

研究テーマ (和文) AB	分子エレクトロニクスを指向したワイヤ合成及びビルドアップ型デバイス作製法の開発				
研究テーマ (欧文) AZ	Synthesis of molecular wires and development of build-up type devices directed toward to Molecular electronics				
研究氏 代表 者	カナ CC	姓)テラオ	名)ジュン	研究期間 B	2013. 10~ 2014. 9
	漢字 CB	寺尾	潤	報告年度 YR	2014年
	ローマ字 CZ	Terao	Jun	研究機関名	京都大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	寺尾 潤 京都大学大学院工学研究科・准教授				

概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)

次世代の電子材料として、単分子エレクトロニクスと呼ばれるナノスケール有機電子素子への注目が高まっている。その中でもエレクトロニクスの礎となる配線材料としては、分子ワイヤと呼ばれる $\pi$ 共役系高分子が有望視されているものの、分子鎖間の強い $\pi$ - $\pi$ 相互作用による溶解性の低下や、導電性の低下が長らく問題の1つとされてきた。その解決策として我々は、環状分子である完全メチル化シクロデキストリン (PM CD) で共役鎖を被覆することにより、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用を抑制した被覆型分子ワイヤの合成に成功している。本研究では新規配線材料の開発を目指し、分子ワイヤの主鎖骨格中に d-ブロック元素を導入することで、含金属被覆型分子ワイヤの合成を行った。これらは d 電子に由来する特異な光学・電気的物性のみならず、主鎖骨格を構成する配位結合によって、炭素共役系にはない機能性素子となることが期待される。含金属分子ワイヤの合成では、炭素共役部位と金属錯体間における結合形成が鍵となる。本研究では共有結合と配位結合という2種類の結合様式により金属の導入を試みた。まず、オリゴフェニレンエチニレン骨格に2つのPM CDが連結した分子1の極性溶媒中における親水疎水相互作用により形成した自己包接錯体2に対し、ヨードベンゼン誘導体3を用いて菌頭カップリング反応を行った。これにより包接状態を固定化し、両端にエチニル基及びピリジル基を有する被覆共役モノマー4を合成した。続いてモノマー(4a, 4b)に対し、Pt(II)錯体あるいはRu(II)錯体との一次元的な錯化重合をそれぞれ行うことによって、含金属被覆型分子ワイヤ5を合成した(図1)。得られた分子ワイヤは、導入された金属錯体由来する種々の特性を発現した。すなわち、Pt(II)錯体を導入した分子ワイヤは蛍光発光特性を示し<sup>1)</sup>、Ru(II)錯体を導入した分子ワイヤは炭素共役系に匹敵する高い分子内電荷移動度を示し、配位結合に基づくポリマーとモノマーの相互変換を実現した<sup>2)</sup>。

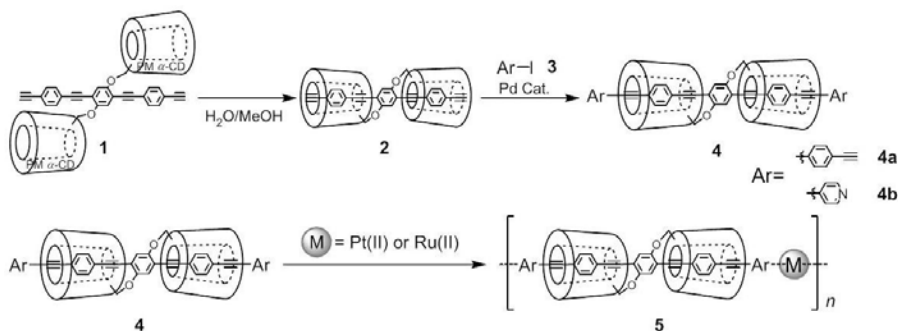


図1 含金属被覆型分子ワイヤの構造

キーワード FA	単分子エレクトロニクス	シクロデキストリン	分子ワイヤ	有機電子素子
----------	-------------	-----------	-------	--------

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA				研究課題番号 AA						
研究機関番号 AC				シート番号						

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis of Functionalized Insulated Molecular Wires by Polymerization of an Insulated $\pi$ -Conjugated Monomer							
	著者名 <sup>GA</sup>	Jun Terao et. al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	J. Am. Chem. Soc.					
	ページ <sup>GF</sup>	1742~1745	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	4	巻号 <sup>GD</sup>	136
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis and Redox Response of Insulated Molecular Wire Elongated through Iron-Terpyridine Coordination Bonds							
	著者名 <sup>GA</sup>	Jun Terao et. al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chem. Lett.					
	ページ <sup>GF</sup>	1289~1291	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	4	巻号 <sup>GD</sup>	43
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>	Synthesis of Functionalized Insulated Molecular Wires by Polymerization of an Insulated $\pi$ -Conjugated Monomer							
	著者名 <sup>GA</sup>	Jun Terao et. al.	雑誌名 <sup>GC</sup>	Chem. Commun.					
	ページ <sup>GF</sup>	658~660	発行年 <sup>GE</sup>	2	0	1	4	巻号 <sup>GD</sup>	50
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

#### 欧文概要 EZ

We successfully synthesized a well-defined insulated bridging ligand, which was a suitable building block for the metal-containing molecular wire. Molecular wires prepared by complexation of the bridging ligand with Ru(II) porphyrins showed high intramolecular charge mobility in addition to high rigidity and linearity. To our knowledge, this is the first example of a one-dimensional coordination polymer that displays this level of charge mobility. Finally, we demonstrated the monomer-to-polymer interconversion of metal-containing molecular wire. Such a transition is not feasible for conventional organic molecular wires based on covalent bonds, and this feature could be applied in efficient molecular wiring processes.

Higher-order inclusion effects were observed on the phosphorescence behavior of platinum-acetylide polymers fully covered with PM  $\alpha$ -CDs. To our knowledge, this is an unprecedented example which integrates the features of phosphorescence and rotaxane structure. Systematic syntheses of targeted-coverage polymers distinguished two cyclic insulation effects that stabilized the intermediate triplet species, which are sensitive to interactions with neighboring molecules. First, the targeted insulation for  $\pi$ -conjugated areas efficiently enhanced the phosphorescence intensity in both the solution and solid states owing to the restriction of structural fluctuations. Second, complete three-dimensional insulation generated almost identical phosphorescence emission behaviors in solid systems as in dilute solutions because of protection from all interactions. Moreover, such insulation also led to oxygen tolerance: phosphorescence was observed under an air atmosphere in the solid state. This is the first example of the unimolecular phosphorescence of a polymer material in the high-density solid state. These results, derived from the linked rotaxane structures, indicate that even triplet species can be enhanced and stabilized by appropriate molecular design, and can guide the development of solid-state molecular devices.