

I 新規な有機磁性体及び関連機能性物質類の

合成と性質

Synthesis and Properties of New Organomagnetic and
Related Functional Materials

中辻慎一・山田順一・坪 広樹
Nakatsuji, S., Yamada, J., Akutsu, H.

本研究においては、(1) 新しい有機安定ラジカル類、(2) 有機安定ラジカルを用いた電荷移動錯体 (3) 有機安定ラジカルを用いた金属錯体、等を合成開発し、それらの構造と物性・機能性との関係を解明することを目的として研究を進めている。

近年特に、複合した機能を有する有機磁性体の開発研究を中心に研究を行い、本年度はニトロキシドラジカル置換 p-ベンゾキノン誘導体や、有機色素ラジカル塩、ジスルフィド結合をもつラジカル化合物などを合成して、それらの構造と磁性や光特性、2次電池特性、太陽電池特性などの検討を行った。

II 新規有機分子性金属・超伝導体・磁性伝導体の
研究と開発Study and development of new organic metals, superconductors, and magnetic
conductors

山田順一・坪弘樹・中辻慎一
Yamada, J., Akutsu, H., Nakatsuji, S.

当研究室で開発に成功した有機分子性金属・有機超伝導体・有機磁性伝導体（磁性的秩序と電気伝導性が相互作用する物質）の構造と物性の関係を解明するための研究と、新しい機能性物質の開発を目指した研究を行った。主な研究項目を以下に示す。

- (1) 金属相からの電子相関制御を目指した化学修飾法の開発
- (2) 圧力誘起超伝導体 β -(BDA-TTP)₂I₃の1/4充填バンド構造(電荷秩序状態)および1/2充填バンド構造(Mott絶縁体状態)からの超伝導発現に関する研究
- (3) β -(BDA-TTP)₂I₃と超伝導体を含む β -(BDA-TTP)₂MF₆ (M = P, As, Sb, Ta)の第一原理バンド計算と有効モデルの構築
- (4) 磁性伝導体 κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄における π -d相互作用の解明
- (5) 一軸圧下で α -[(S,S)-DMDH-TTP]₂AuI₂が示す温度依存性のない電気抵抗に関する研究
- (6) ジメチル基を有する新しいキラルドナー分子を用いた分子性導体の研究

- (7) エチレンジオキシ基を有する新しいドナーを用いた分子性導体の研究
- (8) ヨウ素化された TTF-DT 縮環系ドナーの FeCl₄ 塩における構造変化と物性に関する研究

Ⅲ TMTSF 系および BEDT-TTF 系有機超伝導体の研究

Study of organic superconductors based on TMTSF and BEDT-TTF

山田順一
Yamada, J.

有機分子性導体には、異方性が大きく超伝導転移などの様々な相転移を示し、光・圧力・電場・磁場などの外場に応答して様々な物性・構造変化を示す特徴がある。有機分子性導体の研究成果は、基礎学問的には超伝導機構や強相関電子系などの固体物理学の研究課題に新しい観点を与え、応用面では電子機能素子・電子機能材料のフロンティアを開拓するための礎となることが期待されている。有機分子性導体の基礎的物性を総合的に解明するために、結晶構造が解明されている TMTSF 系および BEDT-TTF 系有機超伝導体の伝導機構、ならびに結晶構造と電子物性の関係を明らかにした。

Ⅳ 多機能性有機伝導体の開発と物性

Preparation and physical properties of Multifunctional Organic Conductors

坪 広樹・山田順一・中辻慎一
Akutsu, H., Yamada, J., Nakatsuji, S.

局在電子と伝導電子が共存する系が注目されている。私達は、有機伝導体に磁性パートとして有機ラジカルやフェロセンを導入した新しい有機磁性伝導体を開発している。また、酸化物超伝導体と同様に有機伝導体にホールや電子をドーブしようという試みとして、私達は強いドナーやアクセプター性を有するアニオンを対イオンとして用いることによりホールまたは電子ドーブ型有機伝導体の開発を行っている。さらに、英国との共同研究として、Nottingham Trent University の Lee Martin 講師、Surrey University の Scott S. Turner 講師、University College London の Peter Day 教授や Durham University の Judith A. K. Howard 教授グループらとの共同研究により、新しい有機伝導体の開発や構造、物性の解明を行っている。

発表論文 List of Publications

- I-1 H. Suzuki, H. Akutsu, J. Yamada and S. Nakatsuji: Single-Component Charge-Transfer Crystals Based on Spin-Carrying TCNQ (7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane) Derivatives, *Crystals*, **2**, 662-668 (2012).

- I-2 S. Nakatsuji: Recent Progress in the Chemistry of Organic Functional Radicals, *Environ. Eng. Manag. J.*, **11**, 1889-1893 (2012).
- I-3 S. Nakatsuji, K. Aoki, A. Kojoh, H. Akutsu, J. Yamada, M. Karakawa (Osaka University), Y. Aso (Osaka University): Self-Assembling Aryl-Naphthalendiimide Derivatives with Nitroxide Radical, *Asian J. Org. Chem.*, **2**, 164-168 (2013).
- I-4 S. Nakatsuji: Functional Radical Compounds with LC and FET Properties, Special Seminar at Centre for Soft Matter Research (Bangalore, 2012).
- I-5 S. Nakatsuji: Functional Radical Compounds with Photo-Responsive and FET Properties, Special Seminar at National Institute for Interdisciplinary Science and Technology (Trivandrum, 2012).
- I-6 S. Nakatsuji: Recent Progress in the Chemistry of Organic Functional Radicals, International Conference for Centenary of Education in Chemical Engineering (Iasi, 2012).
- I-7 S. Nakatsuji: Recent Development of Functional Radical Compounds with Multi-Properties, Special Seminar at CNRS; Ecole Nationale Supérieure de Physique et Chimie de Strasbourg (Strasbourg, 2012).
- I-8 居城 歩・鈴木秀人・坪 広樹・山田順一・中辻慎一：新奇的なニトロキシド置換アクセプター類の構造と性質、第 23 回基礎有機化学討論会（京都, 2012）
- I-9 鈴木秀人・坪 広樹・山田順一・中辻慎一：AZADO (2-アザアダマンタン N-オキシル) と TCNQF₄ あるいはチオ尿素との反応生成物の構造と性質、第 23 回基礎有機化学討論会（京都, 2012）
- I-10 藤原和也・坪 広樹・山田順一・佐藤正春（村田製作所）・中辻慎一：種類の異なるニトロキシドグループを有するフェロセン誘導体の構造と性質、第 23 回基礎有機化学討論会（京都, 2012）
- I-11 居城 歩・坪 広樹・山田順一・中辻慎一：安定ラジカル置換 DDQ 誘導体の構造と性質、兵庫県立大学大学院物質理学研究科「フロンティア機能物質創製センター」シンポジウム（姫路, 2012）
- II-1 J. Yamada, H. Akutsu: Chemical Modifications to BDH-TTP [2,5-bis(1,3-dithiolan-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene]: Control of Electron Correlation, *Crystals*, **2**, 812-844 (2012).
- II-2 Md. Nuruzzaman (阪市大院理), K. Yokogawa (阪市大院理), H. Yoshino (阪市大院理), H. Yoshimoto (首都大院理工), K. Kikuchi (首都大院理工), T. Kaihatsu, J. Yamada, K. Murata (阪市大院理): Uniaxial-Strain-Orientation Dependence of the Competition between Mott and Charge Ordered Phases and their Corresponding Superconductivity of β -(BDA-TTP)₂I₃, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81**, 124703-1-7 (2012).
- II-3 H. Aizawa (神奈川大工), K. Kuroki (電通大先進理工), S. Yasuzuka (広島工大工), J. Yamada: Model construction and superconductivity analysis of organic conductors β -(BDA-TTP)₂MF₆ (M = P, As, Sb and Ta) based on first principles band calculation, *New. J. Phys.*, **14**, 113045 (16pp) (2012).
- II-4 K. Sugii (筑波大院数理), K. Takai (東工大院理工), S. Tsuchiya (物材機構), S. Uji (物材機

- 構), T. Terashima (物材機構), A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, T. Enoki (東工大院理工), D. Graf (フロリダ州立大), J. S. Brooks (フロリダ州立大): MAGNETIC PROPERTIES AND FERMI SURFACE OF κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012)*, Atlanta, USA, July 8-13 (2012).
- II-5 H. Aizawa (神奈川大工), K. Kuroki (電通大先進理工), J. Yamada: Model construction and pairing symmetry analysis of β -(BDA-TTP)₂MF₆ (M=P, As, Sb, Ta) based on first principles band calculation, *Materials & Mechanisms of Superconductivity (M2S)*, Washington, DC, USA, July 29–August 3 (2012).
- II-6 J. Yamada: Control of Superconducting Transition Temperature in the Pressure-Induced Organic Superconductor β -(BDA-TTP)₂I₃ (Invited Presentation), *17th Malaysian Chemical Congress (17MCC)*, Kuala Lumpur, Malaysia, October 15-17 (2012).
- II-7 J. Yamada, H. Yoshimoto (首都大院理工), T. Kodama (首都大院理工), W. Fujita (首都大院理工), K. Kikuchi (首都大院理工): Variations of T_c and P_c in β -(BDA-TTP)₂I₃ Depending on the Orientation of Uniaxial Strain, *International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012)*, Miyazaki, Japan, December 1–4 (2012).
- II-8 H. Aizawa (神奈川大工), K. Kuroki (神奈川大工), J. Yamada: Anion dependence of the band structure of β -(BDA-TTP)₂X: Comparison between X=I₃ and MF₆ (M=Sb,As,etc.), *International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012)*, Miyazaki, Japan, December 1–4 (2012).
- II-9 L. Martin (ノッティンガムトレント大), J. Wallis (ノッティンガムトレント大), S-i. Nakatsuji, J-i. Yamada, H. Akutsu.: Chiral Conductors from Chiral Donors, Anions, and Solvents”, *International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012)*, Miyazaki, Japan, December 1–4 (2012).
- II-10 吉本治男 (首都大院理工)・菊地耕一 (首都大院理工)・山田順一・藤田 渉 (首都大院理工)・兒玉 健 (首都大院理工) : β -(BDA-TTP)₂I₃ での超伝導転移温度および圧力の一軸ひずみ方向依存性, 第6回分子科学討論会, 本郷, 9月18-21日(2012).
- II-11 太田真輝・坪 広樹・中辻慎一・山田順一: 新しいキラルドナーを用いた分子性導体の構造と物性、第6回分子科学討論会、本郷、9月18-21日(2012).
- II-12 光永淳哉・小松寛幸・坪 広樹・中辻慎一・山田順一: エチレンジオキシ基を有する新しいドナーを用いた分子性導体の構造と物性、第6回分子科学討論会、本郷、9月18-21日(2012).
- II-13 M. Nuruzzaman (阪市大院理), K. Yokogawa (阪市大院理), H. Yoshino (阪市大院理), K. Kikuchi (首都大院理工), J. Yamada, K. Murata (阪市大院理): Mott/Charge Order and Superconductivity in β -(BDA-TTP)₂I₃ by Uniaxial Strain, 日本物理学会2012年秋季大会, 横浜市, 9月18-21日(2012).
- II-14 横川敬一 (阪市大院理)・高岡亮 (阪市大院理)・吉野治一 (阪市大院理)・下野智史・市川俊・山田順一・村田恵三 (阪市大院理) : α -[(S,S)-DMDH-TTP]₂AuI₂ の一軸ひずみ下の温度依存性のない電気抵抗、第53回高圧討論会、豊中市、11月7-9日(2012).
- II-15 山田順一・改發敬之・坪 広樹・中辻慎一・磯野貴之 (首都大院理工)・小島正幸 (首都大院理工)・吉本治男 (首都大院理工)・兒玉 健 (首都大院理工)・藤田 渉 (首都大院理工)・

- 菊地耕一(首都大院理工)・Md. Nuruzzaman(阪市大院理)・横川敬一(阪市大院理)・吉野治一(阪市大院理)・村田恵三(阪市大院理) : β -(BDA-TTP)₂I₃における超伝導転移温度と臨界圧力の一軸圧方向依存性、第 21 回有機結晶シンポジウム、横浜、11 月 8-10 日(2012).
- II-16 太田真輝・坪 広樹・中辻慎一・山田順一 : 新しいキラルドナーを用いた分子性導体の構造と物性、「フロンティア機能物質創製センター」シンポジウム *New Materials Science from Hyogo*, 12 月 22 日(2012).
- II-17 光永淳哉・小松寛幸・坪 広樹・中辻慎一・山田順一 : エチレンジオキシ基を有する新しいドナーを用いた分子性導体の構造と物性、「フロンティア機能物質創製センター」シンポジウム *New Materials Science from Hyogo*, 12 月 22 日(2012).
- II-18 山田順一 : β -(BDA-TTP)₂I₃における超伝導転移温度と臨界圧力の一軸圧方向依存性、第一回東北大学卓越大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線—金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して—」、仙台、2 月 4-6 日(2013).
- II-19 山田順一・坪広樹 : 新しい有機強相関電子系の設計と合成、新学術領域研究「新分子物質科学」第 7 回領域会議、本郷、3 月 1-3 日(2013).
- II-20 磯 大介(首都大院理工)・藤田 渉(首都大院理工)・兒玉 健(首都大院理工)・山田順一・菊地耕一(首都大院理工) : (DH)₃FeCl₄の低温下 X 線構造解析、日本化学会第 93 春季年会、草津市、3 月 22-25 日(2013).
- II-21 太田真輝・坪 広樹・中辻慎一・山田順一 : (S,S)-DMDT-MOT と (S,S)-EODM-TTP の合成と性質」、日本化学会第 93 春季年会、草津市、3 月 22-25 日(2013).
- II-22 光永淳哉、坪広樹、中辻慎一、山田順一 : *meso*-DMDO-MOT と DO-MOT を用いた分子性導体の構造と物性」、日本化学会第 93 春季年会、草津市、3 月 22-25 日(2013).
- III-1 K. Nishiyama, T. Mito, Y. Kujirai, T. Koyama, K. Ueda, T. Kohara, K. Takeuchi, H. Akutsu, J. Yamada, A. Kornilov (レベデフ物理研究所), V. M. Pudalov (レベデフ物理研究所), J. S. Qualls (ソノマ州立大), “⁷⁷Se-NMR study of quasi-one dimensional organic conductor (TMTSF)₂X”, *J. Phys.: Conference Series*, 344, 012026-1-5 (2012).
- III-2 S. Tsuchiya(物材機構), J. Yamada, S. Tanda(北大院工), K. Ichimura(北大院工), T. Terashima(物材機構), N. Kurita(物材機構), K. Kodama(物材機構), S. Uji(物材機構), “Fluctuating superconductivity in the strongly correlated two-dimensional organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ in an in-plane magnetic field”, *Phys. Rev. B*, 85, 220506(R)-1-4 (2012).
- III-3 S. Yasuzuka(広島工大工), S. Uji(物材機構), T. Terashima(物材機構), H. Akutsu, J. Yamada: In-plane anisotropy of the vortex dynamics in the layered organic superconductor κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012)*, Atlanta, USA, July 8-13 (2012).
- III-4 S. Tsuchiya(物材機構), J. Yamada, T. Terashima(物材機構), N. Kurita(物材機構), K. Kodama(物材機構), K. Sugii(筑波大院数理), D. Graf(フロリダ州立大), J. S. Brooks(フロリダ州立大), S. Uji(物材機構) : HIGH-MAGNETIC-FIELD PHASE DIAGRAM OF AN ORGANIC SUPERCONDUCTOR κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂, *International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM 2012)*, Atlanta, USA, July 8-13 (2012).
- III-5 S. Yasuzuka(広島工大工), S. Uji(物材機構), T. Terashima(物材機構), H. Akutsu, J.

- Yamada: Fourfold symmetry in flux flow resistivity and normal state magnetoresistance in the *d*-wave superconductor κ -(ET)₂Cu(NCS)₂, *International Symposium on Materials Science Opened by Molecular Degrees of Freedom (MDF2012)*, Miyazaki, Japan, December 1–4 (2012).
- IV-1 A. C. Brooks (Nottingham Trent Univ.), L. Martin (Nottingham Trent Univ.), P. Day (Univ. College London), E. B. Lopes (IST/ITN, Portugal), M. Almeida (IST/ITN, Portugal), K. Kikuchi (Tokyo Metro. Univ.), W. Fujita (Tokyo Metro. Univ.), K. Sasamori (Tokyo Metro. Univ.), H. Aktusu and J. D. Wallis (Nottingham Trent Univ.), Hydrogen bonded anion ribbons, networks and clusters and sulfur–anion interactions in novel radical cation salts of BEDT-TTF with sulfamate, pentaborate and bromide, *Dalton Trans.*, **42**, 6645-6654 (2013).
- IV-2 N. Kanbayashi, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, and S. S. Turner (Surrey Univ.), A new ferrocene-containing charge-transfer salt, (TTF)₂[Fe(C₅H₄-CH(CH₃)NHCOCH₂-SO₃)₂], *Inorg. Chem. Commun.*, **21**, 122-124 (2012).
- IV-3 坪 広樹・山田順一・中辻慎一：純有機磁性金属 κ - β'' -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃) の単結晶 ESR 測定による二次元スピン拡散の観測、第 6 回分子科学討論会(東京、2012)
- IV-4 瀧川雄輝(兵庫県立大院物質理)・坪 広樹・山田順一・中辻慎一：アニオニックドナー *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-phenylenediamine およびアクセプター *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-benzoquinonediimine (X,Y = CH₃, CH₃; CH₃, Cl; Cl, Cl) とその電荷移動塩の構造と物性、第 6 回分子科学討論会(東京、2012)
- IV-5 大迫貴尋(兵庫県立大院物質理)・坪 広樹：スルホ基(-SO₃⁻)を用いた機能性有機アニオンの開発 ～対カチオンの選択により、水にも有機溶媒にも溶けます～、第 5 回兵庫県立大学シンポジウム(姫路、2012)
- IV-6 坪 広樹・山田順一・中辻慎一：有機アニオンの異方性が生み出す新しい磁性有機伝導体、兵庫県立大学大学院物質理学研究科「フロンティア機能物質創製センター」シンポジウム(姫路、2012)
- IV-7 瀧川雄輝(兵庫県立大院物質理)・坪 広樹・山田順一・中辻慎一：アニオニックドナー *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-phenylenediamine およびアクセプター *N,N'*-Disulfo-2,5-X,Y-1,4-benzoquinonediimine (X,Y = CH₃, CH₃; CH₃, Cl; Cl, Cl) とその電荷移動塩の構造と物性、兵庫県立大学大学院物質理学研究科「フロンティア機能物質創製センター」シンポジウム(姫路、2012)
- IV-8 大迫貴尋(兵庫県立大院物質理)・坪 広樹・山田順一・中辻慎一：TTF 及び TCNQ のスルホ誘導体アニオンとその電荷移動塩の構造と物性、兵庫県立大学大学院物質理学研究科「フロンティア機能物質創製センター」シンポジウム(姫路、2012)
- IV-9 石原慧太(兵庫県立大院物質理)・坪 広樹・山田順一・中辻慎一：新しい安定有機ラジカル誘導体アニオン PO-CONH-(*m*-, *p*-)C₆H₄SO₃⁻ およびその電荷移動塩の構造と物性 (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrroline-1-oxyl free radical)、兵庫県立大学大学院物質理学研究科「フロンティア機能物質創製センター」シンポジウム(姫路、2012)
- IV-10 坪 広樹・大西亮・山田順一・中辻慎一：フェロセンスルホネートおよびその ET 塩の構造と物性、日本化学会第 93 春季年会(草津、2013)
- IV-11 大迫貴尋(兵庫県立大院物質理)・坪 広樹・大西 亮・山田順一・中辻慎一：TTF 及び

TCNQ のスルホ誘導体アニオンおよびその電荷移動塩の構造と物性、日本化学会第 93 春季年会（草津、2013）

- IV-12 石原慧太（兵庫県立大院物質理）・坏 広樹・大西 亮・山田順一・中辻慎一：新規有機磁性アニオン $\text{PO-CONH-(}m\text{-,}p\text{-)C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ およびその電荷移動塩の構造と物性、日本化学会第 93 春季年会（草津、2013）

大学院物質理学研究科

博士前期課程

居城 歩：機能性を有する有機ラジカル色素類の合成と性質

瀧川雄輝：ドナー性やアクセプター性を有するアニオンを用いた電荷移動塩の構造と物性

大迫貴尋：新しい純有機磁性アニオンとその電荷移動塩の開発

太田真輝：新しいキラルドナーを用いた分子性導体の構造と物性

光永淳哉：エチレンジオキシ基を有するドナーを用いた分子性導体の構造と物性

科学研究費補助金等

- 1 科学研究費補助金（平成 20～24 年度）新学術領域研究「新分子物質科学」

課題番号：2011007

研究課題 新しい電子相を目指した分子間相互作用の制御

計画研究代表者 森初果（東京大学物性研究所）

計画研究分担者 山田順一

- 2 兵庫県立大学特別教育研究助成金（平成 24 年度）若手研究者の研究支援

研究課題 強い電子受容性を有するアニオンを構成成分とする分子性導体の開発

研究代表者 坏 広樹