

論文の内容の要旨

論文題目 Design of Novel Liquid Crystalline Organic Semiconductors from Triply Fused Metalloporphyrin Dimers
(縮環ポルフィリン二量体を用いた新規液晶性有機半導体の開発)

氏名 櫻井 庸明

【1】緒言

エネルギー問題への関心は近年ますます高まっている。そのような背景の中、有機薄膜太陽電池への応用が期待される有機半導体は、近年最も注目されている材料の一つである。有機半導体と関連する研究領域は、材料の設計・合成からデバイス作成のプロセス技術、性能の評価方法まで多岐に渡り、特に合成化学のアプローチからは高いキャリア移動度を有する π 共役系分子の合成が中心課題となっている。しかしながら、新規な π 共役系分子”骨格”の合成だけでは”溶液系の化学”の域を超えず、材料開発とは言い難い。優れた材料開発には、これら分子骨格を適切に化学修飾し、目的とする機能に応じて配置すること、すなわち分子の集合状態の制御が必要不可欠である。たとえ同一の π 共役系分子であっても、集合状態が適切でなければ電荷輸送特性は極めて低いものとなる。しかし同時に、周辺置換基により望みの集合状態を作ることには未だ課題が多く、高い電荷輸送特性や材料の自発的配向特性などを得るための分子設計指針を得ることは極めて重要である。

本研究では、”縮環ポルフィリン二量体”と呼ばれる分子骨格 (Figure 1a) に注目し、これを基盤とする新規電子材料の開発を目的とした。縮環ポルフィリン二量体は、大須賀らによって合成法が開拓された分子骨格であり、異方的かつ巨大な π 共役系、可視・近赤外領域に対する強い光吸収、狭い HOMO-LUMO ギャップなどの様々な特徴を有することがわかっているが、それらはすべて溶液状態における性質である。そこで、材料化学への展開として、縮環ポルフィリン二量体をコアとするディスコチックカラムナー液晶というアプローチにより、新規な液晶性有機半導体の開発を目指した。

【2】完全縮環ポルフィリン二量体を用いた新規 n 型液晶性有機半導体の開発

可視・近赤外光への強い吸収や中心金属による HOMO/LUMO 準位の可変性などといった太陽電池素材として魅力的な性質を多数有する縮環ポルフィリン二量体であるが、 π スタック

クした集合構造が構築できなければホッピング過程による電荷輸送は行われず、有機半導体への応用は絶望的である。実際に、既に報告されている結晶構造では π スタックを形成しない T 字型の配置をとることが示されている (Figure 1b)。そこで、本研究では、カラムナール液晶相を発現させることで π スタックしたカラム状集合構造を自発的に形成させることを狙った。まず、一般的なデザインである長鎖アルキルによる修飾を施した縮環ポルフィリン銅錯体 ($1_{L/L}$) を新規に合成した (Figure 2a)。しかし、示差走査熱分析 (DSC) において中間相は観測されず、さらに X 線回折測定 (XRD) において明瞭な回折ピークを与えないことから、秩序構造のないアモルファス材料となることがわかった (Figure 2b)。このことは親水鎖による修飾を施した分子 ($1_{H/H}$) でも同様であった。一方、脂肪鎖および親水鎖の二種類の側鎖で左右非対称に修飾した両親媒性分子 ($1_{L/H}$) について同様に調べたところ、 $-20 \sim 70$ °C の温度範囲で液晶相を形成していることに気がついた。XRD 測定により、液晶相の相構造は $p2mg$ 対称性を有するレクタングュラーカラムナール相であることがわかった。この対称性を満足する相構造を考えると、脂肪鎖と親水鎖が混じり合いにくくそれぞれ同士で集まりやすい性質が駆動力となり、カラム構造を自己組織的に形成するというメカニズムが導かれる (Figure 2c)。次に、得られた液晶材料の電荷輸送特性を FP-TRMC (Flash Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity) 法で、そのキャリア種の分析を過渡吸収分光法 (Transient Absorption Spectroscopy) により、同時評価を行った。過渡吸収スペクトルにおいてラジカルアニオン種に対応する鋭い吸収ピークを示したことから、 $1_{L/H}$ は有機物として相対的に例が少ない電子輸送を主とする n 型半導体特性を示すことがわかり、TRMC シグナルのピーク極大値と合わせて計算することで、カラム内電子移動度は $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と液晶性半導体としてはトップクラスの値を示すことが明らかとなった。一方で、 $1_{L/L}$ は $1_{L/H}$ よりも 1 オーダー小さい TRMC シグナルを示したことから、脂肪鎖/親水鎖による位置特異的な修飾が誘導するカラム構造の重要性が示された (Figure 2d)。

【3】側鎖の相溶性/非相溶性の分子設計戦略による π 共役系分子のカラム状集積化

液晶性縮環ポルフィリン二量体 $1_{L/H}$ は、側鎖の体積がコアに対して非常に大きい”側鎖支配型”のカラムナール液晶であり、コアの π スタックがスタック構造を支配する従来のカラムナール液晶とは異なる分子設計であると言える。【2】で観察された、側鎖の相溶性/非相溶性によるコアの分子配列制御という方法を一般化するため、疎水鎖と混じり合いにくい超疎水鎖であるセミフルオロアルキル鎖を採用し、同様の分子設計を試みた $1_{L/F}$ を合成した (Figure 3a)。すると、XRD 測定により $1_{L/F}$ は $1_{L/H}$ と全く同じ $p2mg$ レクタングュラーカラムナール相を発現し、 π スタックにより形成されるカラムの配置が全く同じパターンであることがわかった (Figure 3b, 3c)。さらには、吸収スペクトル測定により、等方性液体相から液晶相へと温度変化させた際に、いずれの化合物も相転移点付近において Soret 帯ブルーシフトおよび強度減少を示したことから、同様の π スタック様式をとることが明らかとなった (Figure 3d)。したがって、互いに混じり合いにくい 2 種類の側鎖で π 共役系

ディスク分子を非対称に修飾するという側鎖のナノ相分離を誘導する新規な分子設計が、カラム構造を自発的に形成させるための新たな戦略となることが明らかとなった。

【4】同一 π 共役系分子を用いた “電子輸送性/ホール輸送性有機半導体の作り分け”

上記【3】の研究過程において、対称修飾された構造にも関わらず、セミフルオロアルキル鎖のみを導入した $1_{F/F}$ (Figure 3a) がフルオロアルキル部位の強い集合能により液晶相を発現することを見出した。これは同様の設計を親水部位により施した $1_{LH/LH}$ がアモルファス材料を与えたのと対照的である (Figure 3a)。X線回折測定により $1_{F/F}$ は3次元秩序を有するオルソロンピック相を中間相として発現することがわかった (Figure 4a)。また $1_{F/F}$ は、 π スタックに伴う吸収スペクトル変化 (Figure 4b) についても 1_{LH} および $1_{L/F}$ (Figure 3d) と異なることから、液晶相において全く違った π スタック様式をとることが明らかとなった。

液晶材料 1_{LH} 、 $1_{L/F}$ および $1_{F/F}$ について、TOF (Time-of-Flight) 法によりデバイスとしての半導体特性を評価したところ、 1_{LH} および $1_{L/F}$ が電子輸送特性 (n型特性) を示し、 $1_{F/F}$ がホール輸送特性 (p型特性) を示すという予想外の挙動を発見した (Figure 4c)。 1_{LH} 、 $1_{L/F}$ および $1_{F/F}$ は、溶液状態において吸収スペクトルならびに酸化還元特性プロファイルは極めて類似しており、分子単体としての電子的性質は同一であることがわかる。したがって、TOF測定で観測された半導体特性の差は、上記で示されている、材料中における集合状態の差に由来すると考えた。これらの構造情報および計算シミュレーションの結果から、非対称側鎖修飾された 1_{LH} および $1_{L/F}$ はどちらも水平移動を伴って π スタックしたカラム構造を形成し、対称修飾された $1_{F/F}$ は回転移動を伴ってスタックしたカラム構造を形成していることが示唆された (Figure 4d)。 π スタック様式が異なる場合、軌道間相互作用に大きく差が生じるため輸送される主キャリア種がスイッチするという、理論的な提唱は既に報告がある。本研究は、その提唱に対する初となる実験的な例であると考えられる。

【5】側鎖構造および相溶性/非相溶性の調節による分子構造-液晶性-電荷輸送特性相関の系統的調査

これまで、側鎖を主な駆動力とするカラム状自己組織化を達成してきたが、縮環ポルフィリン二量体の強い π スタック能のみでカラムナ-液晶の形成は可能であると考え、そのような分子設計を追求した。まず、 $1_{L/L}$ は側鎖である脂肪鎖の体積が大きすぎるために分子間の π スタックを阻害していると考え、脂肪鎖の体積を減らした $2_{L/L}$ と $3_{L/L}$ に関して銅および亜鉛錯体を新規に合成した (Figure 5a)。その結果、 $3_{L/L}$ はアモルファスとなったのに対し、 $2_{L/L}$ は液晶性を示し、広い温度範囲で *c2mm* レクタングュラーカラムナ-相を発現した。期待通り側鎖体積のチューニングが効果を示したことがわかった。また、3,4-アルコキシフェニル基のほうが3,5-アルコキシフェニル基よりも無溶媒条件下での自己組織能が高いことは、デンドロンを付与した液晶性化合物群でもしばしば見られる傾向であるた

め、合理的な結果であると言える。これまでの検討により、一分子に混じり合いにくい二種類の側鎖を導入すること、もしくは、一種類であっても適切な側鎖の体積/置換パターンを選択することで、縮環ポルフィリン二量体をカラム状に自己組織化できることが明らかになったが、さらに系統的な知見を得るため、この双方の要素を取り入れた分子 $2_{L/F}$ についても検討した (Figure 5a, 5b)。その結果、 $2_{L/F}$ は 300 °C 程度まで安定な $p2mg$ レクタングュラーカラムナー相を発現することがわかった。すなわち、側鎖の相溶性/非相溶性による効果により $p2mg$ 対称性を有する液晶相を発現した点で $1_{L/F}$ と同様であり、かつ側鎖体積の影響により π スタックの強さがさらに増大したため、熱安定性の高い強固なカラム構造が形成されたことが推測される。上記の要素がカラム内の電荷輸送に与える効果を調べるため $1_{L/F}$ 、 $2_{L/L}$ 、 $2_{L/F}$ の銅および亜鉛錯体について FP-TRMC 測定を行った。その結果、 $2_{L/F}$ が最も高い過渡伝導シグナルを示し、カラム構造の熱安定性とカラム内電荷輸送の間に確かに相関があることがわかった (Figure 5c)。

【6】中心金属種の違いが液晶性、配向性に与える影響

これまで用いてきた *meso*-アリアル体とは異なる *meso*-アルキル体 $4_{L/L}$ の各種金属錯体は、脂肪鎖体積が大きいにも関わらず、ポルフィリン *meso* 位の立体障害が軽減されたため π スタックしたカラム構造を形成し、レクタングュラー (疑似ヘキサゴナル) カラムナー相を発現することがわかった。 $4_{L/L}$ のニッケル錯体に関して厚さ 5 μm の液晶セル中にて偏光顕微鏡観察を行ったところ、等方相より 1 °C/min にて徐冷した際、オープンニコル下で樹状組織を与えクロスニコル下で暗視野となり、カラムの自発的な垂直配向 (ホメオトロピック配向) 挙動に顕著な現象が観察された。この挙動は亜鉛錯体では観察されず、中心金属という微少部位がマクロスコピックな配向を誘起するという興味深い知見が得られた。

【7】結言

縮環ポルフィリン二量体をコアとするディスコチックカラムナー液晶を開発した。これらの液晶材料は有機半導体特性を発現し、分子集合体のスケールにおいて極めて高いホールもしくは電子輸送特性を示した。さらに、互いに混じり合いにくい二種類の側鎖を一分子に導入することにより液晶相中での分子配列を制御するという概念を導き、これら”側鎖支配型”液晶のデザインにより、同一分子をコアとしながら π スタック様式の変化によりホール/電子輸送特性を逆転するという現象を実験的に捉えた。さらには、縮環ポルフィリン二量体を共通コアとして側鎖および中心金属の影響について系統的な調査を行い、液晶性や配向性、集合構造の安定性に対する分子構造の影響を明らかにした。