

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成24年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	合成化学的手法による次世代型ナノエレクトロニクス素子の作成
研究機関・ 部局・職名	国立大学法人京都大学・大学院工学研究科・准教授
氏名	寺尾 潤

1. 当該年度の研究目的

一電子で発光する超低消費電力型の単分子有機 EL デバイスの開発を目指し、高い電荷輸送能を有する P 型および N 型の被覆共役ポリマーの合成を行う。P 型に関しては共役鎖の構造と移動度との相関を明らかとし、最適な共役鎖構造を有する被覆型分子ワイヤの合成を試みる。また、N 型に関しては、共役主鎖に電子吸引性部位を導入し、その N 型特性については時間分解マイクロ波伝導度測定及び過渡吸収スペクトルにより確認する。また、燐光発光特性を有する分子ワイヤの合成を目的とし、燐光発光特性を有する遷移金属錯体の分子ワイヤ中への導入を試みる。さらに、均一系触媒反応に活性な遷移金属触媒を主鎖構造に有する分子ワイヤの合成を試みる。

2. 研究の実施状況

1) 実際に素子を使用する室温領域では、熱によるポリマー鎖の「ゆらぎ」が大きな問題となり、これを効果的に抑え込むことは困難である。そこで、より効率的なポリマー鎖内での電荷移動を行うためには、ポリマーの分子軌道をあえて局在化させてこれを規則正しく並べると同時に、エネルギーの高さを等価にすることで、熱エネルギーの助けを借りて踏み石を飛ぶように移動する「ホッピング」移動を効率的に行わせることが可能ではないかと考えた。このアイデアに基づき、被覆されたポリマー主鎖に規則正しく折れ曲がり部位を導入し、主鎖骨格を直線型からジグザグ型に変更することにより、正孔電荷移動度 (P 型) を大幅に向上させることに成功した。さらに、折れ曲がり部位の距離を広げることにより、電荷移動度がさらに向上し、時間分解マイクロ波伝導度測定により、ホッピング伝導の上限値に迫る $8.5\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ を示した。2) 芳香環に窒素原子を導入することにより、N 型特性を示す被覆型共役ポリマーを合成できないかと考え、四つのピリミジン部位を有する被覆型共役モノマーを合成した。このモノマーを、ジヨードピリミジンと交互共重合させ、N 型特性を示す被覆型共役ポリマーの合成に成功した。3) 銅触媒存在下、両端にアルキニル基を有する被覆型 π 共役モノマーと白金ジクロロビスホスフィン錯体との共重合により、安定な白金-アルキニル結合を有する分子ワイヤの合成に成功した。固体状態における発光スペクトルを測定したところ、600 nm 付近に燐光に帰属される発光が観測された。一方、対応する非包接型ポリマーでは発光が確認できなかったことから、白金錯体近傍の被覆効果が顕著に影響することが示唆された。

3. 研究発表等

雑誌論文 計 13 件	(掲載済み一査読有り) 計 12 件 1. “Design principle for increasing charge mobility of π -conjugated polymers using regularly localized molecular orbitals” Jun Terao, Akihisa Wadahama, Akitoshi Matono, Tomofumi Tada, Satoshi Watanabe, Shu Seki, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji <i>Nat. Commun.</i> 4, 1691 (2013). 2. “Nickel-Butadiene Catalytic System for the Cross-Coupling of Bromoalkanoic Acids with Alkyl Grignard Reagents: A Practical and Versatile Method for Preparing Fatty Acids” Takanori Iwasaki, Kiyokazu Higashikawa, Vutukuri P. Reddy, Willbe W. S. Ho, Yukari Fujimoto, Koichi Fukase, Jun Terao, Hitoshi Kuniyasu, Nobuaki Kambe <i>Chem. Eur. J.</i> , 19, 2956-2960 (2013). 3. “Nickel-Catalyzed Coupling of Thiomethyl-Substituted 1,3-Benzothiazoles with Secondary Alkyl Grignard Reagents” Arash Ghaderi, Takanori Iwasaki, Asuka Fukuoka, Jun Terao, Nobuaki Kambe <i>Chem. Eur. J.</i> , 19, 2951-2955 (2013). 4. “Copper-Catalyzed Silacarboxylation of Internal Alkynes by Employing Carbon Dioxide and Silylboranes” Tetsuaki Fujihara, Yousuke Tani, Kazuhiko Semba, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , 51, 11487-11490 (2012). 5. “Palladium-Catalyzed Reduction of Acid Chlorides to Aldehydes with Hydrosilanes” Tetsuaki Fujihara, Cong Cong, Tomohiro Iwai, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>Synlett</i> , 23, 2389-2392 (2012). 6. “Copper-catalyzed Coupling Reaction of Unactivated Secondary Alkyl Iodides with Alkyl Grignard Reagents in the Presence of 1,3-Butadiene as an Effective Additive” Ruwei Shen, Takanori Iwasaki, Jun Terao, Nobuaki Kambe <i>Chem. Commun.</i> , 48, 9313-9315(2012). 7. “Palladium-Catalyzed Esterification of Aryl Halides Using Aryl Formates without the Use of External Carbon Monoxide” Tetsuaki Fujihara, Tomoya Hosoki, Yuko Katafuchi, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>Chem. Commun.</i> , 48, 8012-8014 (2012). 8. “Nickel-Catalyzed Carboxylation of Aryl and Vinyl Chlorides Employing Carbon Dioxide” Tetsuaki Fujihara, Keisuke Nogi, Tinghua Xu, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 134, 9106-9109 (2012).
----------------	--

様式19 別紙1

	<p>9. “Synthesis of Insulated Pt-alkynyl Complex Polymer” Jun Terao, Hiroshi Masai, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji <i>Chem. Lett.</i>, 41, 652-653 (2012).</p> <p>10. “Copper-Catalyzed Highly Selective Semihydrogenation of Nonpolar Carbon-Carbon Multiple Bonds Using a Silane and an Alcohol” Kazuhiko Semba, Tetsuaki Fujihara, Tinghua Xu, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>Adv. Synth. Catal.</i>, 354, 1542-1550 (2012).</p> <p>11. “Copper-Catalyzed Highly Regio- and Stereoselective Directed Hydroboration of Unsymmetrical Internal Alkynes: Controlling Regioselectivity by Choice of Catalytic Species” Kazuhiko Semba, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>Chem. Eur. J.</i>, 18, 4179-4184(2012).</p> <p>12. “Iridium-Catalyzed Addition of Aryl Chlorides and Aliphatic Acid Chlorides to Terminal Alkynes” Tomohiro Iwai, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>J. Am. Chem. Soc.</i>, 134, 1268-1274 (2012).</p> <p>(掲載済み一査読無し) 計 0 件</p> <p>(未掲載) 計 1 件</p> <p>1. “Copper-Catalyzed Highly Selective Hydroboration of Allenes and 1,3-Dienes” Kazuhiko Semba, Masaaki Shinomiya, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>Chem. Eur. J.</i>, 19, in press (2013).</p>
<p>会議発表 計 26 件</p>	<p>専門家向け 計 25 件</p> <p>1. COPPER-CATALYZED HYDROCARBOXYLATION OF ALKYNES EMPLOYING CARBON DIOXIDE AND HYDROSILANES Tetsuaki FUJIHARA, Tinghua XU, Kazuhiko SEMBA, Jun TERA0, and Yasushi TSUJI The 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18), P109, Toulouse (France), July 9-13 (2012).</p> <p>2. COPPER-CATALYZED SILACARBOXYLATION OF ALKYNES USING CARBON DIOXIDE AND SILYLBORANES Yosuke TANI, Kazuhiko SEMBA, Tetsuaki FUJIHARA, Jun TERA0, Yasushi TSUJI The 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18), P111, Toulouse (France), July 9-13 (2012).</p> <p>3. Nickel-Catalyzed Carboxylation of Aryl Chlorides and Vinyl Chlorides with CO₂ Keisuke Nogi, Tinghua Xu, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, and Yasushi Tsuji The 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18), P112, Toulouse (France), July 9-13 (2012).</p>

4. 「超分子構造を有する分子ワイヤの合成と特性」(招待講演)
寺尾 潤
ナノ製造技術研究会 第1回ワークショップ, 札幌, 8月27日(2012)、化学技術振興機構
5. 「メチル化シクロデキストリンにより被覆されたポリフェニレンエチニレンのメタ接合周期と分子内電荷移動度との相関」
的埜旭隼、和田浜彰久、寺尾潤、藤原哲晶、辻康之
第29回シクロデキストリンシンポジウム, 東京(星薬科大学), 9月6-7日(2012)、シクロデキストリン学会.
6. 「銅触媒を用いたアレンの位置選択的ヒドロホウ素化反応: 異なる活性種による位置選択性の制御」
仙波一彦、藤原哲晶、寺尾 潤、辻 康之
第59回有機金属化学討論会、吹田(大阪大学吹田キャンパス)、P2A-31, 9月14日(2012)、近畿化学協会有機金属部会.
7. 「パラジウム錯体存在下における酸塩化物とヒドロシランを用いるアレンのヒドロアシル化」
巽謙太、叢 聡、藤原哲晶、寺尾 潤、辻 康之
第59回有機金属化学討論会、吹田(大阪大学吹田キャンパス)、P2B-26, 9月14日(2012)、近畿化学協会有機金属部会.
8. 「二酸化炭素及びシリルボランを用いた内部アルキンの銅触媒シラカルボキシル化反応」
谷 洋介、仙波一彦、藤原哲晶、寺尾 潤、辻 康之
第59回有機金属化学討論会、大阪(大阪大学吹田キャンパス)、P3C-27, 9月15日(2012)、近畿化学協会有機金属部会.
9. 「固定化[3]ロタキサン構造を有するオリゴフェニレンエチニレンの重合による機能性分子ワイヤの合成と分子配線法の開発」
寺尾 潤、本間恭平、正井宏、的埜旭隼、藤原哲晶、辻康之
第23回基礎有機化学討論会、京都(京都テルサ)、9月19-21日(2012)、基礎有機化学会.
10. 「完全メチル化シクロデキストリンによって被覆されたポリフェニレンビニレンの合成」
井本理香、松田若菜、寺尾潤、藤原哲晶、辻康之
第29回シクロデキストリンシンポジウム, 東京(星薬科大学), 9月6-7日(2012)、シクロデキストリン学会.
11. 「メチル化シクロデキストリンにより被覆されたポリフェニレンエチニレンのメタ接合周期と分子内電荷移動度との相関」
的埜旭隼、和田浜彰久、寺尾潤、藤原哲晶、辻康之
第29回シクロデキストリンシンポジウム, 東京(星薬科大学), 9月7日(2012)、シクロデキストリン学会.

様式19 別紙1

12. Syntheses of Functionalized Molecular Wires and Development of Molecular Wiring Method by Polymerization of Highly Insulated Conjugated Monomer

Elecmol2012

Jun Terao

MINATEC House, Grenoble (France), December 3-7, 2012

13. 分子エレクトロニクスを指向した機能性分子ワイヤの合成 (招待講演)

寺尾 潤

名古屋コンファレンス「有機電子機能化学の最前線」

名古屋 (名古屋大学野依記念学術交流館), 3月11日(2013)、日本化学会東海支部及び日本化学会有機結晶部会

14. 含遷移金属錯体被覆型分子ワイヤの合成とその物理特性 (招待講演)

寺尾 潤

第13回リングチューブ超分子研究会、横浜 (東京工業大学 すすかけ台キャンパス すすかけホール), 2月22-23日(2013)、リングチューブ超分子研究会.

15. 「1,3-ブタジエン存在下、ニッケル触媒を用いるプロモカルボン酸類およびベンゾチアゾール類のアルキル化反応」

岩崎 孝紀, GHADERI, Arash, 福岡 明日香, 東川 清一, REDDY, Vutukuri Prakash, HO, Willbe W. S., 藤本 ゆかり, 深瀬 浩一, 寺尾 潤, 国安 均, 神戸 宣明

日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.

16. 「ニッケル触媒による1,3-ブタジエンの二量化を伴うフッ化アルキルとアリールグリニャール試薬との四成分カップリング反応」

福岡 明日香, 岩崎 孝紀, 寺尾 潤, 国安 均, 神戸 宣明

日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.

17. 「コバルト触媒による二酸化炭素を用いたプロパルギルエステルのカルボキシル化反応」

野木 馨介, 藤原 哲晶, 寺尾 潤, 辻 康之

日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.

18. 「銅触媒を用いたジボロンとアリルリン酸エステルによるアレンのアリルホウ素化反応」

別所 直人, 仙波 一彦, 藤原 哲晶, 寺尾 潤, 辻 康之

日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.

様式19 別紙1

	<p>19.「銅触媒及びジボロンを用いたα-アルコキシアレンの置換反応による2-ボリル-1,3-ブタジエン類の合成」 仙波 一彦, 藤原 哲晶, 寺尾 潤, 辻 康之 日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.</p> <p>20.「銅触媒存在下における二酸化炭素とヒドロシランを用いたアレンのヒドロカルボキシル化」 久我 一成, 谷 洋介, 藤原 哲晶, 寺尾 潤, 辻 康之 日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.</p> <p>21.「銅触媒存在下における二酸化炭素及びシリルボランを用いた炭素-炭素多重結合のシラカルボキシル化反応」 谷 洋介, 仙波 一彦, 藤原 哲晶, 寺尾 潤, 辻 康之 日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.</p> <p>22.「ピバル酸無水物とヒドロシランを用いたパラジウム触媒によるカルボン酸からのアルデヒド合成」 叢 聡, 藤原 哲晶, 寺尾 潤, 辻 康之 日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.</p> <p>23.「パラジウム触媒を用いた酸無水物とヒドロシランによるアレンのヒドロアシル化反応」 細見 拓郎, 巽 謙太, 叢 聡, 藤原 哲晶, 寺尾 潤, 辻 康之 日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.</p> <p>24.「ホスト-ゲスト連結部位の切断を伴う選択的ロタキサン合成法の開発」 金田 基志, 寺尾 潤, 藤原 哲晶, 辻 康之 日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.</p> <p>25.「Co錯体を用いた単一分子接合の作製およびその伝導特性の解明」 稲富 純一, 木口 学, 正井 宏, 寺尾 潤, 辻 康之 日本化学会第93春季年会、草津(立命館大学びわこ・くさつキャンパス)、3月22-25日(2013)、公益社団法人 日本化学会.</p> <p>一般向け 計1件</p>
--	--

様式19 別紙1

	1. 「究極に小さな電子機器を有機物から作る」 寺尾 潤 京都大学アカデミックデイ サイエンスカフェ、京都大学百周年時計台記念館、9月2日（2013）、京都大学
図書 計0件	
産業財産権 出願・取得状況 計0件	（取得済み）計0件 （出願中）計0件
Webページ （URL）	京都大学 HP : http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2013/130410_2.htm 個人 HP: http://twww.ehcc.kyoto-u.ac.jp/terao/index.html
国民との科学・技術対話の実施状況	京都大学アカデミックデイ 2012年9月2日 京都大学百周年時計台記念館 サイエンスカフェにて、「究極に小さな電子機器を有機物から作る」に関する発表（聴講数約50名）を行った。 「京都大学アカデミックデイ」は、京都大学が「国民との科学・技術対話」支援事業の一環として、市民や研究者、文系、理系を問わず、だれもが学問の楽しさ・魅力に気づくことができるコミュニケーションの場であり、国民と科学・技術に関わる者が直接対話をすることで、国民の声を研究活動に反映させることを一つの目的として始められた取組である。
新聞・一般雑誌等掲載 計3件	「電荷の移動速度向上 高分子材料 分子デバイスに期待」日経産業新聞（4月10日6面）、「高性能の高分子半導体」京都新聞（4月10日25面）、および「ジグザグ型の伝導性高分子材 エネ効率10倍に」日刊工業新聞（4月10日23面）
その他	

4. その他特記事項

研究成果が Nat. Commun. 誌に掲載され、新聞報道、大学HP、およびインターネットサイトで紹介された。

実施状況報告書(平成24年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	134,000,000	59,000,000	23,200,000	51,800,000	
間接経費	40,200,000	17,700,000	6,960,000	15,540,000	
合計	174,200,000	76,700,000	30,160,000	67,340,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執行 額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	19,601,258	23,200,000	0	42,801,258	38,904,011	3,897,247	
間接経費	14,750,000	6,960,000	0	21,710,000	9,380,000	12,330,000	
合計	34,351,258	30,160,000	0	64,511,258	48,284,011	16,227,247	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	32,065,659	リサイクル分取HPLC、有機溶媒精製装置、絶対分子量測定 マルチ検出器、試薬 等
旅費	1,152,600	シンポジウム出席(札幌市・東京都)、研究打ち合わせ(吹田市)、学会参加(フランス) 外
謝金・人件費等	4,982,802	研究員人件費
その他	702,950	英文校正、実験機器修繕、学会参加費 外
直接経費計	38,904,011	
間接経費計	9,380,000	
合計	48,284,011	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
水銀光源	REX-250 朝日分光(株)製	1	1,888,950	1,888,950	2012/6/8	京都大学
フラッシュ自動精製 装置	Isolera One 可変 2波長UVシステム Biotage社製	1	2,814,000	2,814,000	2012/6/20	京都大学
リサイクル分取 HPLC	LC-NEXT 一式 日本分析工業(株)製	1	8,127,000	8,127,000	2012/7/11	京都大学
オートサンプラ	SIL-10AP(13mL サンプルラック附 属) (株)島津製作所製	1	824,505	824,505	2012/8/31	京都大学

有機溶媒精製装置	Ultimate Solvent System 6-4S-kkt ニッコー・ハンセン 株製	1	4,567,500	4,567,500	2012/10/9	京都大学
絶対分子量測定 マルチ検出器	GPC/SECシステム Viscotex 英国マ ルバーン社製	1	4,998,000	4,998,000	2012/10/23	京都大学
UVドライクリーナー	UV-1 サムコ株製	1	2,205,000	2,205,000	2012/11/1	京都大学