

プロセスインテグレーションに向けた高機能ナノ構造体の創出
平成 22 年度採択研究代表者

H25 年度
実績報告

山口茂弘

名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所
教授

ソフト π マテリアルの創製と機能発現

§1. 研究実施体制

(1) 「山口茂弘」グループ

- ① 研究代表者: 山口茂弘 (名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所, 教授)
- ② 研究項目
 - ・典型元素を含む新奇 π 電子系の開発
 - ・拡張二次元 π 電子系の構築
 - ・ソフト凝集状態の構造修飾と機能追究

(2) 「Stephan Irle」グループ

- ① 主たる共同研究者: Stephan Irle (名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所, 教授)
- ② 研究項目
 - ・新奇 π 電子系の量子化学解析

§ 2. 研究実施の概要

本研究は、未来エレクトロニクス技術の発展の礎となりうる優れた π 共役骨格の創出とその凝集構造制御により、特異な物性や機能の発現を目指している。骨格の新奇性にこだわり、「典型元素」の導入による電子構造の修飾と「高度に拡張された π 骨格」の創出の2つの切り口により取り組んでいる。また、凝集状態での分子配向制御を可能にする新奇な分子骨格の創出と、その固体構造、動的挙動に由来した特異な物性、機能の発現、さらには複雑分子系の励起状態を含めた大規模計算を可能にする量子化学計算手法の開発を推進している。本年度の主な成果は以下の4つにまとめられる。

【典型元素を用いた新奇 π 骨格の創出】構造固定により安定化したトリアリールボランの電子材料への応用を目的に、反応性、電子構造について検討した。この骨格が還元状態や光励起状態でボウル型構造へと構造変化することを明らかにし、平面への構造固定化が、電子配置変化に伴って構造変化ひいては物性変化を誘起する仕掛けになることを示した。またビチオフェン骨格を介して二量化した誘導体が、立体保護なしでも真空蒸着が可能なほど安定であり、有機 EL 素子の電子輸送材として高い性能をもつことを示した。他にも、5配位ホウ素を含む π 電子系の化学、4配位ホウ素を組み込んだ緑色発光分子の創製とナノ構造形成、P=O結合の水素結合アクセプター性を利用した発光性分子の開発もおこなった。

【拡張 2次元 π 電子系の構築】 π 共役の広がりへの制御は、有効な π スタッキングの形成につながり、固体構造の制御も可能にする。この観点より種々の2次元拡張 π 電子系の創出に挑戦している。その一つとして、ジアリールアセチレン類の光二重環化反応によりチオフェン縮環ペンタフルバレンの合成を達成し、電子受容性骨格としての潜在性を示した。また、動的な構造変化が可能なコア骨格として、4つのチアゾール環が head-to-tail 型に連結した環状4量体の合成に取り組み、 8π 電子環状反応を基盤とした新規合成法を開発した。

【ソフト凝集状態の構造修飾と機能追究】 π 共役化合物の固体状態での光物性や電子物性は π 共役骨格の配向に大きく依存し、優れた電子特性、機能の発現には特異な分子配向の実現、制御が求められる。今回、J会合体様の分子配向を取り得る2次元拡張型骨格として、チエノ[2,3-c]チオフェン二量体構造を基本骨格とする π 電子系を創出し、その構造修飾に基づいた分子配向の改変により、代表的な有機半導体であるペンタセン薄膜を凌駕する高い電荷移動度を達成した。また、動的物性変化の重要な一つとしてメカノクロミズムが挙げられる。今回、水素結合ネットワーク構造を結晶状態で形成し得るテトラチアゾリルチオフェンを新たに合成し、この分子系がトリボクロミズムとピエゾクロミズムでは異なる蛍光変化を示すことを見出した。2つの機械的刺激を明確に区別する重要な一例となる結果である。

【新奇 π 電子系の量子化学解析】上記の一連の研究を推進する上で、複雑分子系の大規模量子化学計算による理論的支援は強力なツールとなる。そのための手法として self-consistent-charge density-functional tight-binding (DFTB) 法の開発を引き続きおこなった。また、DFTB法、time-dependent DFTB (TD-DFTB)法、TD-DFT法を用いて新奇 π 電子系化合物の励起状態計算をおこない、蛍光特性や光反応に関する重要な知見を得た。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報

1. C. Glotzbach, U. Kauscher, J. Voskuhl, N. S. Kehr, M. Stuart, R. Fröhlich, H. Galla, B. J. Ravoo, K. Nagura, S. Saito, S. Yamaguchi, and E.-U. Würthwein, “Fluorescent Modular Boron Systems based on NNN- and ONO-Tridentate Ligands: Self-Assembly and Cell Imaging”, *J. Org. Chem.*, **78**, 4410-4418 (2013). [DOI: 10.1021/jo4003745]
2. C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, S. Irle, I. Hisaki, and S. Yamaguchi, “A π -Conjugated System with Flexibility and Rigidity that Shows Environment-Dependent RGB Luminescence”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8842-8845 (2013). [DOI: 10.1021/ja404198h] *Highlighted in C&EN*
3. C. Dou, S. Saito, and S. Yamaguchi, “A Pentacoordinate Boron-Containing π -Electron System with Cl–B–Cl Three-Center Four-Electron Bonds”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 9346-9349 (2013). [DOI: 10.1021/ja404724f]
4. T. Kushida and S. Yamaguchi, “Boracyclophanes: Modulation of the σ/π Character in Boron-Benzene Interactions”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 8054-8058 (2013). [DOI: 10.1002/anie.201303830]
5. K. Nagura, S. Saito, H. Yusa, H. Yamawaki, H. Fujihisa, H. Sato, Y. Shimoikeda, and S. Yamaguchi, “Distinct Responses to Mechanical Grinding and Hydrostatic Pressure in Luminescent Chromism of Tetrathiazolylthiophene”, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10322-10325 (2013). [DOI: 10.1021/ja4055228]
6. T. Kushida and S. Yamaguchi, “A Radical Anion of Structurally Constrained Triphenylborane”, *Organometallics*, **32**, 6654-6657 (2013). [DOI: 10.1021/om400560u]
7. A. Fukazawa, T. Karasawa, H. Zhang, K. Minemura, C. Camacho, J. Wang, S. Irle, and S. Yamaguchi, “Photochemical Double 5-*exo-dig* Cyclization of Alkenyl-substituted Dithienylacetylenes: Efficient Synthesis of Diarylated Dithienofulvalenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10519-10523 (2013). [DOI: 10.1002/anie.201303738]
8. K. Mouri, S. Saito, I. Hisaki, and S. Yamaguchi, “Thermal 8π Electrocyclic Reaction of Heteroarene Tetramers: New Efficient Access to π -Extended Cyclooctatetraenes”, *Chem. Sci.*, **4**, 4465-4469 (2013). [DOI: 10.1039/C3SC52232F]
9. Fukazawa, D. Kishi, Y. Tanaka, S. Seki, and S. Yamaguchi, “Diarylated Bi(thieno[2,3-*c*]thiophene)s: A Ring-fusing Strategy for Controlling the Molecular

Alignment of Oligoarenes”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 12091-12095 (2013). [DOI: 10.1002/anie.201306323]

10. A. Shuto, T. Kushida, T. Fukushima, H. Kaji, and S. Yamaguchi, “ π -Extended Planarized Triphenylboranes with Thiophene Spacers”, *Org. Lett.*, **15**, 6234-6237 (2013). [DOI: 10.1021/ol403084x]
11. T. Kushida, C. Camacho, A. Shuto, S. Irle, M. Muramatsu, T. Katayama, S. Ito, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, E. Sakuda, N. Kitamura, Z. Zhou, A. Wakamiya, and S. Yamaguchi, “Constraint-induced Structural Deformation of Planarized Triphenylboranes in the Excited State”, *Chem. Sci.*, **5**, 1296-1304 (2014). [DOI: 10.1039/C3SC52751D]. *Highlighted as Cover.*
12. C. Yuan, S. Saito, C. Camacho, T. Kowalczyk, S. Irle, and S. Yamaguchi, “Hybridization of a Flexible Cyclooctatetraene Core and Rigid Aceneimide Wings for Multi-Luminescent Flapping π Systems”, *Chem. Eur. J.*, **20**, 2193-2200 (2014). [DOI: 10.1002/chem.201303955] *Highlighted as Inside Cover.*
13. A. Fukazawa, H. Osaki, and S. Yamaguchi, “Hydroxyphenyl-Substituted Benzophosphole Oxides: Impact of the Intramolecular Hydrogen Bond on the Fluorescence Properties”, *Asian J. Org. Chem.*, **3**, 2193-2200 (2014). [DOI: 10.1002/ajoc.201300227] *Highlighted as Cover.*
14. Y. Nishimura, J. Saito, D. Yokogawa, C.-P. Chou, H. A. Witek, S. Irle, “Two mutually exclusive DFTB parameter sets for simulation of chemical hydrogen sputtering on beryllium walls”, in: “2. Coordinated Research Projects”, *J. Plasma Fusion Res.* **89**(9), 583-599 (2013), Chapter 2.7. Special Topics Articles on IAEA Coordination Research Projects (CRPs). Available from: <http://www.jspf.or.jp>
15. M. A. Addicoat, S. Fukuoka, A. J. Page, S. Irle, “Stochastic structure determination for conformationally flexible heterogeneous molecular clusters. Application to ionic liquids”, *J. Comput. Chem.* **34**, 2591-2600 (2013). [DOI: 10.1002/jcc.23420]
16. M. A. Addicoat, Y. Nishimura, T. Sato, T. Tsuneda, S. Irle, “Stochastic Search of Molecular Cluster Interaction Energy Surfaces with Coupled Cluster Quality Prediction. The Phenylacetylene Dimer”, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3848-3854 (2013). [DOI: 10.1021/ct4003515]
17. C. Wongchoosuk, Y. Wang, T. Kerdcharoen, S. Irle, “Nonequilibrium Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of C₆₀ to SiC Heterofullerene Conversion”, *Carbon* **68**, 285-295 (2014). [DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.003]
18. Y. Wang, A. J. Page, H.-B. Li, H.-J. Qian, M.-G. Jiao, Z.-J. Wu, K. Morokuma, S. Irle, “Step-edge self-assembly during graphene nucleation on a nickel surface: QM/MD simulations”, *Nanoscale (Communication)* **6**, 140-144 (2014). [DOI: 10.1039/C3NR04694J]

19. J. Guo, Y. Xu, S. Jin, L. Chen, T. Kaji, Y. Honsho, M. A. Addicoat, J. Kim, A. Saeki, H. Ihee, S. Seki, S. Irle, M. Hiramoto, J. Gao, D. Jiang, "Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized π clouds", *Nature Commun.* **4**, 2548/1-7 (2013). [DOI: 10.1038/ncomms3736]
20. H. E. Lim, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, Y. Nishimoto, S. Irle, J. H. Warner, H. Kataura, H. Shinohara, "Growth of carbon nanotubes via twisted graphene nanoribbons", *Nature Commun.* **4**, 2548/1-7 (2013).
21. H.-B. Li, A. J. Page, S. Irle, K. Morokuma, "Revealing the Dual Role of Hydrogen for Growth Inhibition and Defect Healing in Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation: QM/MD Simulations," *J. Phys. Chem. Lett.* **4**(14), 2323-2327 (2013). [DOI: 10.1021/jz400925f]
22. S. Jin, K. Furukawa, M. Addicoat, L. Chen, S. Takahashi, S. Irle, T. Nakamura, D. Jiang, "Large pore donor-acceptor covalent organic frameworks," *Chem. Sci.* **4**, 4505-4511 (2013). [DOI: 10.1039/C3SC52034J]
23. M. Morita, W. Norimatsu, H.-J. Qian, S. Irle, M. Kusunoki, "Atom-by-atom simulations of graphene growth by decomposition of SiC (0001): Impact of the substrate steps," *Appl. Phys. Lett.* **103**, 141602/1-4 (2013). [DOI: 10.1063/1.4824425]
24. H.-B. Li, A. J. Page, S. Irle, K. Morokuma, "Temperature Dependence of the Catalyst-Free Chirality-Controlled Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Organic Templates," *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3176-3180 (2013). [DOI: 10.1021/jz4015647]
25. H.-B. Li, A. J. Page, S. Irle, K. Morokuma, "Revealing the Dual Role of Hydrogen for Growth Inhibition and Defect Healing in Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation: QM/MD Simulations", *J. Phys. Chem. Lett.* **4**(14), 2323-2327 (2013). [DOI: 10.1021/jz400925f]
26. A. J. Page, Y. Wang, H.-B. Li, S. Irle, K. Morokuma, "Nucleation of Graphene Precursors on Transition Metal Surfaces: Insights from Theoretical Simulations," *J. Phys. Chem. C* **117**(28), 14858-14864 (2013). [DOI: 10.1021/jp404326d]
27. K. R. S. Chandrakumar, A. J. Page, S. Irle, K. Morokuma, "Carbon Coating Precedes SWCNT Nucleation on Silicon Nanoparticles: Insights from QM/MD Simulations," *J. Phys. Chem. C* **117**(8), 4238-4244 (2013). [DOI: 10.1021/jp3098999]
28. A. J. Page, C.-P. Chou, B. Q. Pham, H. A. Witek, S. Irle, K. Morokuma, "Quantum Chemical Investigation of Epoxide and Ether Groups in Graphene Oxide and Analysis of Vibrational Spectra," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**(11), 3725-3735 (2013). [DOI: 10.1039/C3CP00094J]
29. K. R. S. Chandrakumar, J. D. Readle, C. Rouleau, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, K. More, V. Krishnan, M. Tian, G. Duscher, B. Sumpter, S. Irle, K. Morokuma, "High-Temperature

Transformation of Fe-Decorated Single-Wall Carbon Nanohorns to Nanoysters: A Combined Experimental and Theoretical Study”, *Nanoscale* **5**, 1849-1857 (2013). [DOI: 10.1039/C2NR31788E] *Featured on Journal Cover*.

30. Y. Wang, A. J. Page, H.-B. Li, H.-J. Qian, M.-G. Jiao, Z.-J. Wu, K. Morokuma, S. Irle, “Step-edge self-assembly during graphene nucleation on a nickel surface: QM/MD simulations”, *Nanoscale (Communication)* **6**, 140-144 (2014). [DOI: 10.1039/C3NR04694J]
31. C. Wongchoosuk, Y. Wang, T. Kerdcharoen, S. Irle, “Nonequilibrium Quantum Chemical Molecular Dynamics Simulations of C₆₀ to SiC Heterofullerene Conversion”, *Carbon* **68**, 285-295 (2014). [DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.003]
32. H. Xu, X. Chen, J. Gao, J. Lin, M. Addicoat, S. Irle, D. Jiang, “Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering”, *Chem. Commun.* **50**, 1292-1294 (2014). [DOI: 10.1039/C3CC48813F] *Featured on Journal Back Cover*.

(3-2) 知財出願

平成 25 年度特許出願件数

合計	国内	0	件
----	----	---	---

CREST 研究期間累積件数

合計	国内	2	件
----	----	---	---