

前駆体法を利用した拡張π共役分子の開発

Development of extended π -conjugated molecules using precursor method

京都大学化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 松尾 恭平

研究成果概要

テトラベンゾポルフィリン(TBP)骨格は、広い共役系を有する拡張 π 共役分子の一つであり、有機電界効果トランジスタ(OFET)や有機薄膜太陽電池(OPV)への応用が期待される。最近、我々は非対称に置換基を導入したメゾ置換 TBP 誘導体 TIPS-Ph-TBP を合成し、それが結晶中でずれたパイスタックを形成し、比較的高いホール移動度を示すことを明らかにしている。一方、TBP 骨格は金属錯体化することで、結晶構造やホール移動度が変化する例が知られており、分子構造を大きく変えることなく有機半導体特性を制御する手法として興味を持たれている。本研究では、TIPS-Ph-TBP の亜鉛および銅錯体(TIPS-Ph-ZnTBP, TIPS-Ph-CuTBP)を合成し、中心金属が結晶構造や電荷輸送特性に与える効果について明らかにすることを目的とした。X 線構造解析によって得られたそれぞれの結晶構造を基に、有機結晶中における電子カップリングの大きさを示す電荷移動積分(t)の値を、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムに実装されている量子化学計算ソフトウェア ADF を用いて計算した。

TIPS-Ph-ZnTBP と TIPS-Ph-CuTBP の結晶構造は TIPS-Ph-TBP によく類似しており、結晶格子や空間群に大きな変化は見られなかった。続いて、結晶中の電荷輸送に大きく寄与すると考えられる TBP 骨格間が近接している bc 面に沿ったパッキングにおける HOMO の電荷移動積分(t_{HOMO})を PBE/TZ2P の計算レベルで計算した。銅錯体は不対電子を有するため、同計算条件での比較が行えなかったため、TIPS-Ph-TBP と TIPS-Ph-ZnTBP の計算値を比較した。最近接分子間の t_{HOMO} の値は亜鉛錯体でやや増加していたものの、それ以外の方向では大きな差は見られなかった。実際に TIPS-Ph-TBP と TIPS-Ph-ZnTBP の単結晶 FET を作製し比較したところ、平均ホール移動度はそれぞれ 0.55 および $0.42 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、有意な差は見られなかった。これは結晶構造がほとんど変化せず、 t_{HOMO} の計算値も同程度であったこととよく一致していた。これらの結果より、非対称 TBP 誘導体における金属錯体化の電荷輸送特性への影響は小さいことが示唆された。

