準位を簡便に調整できる[1,2]. 中心金属および置換基は、分子凝集構造の形成に関わるポルフィリン環のコンフォメーションや分子間相互作用を決定するが、薄膜中の凝集構造を決める機構は統一的に理解されていない。

以前の発表では、微小角入射 X 線回折 (GIXD) 法と赤外 p 偏光多角入射分解分光 (pMAIRS) 法[3]を用いて、代表的なポルフィリン誘導体である Tetraphenylporphyrin (H_2TPP) と、その 4 つのフェニル基をピリジル基に置き換えた Tetrapyritylporphyrin (H_2TPyP) の (Fig.1) 薄膜構造を比較した。その結果、室温で蒸着膜を作製すると、 H_2TPP は無配向の非晶質薄膜を形成する一方、 H_2TPyP は、ポルフィリン環とピリジル基の C-H \cdots N 分子間相互作用によって、結晶格子中でポルフィリン環が歪んだ Monoclinic 結晶[4]を形成した (Table 1)。このとき、ポルフィリン環は Face-on 配向をとることがわかった。本研究では、ポルフィリン環のコンフォメーションが分子凝集構造の形成に及ぼす影響を明らかにするために、環の中心に Zn 原子を有する ZnTPP および ZnTPyP (Fig.1) 薄膜の構造解析を行った。環中心の Zn 原子は環の平面性を高くし、歪んだコンフォメーションをとりにくくする。実際、Zn 原子がない場合とは異なり、ZnTPP だけでなく、ZnTPyP も平面型を維持した非晶質薄膜を形成した (Table 1)。この結果から C-H \cdots N 相互作用を効果的に形成するためには、ポルフィリン環が歪む必要があることがわかった。



M = 2H or Zn
Ar = Phenyl or Pyridyl

Figure 1 Molecular structure of porphyrin derivatives

Table 1 Molecular Arrangement of TPP and TPyP in Thin Films.

Material	Aggregation structure	Conformation of porphyrin rings	Molecular orientation
H_2TPP	Amorphous	Planar	Random
H_2TPyP	Monoclinic	Strained	Face-on
ZnTPP	Amorphous	Planar	Random
ZnTPyP	Amorphous	Planar	Random

[1] M. S. Liao, et al. **2002**, *J. Chem. Phys.* **117**, 205. [2] C. P. Hsieh. *J. Mater. Chem.* **2010**, **20**, 1127.

[3] T. Hasegawa, *Anal. Chem.* **2007**, **79**, 4385. [4] M. J. Hamor, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, **86**, 1938.