

**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 25 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

本年度は、新規配線材料・配線手法の開発を目指し、含金属被覆型分子ワイヤに着目した。材料として、被覆型分子ワイヤの主鎖骨格中に特異な光学・磁気・電気的物性の発現が期待される d-ブロック元素を導入することにより、電極間を配線するだけでなく、発光素子、あるいは電気・磁気による外部刺激応答素子として機能できる。このような機能性被覆型分子ワイヤという概念は例がなく、新しい分子エレクトロニクス材料として位置付けられる。さらに配線手法として、構成要素である金属錯体と有機分子をナノ電極間で錯化重合させることにより、簡便かつ高効率で電極間を配線できると考えた。配線材料を指向した含金属分子ワイヤの研究は未開拓であり、まず配線材料に適した含金属被覆型分子ワイヤの合成を目指した。次に、被覆型共役モノマーと両端に反応点を有するポルフィリンやビピリジル配位子との共重合反応をナノ電極間で行い、これら π 共役系配位子を被覆型共役ポリマー鎖内に導入させると共に、金属電極間に分子結線を行う。環状分子による被覆は π 共役鎖間の凝集を防ぐ役割とその剛直性と直線性を向上させる目的で導入する。

2. 研究の実施状況

まず、両端に配位結合部位を導入した被覆モノマーを用いて、ルテニウム・ピリジル型の分子ワイヤを合成し、その固体物性を明らかとした。分子ワイヤの伝導度の時間減衰から、キャリアであるカチオンラジカルは 1 ミリ秒にも及ぶ長い寿命を有することが分かった。これは金属錯体特有の性質として、三重項の関与が示唆される。照射によって生成するカチオンラジカルに加え、ルテニウムポルフィリンによって生成した非発光性の安定な三重項から、三重項・三重項消滅過程を経て熱的にカチオンラジカルが供給され続けたためと考えている。この長寿命化には被覆構造も必須であり、対応する非包接型の分子ワイヤでは寿命が大きく低下し、マイクロ秒オーダーの寿命を示した。これは分子間相互作用による三重項の失活が生じたためであり、重元素と被覆構造の協同効果によって、長いキャリア寿命が達成されたと言える。この結果は、化学系学術雑誌” Journal of American Chemical Society” に掲載した(研究業績参照)本年度明らかとなったこれらの結果は、これまで溶液中でのみ発現していた金属錯体の機能を、被覆によって固体材料へ応用する可能性を示すと同時に、金属錯体を介した分子ワイヤが、機能性デバイス材料としての有用性を示すものである。また、本ポリマーは一酸化炭素雰囲気下において、解重合反応が進行し、ポリマーからモノマーへの変換が可能である。さらに、照射を行うことにより、再びポリマーが再生することを明らかとした。この自己修復機能およびポリマー・モノマー変換特性は、分子配線効率の向上や一酸化炭素ガスセンサーとしての応用が期待される。

また、分子主鎖に白金アセチリド錯体を導入した被覆型分子ワイヤを合成し、その固体発光特性を明らかと

様式19 別紙1

した。一般に発光プロセスが長寿命な燐光発光において、固体状態における近接錯体間との相互作用は、三重項の失活など、発光挙動に大きく影響を与えることが知られている。そのため、配列制御が困難なポリマー材料における燐光発光は、マトリックスや低い共重合比で金属錯体を分散させる手法が一般的であり、側鎖によって相互作用を抑制した系であっても、希薄溶液と同様の発光を示す固体ポリマーの実現は困難であった。ところが本系では環状分子を用いた3次元的な被覆によって、分子間相互作用を高度に抑制することに成功した。各種物性測定の結果、被覆型分子ワイヤの固体中における量子収率・発光波長は希薄溶液中の値と同程度であり、相互作用に起因するシフトは確認されなかった。すなわち、被覆型分子ワイヤはその完全な被覆によって、固体状態であっても独立した単分子として、希薄溶液中のように燐光発光したことを示している。さらに、被覆の効果を明らかとするため、被覆箇所や被覆の割合が異なる様々な被覆型分子ワイヤを系統的に合成し、固体燐光発光特性を探索した結果、固体燐光発光を可能にするのは、金属近傍だけではなく、共役鎖全体を高い割合で被覆したことが重要であることを見出した（現在論文投稿中）。

3. 研究発表等

雑誌論文	(掲載済み一査読有り) 計7件
計11件	<p>“Synthesis of One-Dimensional Metal-Containing Insulated Molecular Wire with Versatile Properties Directed toward Molecular Electronics Materials” Hiroshi Masai, Jun Terao, Shu Seki, Shigeto Nakashima, Manabu Kiguchi, Kento Okoshi, Kento, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji J. Am. Chem. Soc. 136, 1742-1745 (2014).</p> <p>“Synthesis of Functionalized Insulated Molecular Wires by Polymerization of an Insulated π-Conjugated Monomer” Jun Terao, Kyohei Homma, Youhei Konoshima, Rika Imoto, Hiroshi Masai, Wakana Matsuda, Shu Seki, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji Chem. Commun. 50, 658-660 (2014).</p> <p>“Synthesis and Characterization of Ruthenium(II) Complexes with Dendritic N-Heterocyclic Carbene Ligands” Tetsuaki Fujihara, Takeru Nishida, Jun Terao, Yasushi Tsuji Inorg. Chim. Acta, 409, 174-178 (2014).</p> <p>“Copper-Catalyzed Highly Selective Hydroboration of Allenes and 1,3-Dienes” Kazuhiko Semba, Masaaki Shinomiya, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji Chem. Eur. J., 19, 7125-7132 (2013).</p> <p>“Palladium-Catalyzed Formal Hydroacylation of Allenes Employing Acid Chlorides and Hydrosilanes” Tetsuaki Fujihara, Kenta Tatsumi, Jun Terao, Yasushi Tsuji Org. Lett., 15, 2286-2289 (2013).</p> <p>“Copper-Catalyzed Borylation of α-Alkoxyallenes with Bis(pinacolato)diboron: Efficient Synthesis of 2-Boryl-1,3-butadienes” Kazuhiko Semba, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji Angew. Chem. Int. Ed., 52, 12400-12403 (2013).</p> <p>“Palladium-Catalyzed Reduction of Carboxylic Acids to Aldehydes with Hydrosilanes in the Presence of Pivalic Anhydride” Tetsuaki Fujihara, Cong Cong, Jun Terao, Yasushi Tsuji Adv. Synth. Catal., 355, 3420-3424 (2013).</p>

様式19 別紙1

	<p>(掲載済み一査読無し) 計 1 件</p> <p>「高い電荷移動度を示すジグザグ型被覆 π 共役ポリマーの合成」 寺尾 潤, 的埜 旭隼, 和田浜 彰久, 藤原 哲晶, 辻 康之 <i>化学工業</i>, 65, 16-21 (2014).</p> <p>(未掲載) 計 3 件</p> <p>Regioselective Transformation of Alkynes Catalyzed by a Copper Hydride or Boryl Copper Species Tetsuaki Fujihara, Kazuhiko Semba, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>Catal. Sci. Technol.</i>, in press (2014).</p> <p>Iron Oxide Catalyzed Reduction of Acid Chlorides to Aldehydes with Hydrosilanes Cong Cong, Tetsuaki Fujihara, Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>Catal. Commun.</i>, in press (2014).</p> <p>“New Synthetic Methods of π-Conjugated Inclusion Complexes with High Conductivity” Jun Terao, Yasushi Tsuji <i>J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.</i> in press (2014).</p>
<p>会議発表 計 23 件</p>	<p>専門家向け 計 22 件</p> <p>「被覆型 π 共役分子素子の合成と分子配線法の開発」 寺尾 潤 第 94 春季年会特別企画講演 名古屋大学, 3 月 30 日 (2014)</p> <p>「共役ポリマー鎖上および鎖中に多座ピリジル系遷移金属錯体を含む被覆型分子ワイヤの合成」 細見 拓郎・正井 宏・寺尾 潤・藤原 哲晶・辻 康之 第 94 春季年会, 名古屋(名古屋大学), 2A6-04, 3 月 28 日 (2014)</p> <p>「多様な相互作用による分子の包接を指向した水溶性ポルフィリンカプセルの合成とその包接能」 千葉 湧介・寺尾 潤・藤原 哲晶・辻 康之 第 94 春季年会, 名古屋(名古屋大学), 2A6-11, 3 月 28 日 (2014)</p> <p>「光照射により空孔サイズが変化する環状共役分子の合成とその物性」 平野 弘樹・寺尾 潤・藤原 哲晶・辻 康之 第 94 春季年会, 名古屋(名古屋大学), 2A7-14, 3 月 30 日 (2014)</p> <p>「被覆共役型高分子錯体の合成と固体状態における電気・光学的特性」 正井 宏・寺尾 潤・藤原 哲晶・辻 康之 第 94 春季年会, 名古屋(名古屋大学), 3C3-44, 3 月 28 日 (2014)</p>

	<p>「分子エレクトロニクスを指向した被覆型分子ワイヤの合成とビルドアップ型分子配線法の開発」 寺尾 潤 ヘテロ原子部会平成25年度第3回懇話会 大阪科学技術センター, 1月30日(2014)</p> <p>「高電荷移動度分子ワイヤの開発」 寺尾 潤 第3回CSJ化学フェスタ2013, タワーホール船堀, 10月21日~23日(2013)</p> <p>「共役主鎖中に遷移金属錯体が導入された被覆型分子ワイヤの合成とその物理特性」 正井 宏, 寺尾潤, 藤原哲晶, 辻康之 錯体化学会第63回討論会, 那覇(琉球大学), 1Fa18, 11月2日(2013)</p> <p>「テンプレート法を用いた水溶性ポルフィリンカプセルの合成およびその包接能」 千葉湧介, 寺尾潤, 藤原哲晶, 辻康之 錯体化学会第63回討論会, 那覇(琉球大学), 1PA-048, 11月2日(2013)</p> <p>「ピリジル系多座配位子を有するπ共役被覆型配位子の合成とその錯化挙動」 細見拓郎, 正井 宏, 寺尾潤, 藤原哲晶, 辻康之 錯体化学会第63回討論会, 那覇(琉球大学), 2PA-063, 11月3日(2013)</p> <p>「被覆型分子ワイヤの合成と分子エレクトロニクス素子への応用」 寺尾 潤 2013年真空・表面学術合同講演会 つくば国際会議場, 11月26日~28日(2013)</p> <p>「クロスカップリング反応を利用する分子エレクトロニクス素子の合成と配線手法の開発」 寺尾 潤 東京理科大学総合科学研究科「化学特別講義」 東京理科大学, 11月26日~28日(2013)</p> <p>「連結型ロタキサンの結合解裂に伴う[n]-ロタキサンの合成」 金田基志, 寺尾潤, 藤原哲晶, 辻康之 第30回シクロデキストリンシンポジウム, 熊本, O-08, 9月12日(2013)</p> <p>「シクロデキストリン包接型分子ワイヤの主鎖骨格の構造変化と分子内電荷移動度との相関」 的埜旭隼, 寺尾 潤, 藤原哲晶, 辻康之 第24回基礎有機化学討論会, 東京(学習院大学), 1A03, 9月5日(2013)</p>
--	---

	<p>「被覆型白金アセチリドポリマーにおける固体燐光発光と被覆効果」 正井宏、寺尾 潤、藤原哲晶、辻康之 第24回基礎有機化学討論会, 東京(学習院大学), 9月6日(2013)</p> <p>「選択的 Glaser 反応を用いた π 共役シート状ポリマーの合成」 大澤雅美、寺尾 潤、藤原哲晶、辻康之 第24回基礎有機化学討論会, 東京(学習院大学), 9月5日(2013)</p> <p>「導電性被覆型 π 共役ポリマーの合成と分子エレクトロニクスへの応用」 寺尾 潤 高分子同友会勉強会 高分子に関する最新の技術及び市場を勉強する会 高分子学会会議室, 8月21日(2013)</p> <p>「分子エレクトロニクスにおける素子開発」 寺尾 潤 分子エレクトロニックデバイス研究所第13回研究会 大阪府立大学 I-site なんば, 7月19日(2013)</p> <p>「メチル化シクロデキストリンにより被覆された含金属分子ワイヤの合成とその物理特性」 正井 宏・寺尾 潤・藤原哲晶・辻 康之 第10回ホスト・ゲストシンポジウム, 和歌山(和歌山大学), A-5, 5月25日(2013)</p> <p>「親水性基を有するポルフィリンカプセルの合成とその包接能」 千葉湧介・寺尾潤・藤原哲晶・辻康之 第10回ホスト・ゲストシンポジウム, 和歌山(和歌山大学), 1P-07, 5月25日(2013)</p> <p>「ポリパラフェニレン骨格を有するシクロデキストリン包接型分子ワイヤの合成とその電荷移動特性」 的埜旭隼・此島陽平・寺尾潤・藤原哲晶・辻康之 第10回ホスト・ゲストシンポジウム, 和歌山(和歌山大学), 1P-08, 5月25日(2013)</p> <p>「連結部位の切断を伴う選択的[n]-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 第10回ホスト・ゲストシンポジウム, 和歌山(和歌山大学), 2P-04, 5月26日(2013)</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>「有機分子から電子機器を作る！」 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、12月21日(2013)、京都大学</p>
--	--

様式19 別紙1

<p>図書 計1件</p>	<p>「被覆型 π 共役ポリマーの合成と分子エレクトロニクスへの応用」(分担執筆) 寺尾 潤 導電性ポリマー材の高機能化と用途開発最前線, エヌ・ティー・エス(監修 奥崎 秀典), 2014, p41-50. 総頁 286 頁</p>
<p>産業財産権 出願・取得状 況 計0件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計0件</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>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</p>
<p>国民との科学・技術対話 の実施状況</p>	<p>京都大学アカデミックデイ 2013年12月21日 京都大学百周年時計台記念館 サイエンスカフェにて、「有機分子から電子機器を作る！」に関する発表を行った。 「京都大学アカデミックデイ 2013 -京都大学の研究者とあなたで語り合う日-」 実施日：平成25年12月21日(土) 場所(施設名)：京都大学百周年時計台記念館 対象者：広く一般国民 参加者数：529名(1日の延べ来場者数) 内容：市民や研究者、文系、理系を問わず、誰もが学問の楽しさ・魅力に気付くことができる「対話」の場となることを目指している。国民と科学・技術に関わる本学の研究者が直接対話することで、本学の研究活動をわかりやすく説明するとともに、国民の声を本学における研究活動に反映させることを1つの目的としている。</p>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計0件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

特になし。

実施状況報告書(平成25年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されます

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	82,200,000	51,800,000	0	0
間接経費	40,200,000	24,660,000	15,540,000	0	0
合計	174,200,000	106,860,000	67,340,000	0	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	3,897,247	51,800,000	0	55,697,247	55,697,247	0	0
間接経費	12,330,000	15,540,000	0	27,870,000	27,870,000	0	0
合計	16,227,247	67,340,000	0	83,567,247	83,567,247	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	45,134,070	Sony Vaio D1122、純粋石英ファイバー、SONY SVP1321A2J CTO、カラム切替バルブ、分析天秤、フーリエ変換赤外分光光度計、試薬等
旅費	1,748,400	研究打ち合わせ(吹田市・横浜市・札幌市)、シンポジウム出席(和歌山市・松山市・熊本市)討論会参加(東京都・沖縄県)等
謝金・人件費等	5,421,838	研究員人件費
その他	3,392,939	英文校正、実験機器修繕、学会参加費 外
直接経費計	55,697,247	
間接経費計	27,870,000	
合計	83,567,247	

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
500MHz核磁気共鳴装置	独国ブルカー・バイオスピン社製 AVANCE III HD500 SP型	1	34,492,500	34,492,500	2013/8/29	京都大学
フーリエ変換赤外分光光度計	株島津製作所製 IRTrace r-100	1	2,184,000	2,184,000	2014/2/20	京都大学
1回反射型全反射測定装置	株島津製作所製 MIRacle A(Geプリズム)	1	535,500	535,500	2014/2/20	京都大学