

文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究(研究領域提案型)」  
 π造形科学: 電子と構造のダイナミズム制御による新機能創出領域略称名「π造形」  
 領域番号2601(平成26~30年度)



## π造形科学 NEWS Vol. 45

# 2分子膜を印刷する 長谷川 達生博士(東京大学)



長谷川研究室のみなさん

——プリントドエレクトロニクスがご専門ですね。

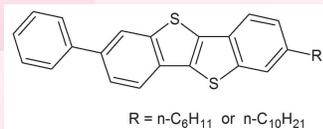
**長谷川** はい、分子材料の物性やデバイス特性は分子の集合様式(結晶構造)によってほぼ決まりますので、どのように分子を設計すれば望みの構造が得られるのかが大きなテーマです。その点プリントドエレクトロニクスは、分子が秩序化するプロセスを、基材表面や液体界面を様々に駆使して制御する試みなので魅力的です。

——最近の成果について教えてください。

**長谷川** これまでの研究から、π電子骨格とアルキル鎖が連結した棒状の有機分子が、脂質2分子膜に似た特徴的な結晶構造をとることが分かっていました。ただ通常の塗布法では、2分子膜どうしがさらに積み重なる多層化を抑えることはできません。そこで今回、縦のつながりをランダムにして、多層化を断ち切ろうと考えました。

——具体的にはどのように？

**長谷川** 有機半導体となるベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)骨格に、長さの異なるアルキル基を導入したものを、印刷技術によって成膜しました。これにより、10センチメートル四方のシリコンウエハー上の全面に、完全に膜厚が均一な単層の2分子膜を形成することに、世界で初めて成功しました(*Adv. Mater.*, in press)。これら層状性の高い半導体は、有機薄膜トランジスタを作る上で大変有利なので、今後大きく発展していくと期待しています。



用いられたBTBT誘導体

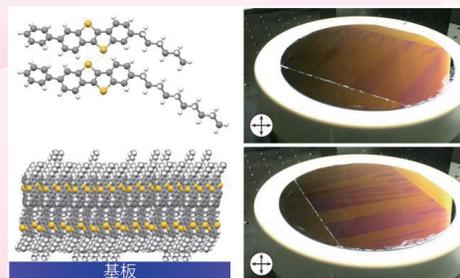
——この研究で「これは」と思った瞬間は？

**長谷川** 分子レベルの膜厚が均一かどうかは、酸化膜付きのシリコン基板の上に膜を形成すれば、色の違いではっきりと見分

けることができます。長さを変えた分子を少し混ぜるだけで、均一で非常に薄い膜を簡単に作ることができることが分かり、とても驚きました。

——とはいえ苦労もあったのでは？

**長谷川** 大きな薄膜全体の均一性評価が難航しました。最終的には、東急ハンズで買ってきた電動回転台と偏光フィルム2枚を使って簡易のクロスニコル観察装置を作り、全体をデジカメで動画撮影して均一性を評価しました。



左: 薄膜X線回折像、右: 偏光顕微鏡(クロスニコル)像

——この方法は、BTBT以外にも広く適用可能でしょうか？

**長谷川** 層状結晶性を高めるような分子設計を進めていけば、多くの分子で実現できるようになると考えています。π造形には有機合成に長けたメンバーが多いので、是非、この方法を用いて、材料の可能性を大きく広げるような共同研究を進めていきたいと考えています。

——大変魅力的な手法と感じます。

**長谷川** プリントドエレクトロニクスは、基材上に塗布した溶液やコロイドの界面をうまく活用しながら、通常はフラスコ内で起こる結晶化や合成反応を精密に操作しようとする新しい研究領域です。今回紹介した単層2分子膜の形成方法に加えて、最近、金属ナノ粒子の選択的な表面化学吸着を用いて超高精細な金属配線を印刷する方法も見つかっています。今後も様々な面白い展開がありそうでワクワクしています。

本領域では、領域外の博士課程学生や若手研究者向けのインターンシップとしてπ造形スクールを開校します。詳しくは、本領域ウェブサイトをご覧ください。  
<http://pi-figuration.jp>

## 研究ハイライト

# 反芳香環を広げる

忍久保 洋博士(名古屋大学)



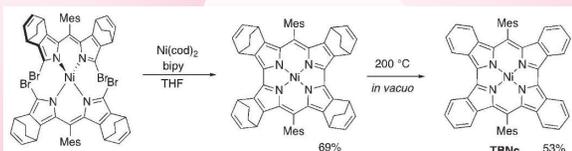
忍久保研究室のみなさん

π電子系に4n個の電子を含んでいる環が反芳香族性を示すことは、古くから知られています。しかし4nπ系化合物は、不安定で取り扱いが難しいものが多く、興味深い化合物群でありながら、その性質の解明はほとんど進んでいませんでした。

本領域A01班の忍久保洋博士のグループは、2012年に16π電子系を持った化合物であるノルコロール(Nc)の大量合成に成功しました。これは反芳香族性を示すにもかかわらず、空気中でも安定に取り扱い可能な、極めて珍しい化合物です。以来同グループでは、ノルコロールの二次電池への応用、積層化による三次元芳香族化合物の合成など、意欲的に反芳香族化合物の世界を切り拓いています。

そして同グループでは今回、ノルコロールに対してベンゼン環が縮環した形の化合物合成に挑みました。ポロロールやs-インダセンなどの4nπ系化合物では、ベンゼン環が縮環することによって分子が全体として安定化されることが知られています。このため、ノルコロールでもより安定な誘導体が得られるという予測のもと、研究が始められました。

しかしその結果は、予想を全く裏切るものでした。合成されたジベンゾ体(DBNc)とテトラベンゾ体(TBNc)はいずれも酸化を受けやすく、空気中では取り扱い不能なほどに不安定でした。このため化合物の精製は、グローブボックス内で再結晶を繰り返すことで行なわれています。

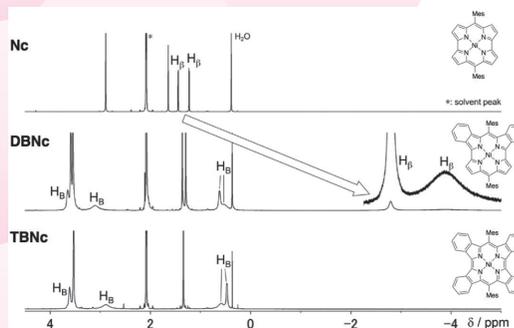


テトラベンゾノルコロールの合成

<sup>1</sup>H-NMR測定の結果も、全く予期しないものでした。TBNc及びDBNcの縮環しているベンゼン環のプロトンのピークは、通常の芳香族プロトンとは大きく異なるδ 0.6 ppm付近に現れていま

した。これは強い芳香族性を持つはずのベンゼン環がノルコロールの反芳香族性に打ち負かされたことを示すものです。またDBNcのピロール環のプロトンは、ノルコロールのプロトンに比べて4~5 ppmほど高磁場側にシフトしており、ベンゼン環の縮環によって反芳香族性が増していることが見て取れます。

室温ではややブロードであったピークが、低温ではシャープになることも見いだされました。これは、基底状態は一重項であるものの、熱によって励起されて三重項状態となっているためと見られます。



ノルコロール、DBNc、TBNcの<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

また、ノルコロールのHOMO-LUMOギャップはもともと狭いのですが、DFT計算の結果からベンゾノルコロールではさらにHOMOが上昇しており、これが酸化を受けやすい理由と考えられます。

こうした分析と解釈の苦勞が実り、担当学生の博士学位申請期限ぎりぎりに論文は受理されたとのことです(*Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, **57**, 2209)。こうした「予想外」に巡り合うことこそサイエンスの醍醐味であり、それを解き明かすことこそ研究者の力量であると、改めて感じます。これまで空想の中の存在に過ぎなかった反芳香族化合物を、合成の力によって現実のものとし、理論と分析の力でその知られざる一面を明らかにした、堂々たる成果であると思います。

もっと詳しく→ <http://pi-figuration.jp>