

**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23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

被覆型共役分子ワイヤは通常の共役ポリマーに比べ、共役鎖を分子スケールで環状分子により被覆し、鎖間の π - π スタッキングを抑制することにより、安定性や溶解性・導電性・光学特性などが向上するため、分子エレクトロニクスにおける配線素子としての応用が期待されている。本年度は、有機溶媒に可溶な環状分子が π 共役分子に連結した前駆体の分子内自己包接に続く、クロスカップリング反応により剛直な構造を有し、高度に被覆され、様々な有機溶媒に可溶な被覆型 π 共役モノマーを合成する。次に、これと様々な機能性分子との共重合反応により、 π 共役鎖内に機能性部位が導入された被覆型機能性分子ワイヤの合成を行い、光や温度、金属イオンの包接等の外部刺激による物性の変化を調べる。また、被覆型分子ワイヤの π 共役鎖を規則正しく局在化させ、効率的な共役鎖内電子ホッピングによる高い電荷移動特性を有する分子ワイヤの合成を目指す。さらに、ナノ電極に重合開始点を導入し、電極間で被覆型共役モノマーの重合反応を行い、電極から被覆型分子ワイヤを伸張させ、架橋させる新しい分子配線法の開発を試みる。

2. 研究の実施状況

完全メチル化シクロデキストリン誘導体を水-メタノール混合溶媒中で分子内自己包接させた後、続く自己包接錯体とパラエチニルヨードベンゼン誘導体との菌頭カップリング反応により、オリゴフェニレンエチニレン部位を有する固定化[3]ロタキサンの被覆共役モノマーを合成した。菌頭カップリング反応条件下、1:1のモル比で被覆型共役モノマーと種々の官能基を有するジヨウ素化共役モノマーとの共重合反応を有機溶媒中で行い、異なる主鎖骨格を持つ被覆型機能性ポリマーの合成に成功した。また、テトラチアフルバレン、アゾベンゼンまたはポルフィリン部位を含むポリマーについてはそれぞれ酸化還元、紫外可視光照射、金属イオンの導入など外部刺激に対する物性変化を評価した。さらに、有機合成化学的手法による新しいナノ電極間配線法の開発を目指し、得られた被覆共役モノマーを、表面に重合開始点を導入した約20 nmのギャップを持つ電極間で重合させ、両側の電極からポリマーを伸張させた。反応後の電極間でのI-V測定により、本法での分子配線を確認した。

3. 研究発表等

雑誌論文 計 13 件	(掲載済み一査読有り) 計 10 件 1. “Single Molecule Conductance of π -Conjugated Rotaxane: New Method for Measuring Stipulated Electric Conductance of π -Conjugated Molecular Wire Using STM Break Junction” Manabu Kiguchi, Shigeto Nakashima, Tomofumi Tada, Satoshi Watanabe, Susumu Tsuda, Yasushi Tsuji, Jun Terao <i>Small</i> , 8, 726-730 (2012). 2. “Synthesis of Insulated Molecular Wire by Click Polymerization” Jun Terao, Kazuya Kimura, Shu Seki, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji <i>Chem. Commun.</i> , 48, 1577-1579 (2012). 3. “Transition Metal Catalyzed Alkylation at sp^3 -, sp^2 -, and sp -Carbons” Nobuaki Kambe, Jun Terao, Takanori Iwasaki <i>J. Synth. Org. Chem. Jpn.</i> , 69 (11), 1192-1203 (2011). 4. “Permethyated Cyclodextrin-based Insulated Molecular Wires” Jun Terao <i>Polym. Chem.</i> , 2(11), 2444-2452 (2011). 5. “ π -Conjugated Molecules Covered by Permethyated Cyclodextrins” Jun Terao <i>Chem. Record</i> , 11, 269-285 (2011). 6. “Kinetic Studies of the Ni-catalyzed Cross-coupling of Alkyl Halides and a Tosylate with Butyl Grignard Reagent in the Presence of 1,3-Butadiene” Takanori Iwasaki, Asako Tsumura, Takehiro Omori, Hitoshi Kuniyasu, Jun Terao, Nobuaki Kambe <i>Chem. Lett.</i> 40 (9), 1024-1026 (2011). 7. “Silver-Catalyzed Regioselective Carbomagnesiation of Alkynes with Alkyl Halides and Grignard Reagents” Nobuaki Kambe, Yuusuke Moriwaki, Yuuki Fujii, Takanori Iwasaki, Jun Terao <i>Org. Lett.</i> , 13(17), 4656-4659 (2011). 8. “Pd-catalyzed Cross-coupling Reactions of Alkyl Halides” Nobuaki Kambe, Takanori Iwasaki, Jun Terao <i>Chem. Soc. Rev.</i> , 40, 4937-4947 (2011). 9. “Synthesis of Head-to-tail-type Cyclodextrin-Based Insulated Molecular Wire” Jun Terao, Kazuhiro Ikai, Nobuaki Kambe, Shu Seki, Akinori Saeki, Kento Ohkoshi, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji <i>Chem. Commun.</i> , 47 (24), 6816 - 6818 (2011). 10. “Cross-coupling of Grignard Reagents with Alkyl Halides or Tosylates by the use of nickel or palladium containing Perovskite” Surya Prakash Singh, Takanori Iwasaki, Jun Terao, Nobuaki Kambe <i>Tetrahedron Lett.</i> , 52, 774-776 (2011).
----------------	---

様式19 別紙1

	<p>(掲載済み一査読無し) 計2件</p> <p>1. 「被覆型分子ワイヤの合成とその応用」 寺尾 潤 表面, 49(2), 44-57(2011).</p> <p>2. 「クロスカップリング反応を鍵とする被覆型分子ワイヤの合成」 寺尾 潤 化学工業, 62(3), 46-55(2011).</p> <p>(未掲載) 計1件</p> <p>1. “Synthesis of Insulated Pt-alkynyl Complex Polymer” J. Terao, H. Masai, T. Fujihara, Y. Tsuji Chem. Lett., 41, in press (2012).</p>
<p>会議発表 計 17 件</p>	<p>専門家向け 計 17 件</p> <p>(1) 「分子エレクトロニクスを志向した被覆型分子ワイヤの合成とそのナノ空間配線」 本間恭平、寺尾潤、藤原哲晶、辻康之 日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶應義塾大学)、3 月 27 日(2012).</p> <p>(2) 「被覆ポリフェニレンエチニレンの主鎖骨格の構造変化と分子内電荷移動度特性の相関」 的埜 旭隼、寺尾 潤、藤原 哲晶、辻 康之 日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶應義塾大学)、3 月 27 日(2012).</p> <p>(3) 「被覆型フェニレンビニレン誘導体の合成とその物性」 井本理香、寺尾 潤、藤原哲晶、辻康之 日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶應義塾大学)、3 月 27 日(2012).</p> <p>(4) 「被覆型架橋配位子を用いた高分子錯体の合成と物性」 正井 宏、寺尾潤、藤原哲晶、辻康之 日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶應義塾大学)、3 月 27 日(2012).</p> <p>(5) 「ポルフィリンを含む被覆型分子ワイヤの合成とその物性評価」 此島陽平、藤原哲晶、寺尾潤、辻康之 日本化学会第 92 春季年会、横浜(慶應義塾大学)、3 月 27 日(2012).</p> <p>(6) 「ナノスケールの分子配線素子の合成と分子エレクトロニクスへの応用」 寺尾潤 (特別企画公演) 日本化学会第 92 春季年会、横浜 (慶應義塾大学)、3 月 28 日(2012).</p> <p>(7) 「分子エレクトロニクス素子の合成とその物理特性」(依頼講演) 寺尾潤 単分子エレクトロニクスの現状認識と近未来実現へ向けての中核体制構築、国際高等研究所 7 月 23 日 (2011)</p> <p>(8) Development of Insulated Molecular Wires for Use in Molecular Electronics by Interconnection of Nanoelectrodes via Cross-coupling Reaction (Invited) Jun Terao NTU-JSPS Joint Symposium Recent Advances In Organic Synthesis</p>

様式19 別紙1

	<p>1-3 August, 2011, Nanyang Technological University</p> <p>(9) Permethyated Cyclodextrin Based-Insulated Molecular Wires with Porphyrins ○Hiroshi Masai, Yohei Konoshima, Tetsuaki Fujihara, Yasushi Tsuji, and Jun Terao 6th Asian Cyclodextrin Conference, Canberra, Australia (The Australian National University), Aug. 28, 2011</p> <p>(10) 「メチル化シクロデキストリン被覆型共役分子による分子配線法の開発」 本間恭平、正井 宏、寺尾 潤、藤原哲晶、辻 康之 第 28 回シクロデキストリンシンポジウム、秋田(秋田ビューホテル)、9 月 9 日(2011)</p> <p>(11) 「結合様式の異なる 2 つの被覆型共役ポルフィリンポリマーの合成とその応用」 正井 宏・此島陽平・寺尾 潤・藤原哲晶・辻 康之 第 22 回基礎有機化学討論会、筑波（つくば国際会議場）、9 月 21 日(2011)</p> <p>(12) Synthesis of Insulated Functional Molecular Wire and Its Application toward Molecular Electronics Yohei KONOSHIMA, Hiroshi MASAI, Jun TERA0, Tetsuaki FUJIHARA and Yasushi TSUJI 第 60 回高分子討論会、岡山（岡山大学津島キャンパス）、9 月 28 日(2011)</p> <p>(13) Syntheses of insulated monomers and development of molecular wiring method by their polymerizations Kyohei HOMMA, Hiroshi MASAI, Jun TERA0, Tetsuaki FUJIHARA, and Yasushi TSUJI 第 60 回高分子討論会、岡山（岡山大学津島キャンパス）、9 月 28 日(2011)</p> <p>(14) Synthesis of Molecular Wires for Use in Molecular Electronics (Invited) Jun Terao 2011 China-Japan Joint Symposium, Nanjing, China 25 October, 2011, Nanjin University</p> <p>(15) 「メチル化シクロデキストリンにより被覆された直線架橋配位子の合成と高分子錯体への応用」 正井 宏、寺尾 潤、藤原哲晶、辻 康之 第 28 回シクロデキストリンシンポジウム、秋田（秋田ビューホテル）、9 月 8 日(2011)</p> <p>(16) 「シクロデキストリンにより被覆された機能性分子ワイヤの合成とその物理的特性」 此島陽平、寺尾潤、藤原哲晶、辻康之 第 28 回シクロデキストリンシンポジウム、秋田（秋田ビューホテル）、9 月 8 日(2011)</p> <p>(17) 被覆型 π 共役モノマーを用いた機能性ポリマーの合成と分子配線法への応用」 本間恭平、正井宏、此島陽平、寺尾潤、藤原哲晶、辻康之 第 5 回有機 π 電子系シンポジウム、大阪(ホテルアウヰーナ大阪)、11 月 25 日(2011)</p> <p>一般向け 計 0 件</p>
<p>図書 計1件</p>	<p>1. “Triphenylaluminum” Jun Terao <i>e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis</i>, Fuchs, P. L. Ed.; Wiley, 2012, in press.</p>

様式19 別紙1

<p>産業財産権 出願・取得状 況 計1件</p>	<p>(取得済み) 計0件 (出願中) 計1件 平成23年10月26日、(発明者・権利者) 寺尾 潤 (京都大学)、品川留美 (株式会社 KRI)、福井俊 巳 (株式会社 KRI)、導電性被覆共役ポリマー及びその製造方法 (特願 2011-235505)、国内</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>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>・一般向けに「ナノ分子マイスターへの道」と題したナノスケール分子デバイスに関する技術対話を行った。 (実施日:平成24年3月29日 参加者数:50名) 技術説明の状況は Youtube により動画配信している。 ・本年度は所属機関のアカデミックデイを利用し、国民との技術対話を行う予定。</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

実施状況報告書(平成23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	59,000,000	0	75,000,000	0
間接経費	40,200,000	17,700,000	0	22,500,000	0
合計	174,200,000	76,700,000	0	97,500,000	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	57,790,618	0	0	57,790,618	38,189,360	19,601,258	0
間接経費	17,700,000	0	0	17,700,000	2,950,000	14,750,000	0
合計	75,490,618	0	0	75,490,618	41,139,360	34,351,258	0

3. 当該年度の執行額内訳 (単位:円)

	金額	備考
物品費	31,164,943	分取カラム・高速液体クロマトグラフ装置・試薬 等
旅費	1,605,890	学会参加旅費(オーストラリア・岡山市・つくば市)等
謝金・人件費等	0	
その他	5,418,527	実験機器修理及び部品交換 等
直接経費計	38,189,360	
間接経費計	2,950,000	
合計	41,139,360	

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
HighPowerキセノン光源	朝日分光製・ MAX-303(UV)	1	1,662,150	1,662,150	2011/4/6	京都大学
高速液体クロマトグラフ	ジーエルサイエ ンス製・ GL7400GPCシス テム(UV+RI+AS)	1	4,515,000	4,515,000	2011/5/26	京都大学
極低温反応機	テクノシグマ製・ UCリアクター U CR-150	1	813,960	813,960	2011/6/14	京都大学

絶対PL量子収率測定装置	浜松ホトニクス製・Quantaurs-QY C11347-01	1	4,987,500	4,987,500	2011/7/19	京都大学
Set Turbopump	V301	1	735,000	735,000	2011/7/6	京都大学
高速液体クロマトグラフ	島津製作所製・Prominence リサイクル分取システム	1	4,200,000	4,200,000	2011/10/27	京都大学
超小型エバポレーター	テクノシグマ製・mini-evapo MEV-50	1	934,187	934,187	2012/1/11	京都大学
紫外可視分光光度計	島津製作所製・UV-2600	1	1,451,135	1,451,135	2012/1/23	京都大学