

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・坏広樹
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っており、本年度は有機色素ラジカル塩、ピオロゲンラジカル塩、ビス及びトリスニトロキシドラジカル化合物などを合成し、それらの構造を明らかにして、磁性や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・坏弘樹・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) 常磁性金属 κ -(BDH-TTP)₆[M^{III}(C₅O₅)₃]·CH₂Cl₂の構造と物性に関する研究
- (2) 圧力誘起超伝導体 β -(BDA-TTP)₂FeCl₄における電荷秩序状態の解明
- (3) 反強磁性金属 κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄における π -d相互作用の解明
- (4) 反強磁性金属 κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄における π -d相互作用の解明
- (5) 圧力誘起超伝導体 β -(BDA-TTP)₂FeCl₄における電気物性の一軸圧方向依存性の解明

- (6) ジチアン環を有する新しいドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (7) ジメチル基を有するキラルドナーを用いた分子性導体に関する研究
- (8) 一次元ロジウム-ジオキソレン錯体の導電性に及ぼす圧力効果の解明
- (9) 新しいキラル DHTTF ドナーを用いた分子性導体に関する研究

III BEDT-TTF 系有機超伝導体の研究

Study of Organic Superconductors Based on 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 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

坏広樹・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。この中から、分極アニオン層を有する塩が見つかり、層間電荷分離を起こしていた。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ピング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ピング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、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 S. Nakatsuji, K. Fujiwara, H. Akutsu, J. Yamada, M. Satoh (Murata Manufacturing Co.): Structures and properties of ferrocene derivatives with different kinds of nitroxide radical, *New J. Chem.*, **37**, 2468-2472 (2013).
- I-2 H. Suzuki, Y. Kawahara, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji: Structures of the reaction products of AZADO radical with TCNQF₄ or thiourea, *Beilstein J. Org. Chem.*, **9**, 1487-1491 (2013).
- I-3 S. Nakatsuji: Recent Development of Functional Nitroxide Radicals Toward Molecular Spin Devices, *The 7th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices*, Awaji Island, Japan, November 17-20 (2013).
- I-4 K. Fujikura, H. Akutsu, J. Yamada, M. Satoh (Murata Manufacturing Co.), S. Nakatsuji: Structures and Properties of Organic Radical Compounds Containing a Disulfide Bond, *The 7th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices*, Awaji Island, Japan, November 17-20 (2013).
- I-5 Y. Kawahara, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji: Structures and Properties of New Organic Dye Salts with a Radical Unit, *The 7th Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices*, Awaji Island, Japan, November 17-20 (2013).
- I-6 中辻慎一: 優れもののラジカル: 一人三役の機能を果たすニトロキシドラジカル, *化学*, **68**, 76-77 (2013).
- I-7 中辻慎一: 複合レドックスユニットを持つ有機ラジカル電池の開発, リチウムに依存しない革新型二次電池, NTS 出版, pp.145-154 (2013).
- I-8 中辻慎一: 色素の電気的性質と磁氣的性質, *機能性色素の科学*, 中澄博行編, 化学同人, 第5章, pp. 85-96 (2013).
- I-9 中辻慎一: ジフェニルおよびトリフェニルメタン系色素, *機能性色素の科学*, 中澄博行編, 化学同人, 第13章, pp. 185-200 (2013).
- I-10 中辻慎一: 機能性有機化合物の世界, 高松一高出張講義, 高松(2013).
- I-11 川原勇汰・坏広樹・山田順一・中辻慎一: 新規な有機色素ラジカル塩類の構造と機能性, 第7回分子科学討論会, 京都, 9月24-27日(2013).
- I-12 藤倉昂紀・坏広樹・山田順一・佐藤正春(村田製作所)・中辻慎一: ジスルフィド結合を有する有機ラジカル化合物類の構造と機能性, 第7回分子科学討論会, 京都, 9月24-27日(2013).
- I-13 中辻慎一: 有機物で電池をつくる, 市民講座「科学っておもしろい!」, 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」主催, 姫路, 12月7日(2013).
- I-14 藤倉昂紀・稲垣翔太: ジスルフィド結合を有する有機ラジカル化合物類の構造と機能性, 市民講座「科学っておもしろい!」, 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」主催, 姫路, 12月7日(2013).

- I-15 川原勇汰：新規な有機色素ラジカル塩類の構造と機能性，市民講座「科学っておもしろい!」，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」主催，姫路，12月7日(2013).
- I-16 藤倉昂紀・稲垣翔太・今井祐輝・坏広樹・山田順一・中辻慎一：数種のジおよびトリラジカル化合物の構造と性質，日本化学会第94春季年会，名古屋，3月27-30日(2014).
- I-17 川原勇汰・佐藤亮太・坏広樹・山田順一・中辻慎一：数種のAZADO金属錯体の構造と性質，日本化学会第94春季年会，名古屋，3月27-30日(2014).
- II-1 L. Pilia(カリアリ大)，E. Sessini(カリアリ大)，F. Artizzu(カリアリ大)，M. Yamashita(東北大院理)，A. Serpe(カリアリ大)，K. Kubo(東北大院理)，H. Ito(名大院工)，H. Tanaka(名大院工)，S. Kuroda(名大院工)，J. Yamada, P. Deplano(カリアリ大)，C. J. Gómez-García(パレンシア大)，M. L. Mercuri(カリアリ大)：New BDH-TTP/[M^{III}(C₅O₅)₃]³⁻ (M = Fe, Ga) Isostructural Molecular Metals, *Inorg. Chem.*, **52**, 423-430 (2013).
- II-2 K. Sasamori(首都大院理工)，K. Takahashi(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)，J. Yamada: Structural Variations in β -(BDA-TTP)₂FeCl₄ at Low Temperature and under Pressure: Charge-Ordered State with a Two-Fold Crystal Structure, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 054705-1-6 (2013).
- II-3 K. Sugii(筑波大院数理)，K. Takai(東工大院理工)，S. Uji(物材機構)，T. Terashima(物材機構)，H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, T. Mori(東工大院理工)，T. Enoki(東工大院理工)：Crystal Structure and Physical Properties of π -d System κ -(BDH-TTP)₂FeBr₄, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 054706-1-10 (2013).
- II-4 K. Sugii(筑波大院数理)，K. Takai(東工大院理工)，S. Uji(物材機構)，T. Terashima(物材機構)，H. Akutsu, A. Wada, S. Ichikawa, J. Yamada, T. Enoki(東工大院理工)：Magnetic and Transport Properties in π -d System κ -(BDH-TTP)₂FeCl₄, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 124709-1-8 (2013).
- II-5 薄井研二(首都大院理工)・藤田渉(首都大院理工)・兒玉健(首都大院理工)・菊地耕一(首都大院理工)・山田順一：(BDA-TTP)₂FeCl₄での電気物性の一軸圧方向依存性，第7回分子科学討論会，京都，9月24-27日(2013).
- II-6 八軒佑斗・坏広樹・中辻慎一・山田順一：ジチアン環を有するTTF-DT縮環型ドナーとTTFドナーの合成と性質，第7回分子科学討論会，京都，9月24-27日(2013).
- II-7 太田真輝・坏広樹・中辻慎一・山田順一：(S,S)-DMDT-MOTと(S,S)-EODM-TTPを用いた分子性導体の構造と物性，第7回分子科学討論会，京都，9月24-27日(2013).
- II-8 小松裕貴・橋本将大・満身稔・鳥海幸四郎・坏広樹・山田順一・中辻慎一・東信晃(阪大院理)・宮崎裕司(阪大院理)：一次元ロジウム-ジオキソレン錯体の構造相転移と導電性，磁性，平成25年度日本結晶学会年会及び総会，熊本，10月12-13日(2013).
- II-9 小松裕貴・橋本将大・満身稔・鳥海幸四郎・坏広樹・山田順一・中辻慎一・東信晃(阪大院理)，宮崎裕司(阪大院理)：一次元ロジウム-ジオキソレン錯体の結晶構造、導電性、磁性，錯体化学会第63回討論会，沖縄県西原町，11月2-4日(2013).
- II-10 太田真輝・坏広樹・中辻慎一・山田順一：キラルドナー分子を用いた有機伝導体の伝導性制御，市民講座「科学っておもしろい!」，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」主催，姫路，12月7日(2013).
- II-11 石川達也・坏広樹・中辻慎一・山田順一： π 電子縮小型キラルドナー分子を用いた有機伝導体の合成，市民講座「科学っておもしろい!」，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」主催，姫路，12月7日(2013).
- II-12 八軒佑斗・坏広樹・中辻慎一・山田順一：ジチアン環を有するドナー分子を用いた有機伝導体の合成，市民講座「科学っておもしろい!」，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」主催，姫路，12月7日(2013).
- II-13 八軒佑斗・坏広樹・中辻慎一・山田順一：ジチアン環を有する TTF-DT 縮環型ドナーと TTF ドナーを用いた分子性導体の構造と物性，日本化学会第 94 春季年会，名古屋，3月27-30日(2014).
- II-14 石川達也・坏広樹・中辻慎一・山田順一：新しい DHTTF ドナーを用いた分子性導体の構造と物性，日本化学会第 94 春季年会，名古屋，3月27-30日(2014).
- II-15 磯野貴之(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・菊地耕一(首都大院理工)・山田順一・宇治進也(物材機構)：低温磁気トルクから見た圧力超伝導体 β -(BDA-TTP)₂X系における特異な磁気秩序，日本物理学会第 69 回年次大会，平塚市，3月27-30日(2014).
- III-1 S. Tsuchiya(物材機構)，J. Yamada，T. Terashima(物材機構)，N. Kurita(東工大院理工)，K. Kodama(物材機構)，K. Sugii(筑波大院数理)，S. Uji(物材機構)：Fluctuating Superconductivity in the Strongly Correlated Organic Superconductor κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 064711-1-5 (2013).
- III-2 S. Yasuzuka(広島工大工)，K. Saito(筑波大院数理)，S. Uji(物材機構)，M. Kimata(物材機構)，H. Satsukawa(物材機構)，T. Terashima(物材機構)，J. Yamada: Anisotropic Josephson-Vortex Dynamics in Layered Organic Superconductor with *d*-Wave Pairing Symmetry, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 064716-1-6 (2013).
- IV-1 H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner (Surrey 大), Structures and properties of a BEDT-TTF-based organic charge transfer salt and the zwitterion of ferrocenesulfonate, *Dalton Trans.*, **42**, 16351-16354 (2013).
- IV-2 H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner (Surrey 大), One-Dimensional Anionic Metal-Organic Chain Generated from (Tetraphenylphosphonium)₂benzoquinone-diiminedisulfonate and CuI, *X-ray Struct. Anal. Online*, **29**(10), 41-42 (2013).
- IV-3 I. Awgheda (Nottingham Trent 大), S. J. Krivickas (Nottingham Trent 大), S. Yang (Nottingham Trent 大), L. Martin (Nottingham Trent 大), M. A. Guziak (Nottingham Trent 大), A. C. Brooks (Nottingham Trent 大), F. Pelletier (Nottingham Trent 大), M. L. Kerneau (Nottingham Trent 大), P. Day (University College London), P. N. Horton (Southampton 大), H. Akutsu, J. D. Wallis (Nottingham Trent 大), Synthesis of new chiral organosulfur donors with hydrogen bonding functionality and their first charge transfer salts, *Tetrahedron*, **69**(41), 8738–8750 (2013).
- IV-4 橋本龍一郎・坏広樹・山田順一・中辻慎一：フェロセン誘導体アニオン C₅H₅FeC₅H₄-CH(CH₃)NHCOCH₂SO₃⁻の作成とそれを対アニオンとする TTF 錯体の構造と物性，第 7 回分子科学討論会，京都，9月24-27日(2013).
- IV-5 瀧川雄輝・坏広樹・山田順一・中辻慎一：2,5-dimethyl-1,4-phenylenedisulfacetamide とその quinonediimine 誘導体ジアニオンおよびこれらのジアニオンを対

- イオンとする電荷移動塩の開発，第7回分子科学討論会，京都，9月24-27日(2013).
- IV-6 石原慧太:安定有機ラジカルを有する新しい有機磁性伝導体の構造と物性，市民講座「科学っておもしろい!」，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」主催，姫路，12月7日(2013).
- IV-7 大迫貴尋: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，市民講座「科学っておもしろい!」，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」主催，姫路，12月7日(2013).
- IV-8 橋本龍一郎・田口晃治:フェロセン誘導体アニオン $C_5H_5FeC_5H_4-CH(CH_3)NHCOCH_2SO_3^-$ の作成とそれを対アニオンとする TTF 錯体の構造と物性，市民講座「科学っておもしろい!」，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」主催，姫路，12月7日(2013).
- IV-9 満身稔・坏広樹:単結晶 X 線結晶構造解析，市民講座「科学っておもしろい!」，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」主催，姫路，12月7日(2013).
- IV-10 坏広樹・小林憲二・山田順一・中辻慎一:新規有機ラジカル誘導体アニオンとそれを対イオンとする電荷移動塩の開発，日本化学会第94春季年会，名古屋，3月27-30日(2014).
- IV-11 橋本龍一郎・坏広樹・山田順一・中辻慎一:オクタメチルフェロセンジスルホネートの作成とそれを対イオンとする電荷移動塩の構造と物性，日本化学会第94春季年会，名古屋，3月27-30日(2014).
- IV-12 飯田頼嗣(物材機構)・杉井かおり(筑波大院数理)・磯野貴之(物材機構)・菊川直樹(物材機構)・津田俊輔(物材機構)・寺嶋太一(物材機構)・坏広樹・山田順一・中辻慎一・Peter Day (University College London)・宇治進也(物材機構):
 $\textcircled{R}-(BEDT-TTF)_4[(H_2O)X(C_2O_4)_3]Y$, X=Ga, Y=Nitrobenzene における異方的超伝導，日本物理学会第69回年次大会，平塚市，3月27-30日(2014).

大学院物質理学研究科

博士前期課程

- 大迫 貴尋:機能性有機アニオンの開発とその電荷移動塩の作製
- 太田 真輝:新しいキラルなドナーを用いた分子性導体の構造と物性
- 光永 淳哉:エチレンジオキソ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
- 石原 慧太:安定有機ラジカルを有する新しい有機磁性伝導体の構造と物性
- 石川 達也:新しいジヒドロ TTF ドナーを用いた分子性導体の構造と物性
- 川原 勇汰:新規な有機色素ラジカル塩類の合成と性質
- 橋本 龍一郎:フェロセン誘導体アニオンの開発とそれを対アニオンとする有機伝導体の構造と物性
- 八軒 佑斗:ジチオラン環を有するドナーを用いた分子性導体の構造と物性
- 藤倉 昂紀:ジスルフィド結合を有する有機ラジカル化合物類の合成と性質

科学研究費補助金等

1 日産化学工業(株)研究助成 (平成 25 年度)

研究課題 機能性有機ラジカル化合物に関する研究

研究代表者 中辻 慎一

2 ひょうご科学技術協会学術研究助成 (平成 25 年度)

研究課題 磁性有機伝導体における巨大磁気抵抗の機構解明-その化学的アプローチ

研究代表者 坪 広樹