

課題番号	GR070
------	-------

**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	全有機分子サイリスタ・ソレノイドのデザインと実証
研究機関・ 部局・職名	大阪大学・大学院工学研究科・教授
氏名	関 修平

1. 当該年度の研究目的

共役分子材料の積層構造探索・制御をベースに、「分子の積層構造・外部磁場によって、電子輸送特性を制御できる有機分子で構成された材料を探し出す」のが本研究の主目的である。平成23年度は、伝導性分子材料を対象に、「マイクロ波過渡吸収測定における位相変調検出法の確立」「外部磁場印加型マイクロ波過渡吸収測定と位相変調同時測定」の開発を進め、同時に、空洞共振器を用いた時間分解マイクロ波伝導度測定法の特色である分子の異方伝導特性の簡便な回転測定を用い、分子積層構造体内の電荷移動度の定量分析を行い、異方伝導軸の解析実験を進める。また、らせん構造を有する共役分子集合体・共役高分子の異方伝導軸に沿った外部磁場を印加してらせん構造体電荷移動度を定量し、上述の位相変調検出により、分子内伝導特性の変調の可能性の探索が当該年度の目標である。

2. 研究の実施状況

電極を使わずに材料内の電荷輸送特性を定量評価するマイクロ波過渡吸収法を用いて

- 1) 伝導性分子を積み上げた構造に対し、さまざまな方向からその電気伝導性を“触らず”に評価する手法を確立し、分子積み上げのどの方向が最も効率よく電気を流すことができるのかを可能な限り多くの分子性材料に対し検討する。
- 2) これらの分子積み上げ構造に対し、外部から静磁場を印可し、一定の軸に沿った局所的な電気の流れやすさの測定から、磁場による影響を測定できるシステムの開発を進める。
- 3) 分子積み上げ構造に対し、圧力印可による圧縮を加え、この状態で電極を用いずに伝導性を評価する手法の開発を行って、分子の積み上げ方と電気伝導性の関係について明らかにする。

上記が平成23年～24年度の主たる研究目標である。

これらの目標に対し、1)については、さまざまな分子積層構造およそ30種類、その構造中の分子積層方向およそ70軸に対し定量分析を行い、約半数のデータを学術論文として発表済みである。2)についてはすでにマグネットの設置を完了し、現在

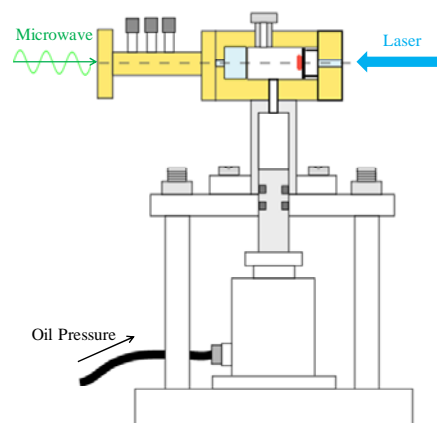


図 圧力で分子を押しつぶし、その状態で伝導特性を評価する

測定手法の確立を行っている。3)については図に示すような圧力下で非接触測定を行う圧力印可型マイクロ波伝導度測定装置の試作を完了し、現在 30 Mpa までの圧力印可が可能であることを確認した。今後、このシステムを、約 200 MPa までの圧力領域まで拡大し、高輝度光科学研究センター(SPring-8)における構造解析と合わせてその構造変化と伝導特性の相関について明らかにし、電荷輸送に最適な分子積層構造の探索へとアプローチする。

### 3. 研究発表等

雑誌論文  計28件	(掲載済み－査読有り) 計22件 S. Sato, H. Nikawa, <u>S. Seki</u> , L. Wang, G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase, and T. Akasaka, A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene La@C <sub>82</sub> and a Nickel Porphyrin with High Electron Mobility, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> , <b>51</b> , 7, 1589-1591, Feb., 2012  R. Charvet, Y. Yamamoto, T. Sasaki, J. Kim, K. Kato, M. Takata, A. Saeki, <u>S. Seki</u> , and T. Aida, Segregated and Alternately Stacked Donor/Acceptor Nanodomains in Tubular Morphology Tailored with Zinc Porphyrin-C60 Amphiphilic Dyads: Clear Geometrical Effects on Photoconduction, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>134</b> , 5, 2524-2527, Feb., 2012  Y. Hayashi, N. Obata, M. Tamaru, S. Yamaguchi, Y. Matsuo, A. Saeki, <u>S. Seki</u> , Y. Kureishi, S. Saito, S. Yamaguchi, and H. Shinokubo, Facile Synthesis of Biphenyl-Fused BODIPY and Its Property, <i>Org. Lett.</i> , <b>14</b> , 3, 866-869, Feb., 2012  J. Terao, K. Kimura, <u>S. Seki</u> , T. Fujihara, Y. Tsuji, Synthesis of an insulated molecular wire by click polymerization, <i>Chem. Commun.</i> , <b>48</b> , 10, 1577-1579, Feb., 2012  I. Hisaki, E. Kometani, H. Shigemitsu, A. Saeki, <u>S. Seki</u> , N. Tohnai, and M. Miyata, Polymorphism of Dehydrobenzo[14]annulene Possessing Two Methyl Ester Groups in Noncentrosymmetric Positions, <i>Cryst. Growth Des.</i> , <b>11</b> , 12, 5488-5497, Dec., 2011  Y. Shen, J. S. Reparaz, M. R. Wagner, A. Hoffmann, C. Thomsen, J.-O Lee, S. Heeg, B. Hatting, S. Reich, A. Saeki, <u>S. Seki</u> , K. Yoshida, S. S. Babu, H. Mohwald, and T. Nakanishi, Assembly of carbon nanotubes and alkylated fullerenes: nanocarbon hybrid towards photovoltaic applications, <i>Chem. Sci.</i> , <b>2</b> , 11, 2243-2250, Nov., 2011  T. Hatakeyama, S. Hashimoto, <u>S. Seki</u> , and M. Nakamura, Synthesis of BN-Fused Polycyclic Aromatics via Tandem Intramolecular Electrophilic Arene Borylation, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>133</b> , 46, 18614-18617, Nov., 2011  W. Zhang, W. Jin, T. Fukushima, A. Saeki, <u>S. Seki</u> , T. Aida, Supramolecular Linear Heterojunction Composed of Graphite-Like Semiconducting Nanotubular Segments, <i>Science</i> , <b>334</b> , 6054, 340-343, Oct., 2011  A. Saeki, Y. Yamamoto, Y. Koizumi, T. Fukushima, T. Aida, and <u>S. Seki</u> , Photoconductivity of Self-Assembled Hexabenzocoronene Nanotube: Insight into the Charge Carrier Mobilities on Local and Long-Range Scales, <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> , <b>2</b> , 20, 2549-2554, Oct., 2011  J. H. Choi, T. Honda, <u>S. Seki</u> , and S. Fukuzumi, Relationship between crystal packing and high electron mobility in the single crystal of thienyl-substituted methanofullerene, <i>Chem. Commun.</i> , <b>47</b> , 40, 11213-11215, Oct., 2011  X. Ding, L. Chen, Y. Honsho, X. Feng, O. Saengsawang, J. Guo, A. Saeki, <u>S. Seki</u> , S. Irle, S. Nagase, V. Parasuk, and D. Jiang, An n-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , <b>133</b> , 37, 14510-14513, Sep., 2011  S. Wan, F. G. Andara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, <u>S. Seki</u> , J. F. Stoddart, and O. M. Yaghi, Covalent Organic Frameworks with High Charge Carrier
------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

- Mobility, *Chem. Mater.*, **23**, 18, 4094-4097, Sep., 2011
- H. Hayashi, W. Nishashi, T. Umeyama, Y. Matano, S. Seki, Y. Shimizu, and H. Imahori, Segregated Donor-Acceptor Columns in Liquid Crystals That Exhibit Highly Efficient Ambipolar Charge Transport, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 28, 10736-10739, Jul., 2011
- A. Saeki, M. Tsuji, and S. Seki, Direct Evaluation of Intrinsic Optoelectronic Performance of Organic Photovoltaic Cells with Minimizing Impurity and Degradation Effects, *Advanced Energy Materials*, **1**, 4, 661-669, Jul., 2011
- J. Kumagai, K. Hirano, T. Satoh, S. Seki, and M. Miura, Effect of the Substitution Pattern of Alkyl Side Chain in a Benzodithiophene Core pi-System on Intra and Inter-Molecular Charge Carrier Mobility, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 26, 8446-8452, Jul., 2011
- H. Maeda, K. Naritani, Y. Honsho, S. Seki, Anion Modules: Building Blocks of Supramolecular Assemblies by Combination with pi-Conjugated Anion Receptors, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 23, 8896-8899, Jun., 2011
- A. Saeki, T. Fukumatsu, S. Seki, Intramolecular Charge Carrier Mobility in Fluorene-Thiophene Copolymer Films Studied by Microwave Conductivity, *Macromolecules*, **44**, 9, 3416-3424, May, 2011
- J. Terao, K. Ikai, N. Kambe, S. Seki, A. Saeki, K. Ohkoshi, T. Fujihara, Y. Tsuji, Synthesis of a head-to-tail-type cyclodextrin-based insulated molecular wire, *Chem. Commun.*, **47**, 24, 6816-6818, May, 2011
- T. Sakurai, K. Tashiro, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, A. Osuka, A. Muranaka, M. Uchiyama, J. Kim, S. Ha, K. Kato, M. Takata, T. Aida, Electron- or Hole-Transporting Nature Selected by Side-Chain-Directed pi-Stacking Geometry: Liquid Crystalline Fused Metalloporphyrin Dimers, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17, 6537-6540, May, 2011
- T. Umeyama, N. Tezuka, F. Kawashima, S. Seki, Y. Matano, Y. Nakao, T. Shishido, M. Nishi, K. Hirao, H. Lehtivuori, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, H. Imahori, Carbon Nanotube Wiring of Donor-Acceptor Nanograins by Self-Assembly and Efficient Charge Transport, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 20, 4615-4619, May, 2011
- T. Okamoto, K. Nakahara, A. Saeki, S. Seki, J. H. Oh, H. Akkerman, Z. Bao, Y. Matsuo, Aryl-Perfluoroaryl Substituted Tetracene: Induction of Face-to-Face pi-pi Stacking and Enhancement of Charge Carrier Properties, *Chem. Mater.*, **23**, 7, 1646-1649, Mar., 2011
- Y. Ie, K. Nishida, H. Tada, A. Asano, A. Saeki, S. Seki, Y. Aso, Air-Stable n-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Solution-Processable Electronegative Oligomers Containing Dicyanomethylene-Substituted Cyclopenta[b]thiophene, *Chem. Eur. J.*, **17**, 17, 4750-4758, Apr., 2011
- (掲載済み一査読無し) 計0件
- (未掲載) 計6件
- Y. Honsho, A. Saeki, and S. Seki, Effects of Molecular Structure on Intramolecular Charge Carrier Transport in Dithieno[3,2-b:2',3'-d]pyrrole-based Conjugated Copolymers, *Int. J. Spectroscopy*, in press
- S. Higashibayashi, R. Tsuruoka, Y. Soujanya, U. Purushotham, G. N. Sastry, S. Seki, T. Ishikawa, S. Toyota, H. Sakurai, Trimethylsulfanene: Enantioselective Synthesis, Substituent Effect on Bowl Structure, Inversion Energy, and Electron Conductivity, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- S. S. Babu, J. Aimi, H. Ozawa, N. Shirahata, A. Saeki, S. Seki, A. Ajayaghosh, H. Möhwald, T. Nakanishi, Solvent-Free Luminescent Organic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, DOI: 10.1002/anie.201108853
- B. Balan, C. Vijayakumar, A. Saeki, Y. Koizumi, and S. Seki, p/n Switching of Ambipolar Bithiazole-Benzothiadiazole-Based Polymers in Photovoltaic Cells, *Macromolecules*, 2012, DOI: 10.1021/ma202778p
- Y. Morisaki, S. Ueno, A. Saeki, A. Asano, S. Seki, and Y. Chujo,  $\pi$ -Electron-System-Layered Polymer:

様式19 別紙1

	<p>Through-Space Conjugation and Properties as a Single Molecular Wire, <i>Chem. Eur. J.</i>, 2012, DOI: 10.1002/chem.201103653</p> <p>C. Vijayakumar, A. Saeki, and <u>S. Seki</u>, Optoelectronic Properties of Dicyanofluorene based n-Type Polymers, <i>Chem. Asian J.</i>, 2012, DOI: 10.1002/asia.201200082</p>
<p>会議発表</p> <p>計11件</p>	<p>専門家向け 計9件</p> <p><u>Shu Seki</u>, “Polymer-based One Dimensional Nanostructure Formation by Single Particle Nanofabrication Technique”, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 神奈川, 2011.12.19～12.21, 日本MRS</p> <p>高野勝昌, 杉本雅樹, 麻野敦資, 前吉雄太, 丸井裕美, 大道正明, 佐伯昭紀, <u>関 修平</u>, 佐勝隆博, 石井保行, 神谷富裕, 大久保 猛, 江夏昌志, 西川宏之, “イオンビーム描画によるエポキシ樹脂の光学的改質と形状加工”, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 神奈川, 2011.12.19～12.21, 日本MRS</p> <p>麻野敦資, 前吉雄太, 丸井裕美, 大道正明, 佃 諭志, 杉本雅樹, 佐伯昭紀, <u>関 修平</u>, “単一粒子ナノ加工法を利用したポリスチレンのナノ構造化”, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 神奈川, 2011.12.19～12.21, 日本MRS</p> <p>M. Tsuji, A. Saeki, A. Asano, Y. Koizumi, <u>S. Seki</u>, “Evaluation of novel conjugated polymer for organic photovoltaic cell by microwave technique and device characterization”, 2011 MRS Fall Meeting &amp; Exhibit, Boston, U.S.A, 2011.11.28～12.2, MRS</p> <p>佐伯昭紀, 辻雅司, <u>関 修平</u>, “マイクロ波法(TRMC)による P3HT:PCBM 薄膜の電極レス光電気特性評価”第60回高分子討論会, 岡山, 2011.9.28～9.30, 高分子学会</p> <p><u>Shu Seki</u>, “Polymer-based OneDimensional Nanostructure Formation by Single Particle Nanofabrication Technique”, China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, China, 2011.10.6～10.10, Beijing Normal University</p> <p><u>関 修平</u>, “電荷輸送に最適な共役分子集積構造の探索”, 有機 FET 研究会, 東京, 2011.7.20, 高分子学会</p> <p><u>Shu Seki</u>, “Comprehensive Approach for Charge Carrier Mobility and Dynamics in Conjugated Macromolecules, Organic Crystals, Inorganic Nanostructures and Supramolecular Architectures”, 第28回国際フォトポリマーコンファレンス(ICPST-28), 千葉, 2011.6.21～6.23, ICPST</p> <p>前吉雄太, 丸井裕美, 麻野敦資, 佃 諭志, 佐伯昭紀, 杉本雅樹, <u>関 修平</u>, “単一粒子ナノ加工法(SPNT)による導電性高分子ナノワイヤー複合体の形成”, 第60回高分子学会年次大会, 大阪, 2011.5.25～5.27, 高分子学会</p> <p>一般向け 計2件</p> <p><u>Shu Seki</u>, “Charge Carrier Mobility in Materials Mechanisms and Methodologies”, 分子工学コロキウム講演, 京都, 2011.5.31, 京都大学</p> <p><u>関 修平</u>, “接触・非接触電荷移動度測定法による多角的評価と有機材料中の電荷輸送最適化”, 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会, 東京, 2011.11.10～11.11, 応用物理学会</p>

様式19 別紙1

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)	大阪大学・最先端・次世代研究開発支援プログラム <a href="http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next">http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next</a> 大阪大学大型教育研究プロジェクト支援室・最先端・次世代研究開発支援プログラム <a href="http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/index_jisedai.html">http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/index_jisedai.html</a>
国民との科 学・技術対話 の実施状況	平成23年10月19日 大阪:京阪電車中之島線「なにわ橋駅」地下1階コンコース アートエリア B1 において、本最先端・次世代研究開発支援プログラムの内容に関する一般向け解説を、サイエンスカフェ「プラスチックで磁石、できるでしょうか？」として行った。(参加者約40名)  <a href="http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/info/20111019report.html">http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/info/20111019report.html</a>
新聞・一般雑 誌等掲載 計0件	
その他	

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	124,000,000	77,744,000	0	46,256,000	0
間接経費	37,200,000	23,323,200	0	13,876,800	0
合計	161,200,000	101,067,200	0	60,132,800	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	77,139,622	0	0	77,139,622	75,666,027	1,473,595	0
間接経費	23,323,200	0	0	23,323,200	12,522,770	10,800,430	0
合計	100,462,822	0	0	100,462,822	88,188,797	12,274,025	0

## 3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	52,869,480	電子スピン共鳴装置、実験試薬、液体窒素等
旅費	2,637,610	構造体形成実験旅費(日本原子力研究開発機構)等
謝金・人件費等	18,799,083	特任研究員人件費、講演謝金
その他	1,359,854	TIARA利用料、廃液処理費、装置修理費等
直接経費計	75,666,027	
間接経費計	12,522,770	
合計	88,188,797	

## 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
超高真空走査型トンネル 顕微鏡用制御システム	TM-51524	1	3,255,000	3,255,000	2011/5/24	大阪大学
高精度5軸モータ駆 動試料ステージ	SM-71480	1	4,242,000	4,242,000	2011/5/24	大阪大学
リサイクル分取 HPLC	LC-9210NEXT他	1	4,696,650	4,696,650	2011/6/16	大阪大学
デジタル・フォスファ・オン ロスコフ	TDS5054	1	714,000	714,000	2011/6/14	大阪大学
半導体特性評価シ ステム	4200-SCS/F	1	3,192,840	3,192,840	2011/6/14	大阪大学
電子スピン共鳴装 置	JES-FA200 ESR 他	1	20,475,000	20,475,000	2011/7/29	大阪大学
ESR用クライオス タット	ESR900-OS	1	1,998,150	1,998,150	2011/12/22	大阪大学