#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号: 24403

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2018~2021

課題番号: 18K05264

研究課題名(和文)複素環を有するTTF誘導体を用いた外場応答型伝導体の開発

研究課題名(英文)Development of external-field-responsive conductors based on TTF derivatives containing heterocycles

#### 研究代表者

藤原 秀紀 (Fujiwara, Hideki)

大阪府立大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号:70290898

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文): 窒素原子が磁性金属原子へ強く配位可能な1,3,4-チアジアゾールやピリジン、ピラジン、ピリミジンなどの複素環を置換した各種TTF誘導体を合成した。また、その各種カチオンラジカル塩を作製し、その結晶構造と伝導性・磁気的性質、特に磁性遷移金属アニオンとの相互作用を明らかにした。また、ジアザキノイトはよりでは、1000円で 

研究成果の学術的意義や社会的意義本研究において、 複素環を有する各種ドナー分子を用いた新たな伝導性塩の開発に成功し、その構造と電気的・磁気的物性に関する知見を得た、 溶媒極性の変化によって互変異性を誘起し、その電子供与性や光機能性が大きく変化するドナー分子の開発に成功した、 複素環の導入により顕著なエレクトロクロミック挙動を示す拡張型TTF誘導体の開発に成功し、さらに低温における強い蛍光発光の誘起も見出した。本研究を通じて得られた複素環を有するドナー分子の各種機能性に関する成果は、外場応答性を示す有機材料の今後の研究開発に向けた有益な知見となったと考えられる。

研究成果の概要(英文): Various TTF derivatives containing heterocycles such as 1,3,4-thiadiazole, pyridine, pyrazine, and pyrimidine were synthesized in which the nitrogen atom of the heterocycles can strongly coordinate to the magnetic metal atom. We have prepared their various cation radical salts and cleared their crystal structures and conductivity / magnetic properties, especially the interaction with magnetic transition metal anions. We also developed extended TTF derivatives with a diazaquinoid skeleton and clarified their crystal structures and optical and electronic properties. In particular, it was clarified that this molecule has an electrochromic characteristic that shows a vivid color change depending on the applied electric field. Furthermore, we have revealed the expression of fluorescence by the introduction of nitrogen atom, and the aggregation-induced emission behavior.

研究分野: 物性化学

キーワード: 有機伝導体 伝導性 磁性 一d相互作用 TTF 複素環 X線構造解析 光機能性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

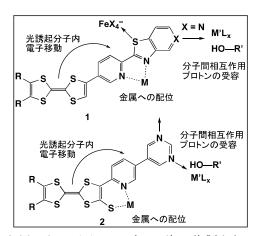
#### 1. 研究開始当初の背景

我々はこれまでの磁性伝導体研究の中で、 $\pi$ -d 間の磁気的相互作用を強化する必要性を痛感していた。その中で、ベンゾチアゾールが  $Cu(hfac)_2$  に配位した錯体のカチオンラジカル塩の作製に成功した[例:文献 1]ことから、複数のヘテロ原子を有する複素環を置換すれば、遷移金属原子への配位による強い $\pi$ -d 相互作用の実現と分子間の相互作用ネットワークの構築が可能になると思い至った。また、我々は、BODIPY などの蛍光性複素環を置換した DA 型複合分子について、光照射による電荷分離状態の形成を通じた伝導性の光応答性について報告[例:文献 2, 3]しており、その結果も本研究の着想の元になっている。光機能性や磁性などの別の機能性を併せ持つ伝導体の開発が日欧の研究者を中心に展開されているが、複素環部位が遷移金属に配位した金属錯体を用いて伝導性のカチオンラジカル塩を作製した例は、我々の報告例[文献 1]を含めて金属錯体を用いて伝導性のカチオンラジカル塩を作製した例は、我々の報告例[文献 1]を含めて、金属錯体を用いて伝導性のカチオンラジカル塩を作製した例は、元れからの発展が望まれている。また、最近報告された分子間のプロトン移動と伝導性がカップルした伝導性物質[文献 4]は大きな反響を集めており、これからの分子性伝導体研究の中で特に重点的に研究が進められていくと考えられる。その中で、本研究は複素環のプロトン受容能を積極的に活用することにより、新たな物質群を生み出すと期待される。

#### 2. 研究の目的

本研究の目的は、磁気的相互作用の強化を目的として、遷移金属原子への配位能とプロトン受容能を有する各種複素環を置換したドナー-アクセプター(DA)型分子を開発し、磁場や電場、光照射などの外部刺激に対し高い応答性を示す機能性物質を開拓することにある。具体的な検討項目としては、(a) TTF 誘導体などの金属的な伝導性を実現可能な D 部位に対し、配位能を有する各種複素環(A 部位)を置換した各種配位子分子を開発する。その際、窒素のみを配位部位として有する中性の配位子(例えば分子 1)や、窒素と硫黄(酸素)の両方を配位部位として有するアニオン性の配位子(例えば分子 2)の開発を進める。

(b) (a) で開発した各種配位子を用いた金属錯体を作製する。その際、ランタノイドを含む磁性金属原子を



用いた錯体の開発を重点的に行う。また、それらの錯体を用いたカチオンラジカル塩の作製を行い、構造と伝導性・磁性を詳細に検討する。その際、磁性金属アニオンの塩の作製についても重点的に進め、π伝導電子、中心金属の磁性、磁性アニオンの磁性が共存し、複雑に相互作用し合う物質群を開拓する。

(c) 導入した複素環部位のプロトン受容能(例:3)を活かし、外部刺激により分子内・分子間でプロトン移動することによる互変異性や電子状態変化を通じた、電場などに応

答する外場応答型伝導体の開発を行う。また、これら(b)、(c)の融合により多次元の磁気的相 互作用を有し、さらにプロトン移動による外場応答性も併せ持つπ-d系磁性伝導体の開発を行う。 さらに、(d)複素環部位の電子受容能を活用し、光照射による光誘起分子内電子移動を通じた、 電気伝導性や磁気的性質の光応答性について検討する。

以上の物質群の開発を行うことにより、秩序磁性の発現や高い磁気転移温度の達成、光応答性を有する磁性伝導体の創出、プロトン移動による各種物性のスイッチングなど、光・伝導性・磁性の多面的な機能性から興味ある新たな物質の開拓と、将来の分子性電子デバイス材料開発への発展を目指す。

#### 3. 研究の方法

### (1) 複素環を置換した配位子分子の合成と物性評価

ドナー分子骨格にピラジン、トリアジン、ビピリジルといった複数の窒素原子を含む複素環や、ベンゾチアゾール、1,3,4-チアジアゾールといった窒素と硫黄を含む複素環を付加させた配位子

分子(例:下図)、分子2のように複素環とチオールの両方で配位する分子とその複素環を拡張した誘導体の合成を行う。その際、金属原子への配位形式や分子間相互作用の方

向性を考慮したヘテロ原子の置換位置を検討する。合成した分子について、酸化還元電位測定や 光学測定を行い、量子化学計算とともに、配位子分子の電子状態について実験と理論の両面から 議論する。更に、単結晶を作製し、X線構造解析により配位子分子の構造や分子間相互作用につ いて検討する。また光電気化学的手法により光誘起伝導性について検討する。そして、分子内電 荷移動相互作用について明らかにする。

(2) 複素環を置換した配位子分子を用いた金属錯体、カチオンラジカル塩の作製と構造・機能性の評価

これまでに開発済みの分子 3 などの各種複素環を置換した分子や、(1)で合成した配位子分子を用い、ランタニドも含む M(hfac)x 錯体などとの様々な金属錯体の作製を行う。また、そのカチオンラジカル塩の作製を、特に磁性遷移金属アニオンを用いて電気分解法や化学酸化法により重点的に行う。得られたカチオンラジカル塩や錯体について構造解析および各種伝導度測定・磁気的測定を行い、磁性金属原子とドナー部位間の分子内相互作用、および金属錯体間の相互作用ネットワークについて明らかにする。

(3) 分子内、あるいは分子間でのプロトン移動による、互変異性や電子状態変化を通じた外場応答型伝導体の開発

複素環の塩基性を活用し、分子内(例えば、分子3)でプロトンが移動することによる互変異性や電子状態変化を示す物質の開拓を行う。プロトン移動によりドナー分子の電子供与性や分子全体の分極構造が大きく変化するため、伝導性の変化や、誘電率などの電場応答性の発現が期待される。

(4) 光照射による光誘起分子内電子移動を通じた、光応答性をしめす磁性伝導体の開発

複素環の電子受容能を活用し、上記の各研究によって得られた各種金属錯体やカチオンラジカル塩について、光照射による伝導性や磁性の変化を検討する。そして、光応答性を示す磁性伝導体の創出を目指す。

以上の研究から、光・伝導性・磁性・誘電性などの多面的な機能性から興味ある新たな物質の 開拓と、将来の分子性電子デバイス材料開発への発展を目指す。

#### 4. 研究成果

- (1) 複素環を置換した配位子分子の合成と物性評価、について
- (a) 窒素原子が磁性金属原子へ強く配位可能な 1,3,4-チアジアゾールを置換したビスメチルチオ TTF 誘導体を合成した。また、1,3-ベンゾチアゾールとチオール部位の両方が置換したビスメチルチオ TTF 誘導体も合成した。そして、これらの分子の酸化還元電位測定や光学測定を行い、量子化学計算とともに、配位子分子の電子状態について実験と理論の両面から検討を行った。その中で、チオール部位を有する分子に関しては、吸収スペクトルや NMR 測定などの結果から、溶媒極性に応じて、分子内水素移動を伴う互変異性を起こすことを明らかにした。
- (b) 含窒素複素環として、ピリジン、ピラジン、ピリミジンを置換したビスメチルチオ TTF 誘導体を合成した。そして、これらの分子の酸化還元電位測定や光学測定を行い、分子の電子状態について実験と理論の両面から検討を行った。
- (2) 複素環を置換した配位子分子を用いた金属錯体、カチオンラジカル塩の作製と構造・機能性の評価について
- (a) 1,3,4-チアジアゾールを置換したビスメチルチオ TTF 誘導体 1 を用いた各種錯体・塩の開発を行った。 $CuCl_2$ ,  $CuBr_2$  を用いた化学酸化法によって得られたカチオンラジカル塩  $1 \cdot CuCl_3$ ,  $1 \cdot CuBr_3$  の黒色針状結晶の X 線構造解析を行ったところ、ドナー分子のチアジアゾールの窒素原子に  $CuX_3$  の銅原子が 2.01 Åの距離で直接配位した 1:1 塩を形成していることを明らかにした。 SQUID 測定の結果から、分子内 $\pi$ -d 相互作用に基づく、弱い反強磁性的な相互作用が存在することを見出した。一方、 $(1)_2Cu(hfac)_2$  錯体は分子 1 と  $Cu(hfac)_2$  を熱シクロヘキサン中で 2:1 の混合比で反応させることにより合成した。 $(1)_2Cu(hfac)_2$  の褐色板状結晶の X 線構造解析を行った結果、チアジアゾールの窒素原子が  $Cu(hfac)_2$  の上下から Cu-N=2.235 Åの距離で配位し、 $Cu(hfac)_2$  が 2 つのドナー分子の間に挟まるような構造をとっていることを明らかにした。
- (b) ピリミジンを置換したビスメチルチオ TTF 誘導体(TTF-2-pm)を用いた各種錯体・塩の開発を行った。酸化剤として  $CuCl_2$  を用いて化学酸化することで、カチオンラジカル塩の作製を行い、得られた(TTF-2-pm) $_2$ Cu $_4$ Cl $_1$ 2 塩の単結晶について X 線構造解析を行った。結晶中で  $CuCl_2$  は  $(Cu_4Cl_{12})^4$  クラスターを形成し、ドナー分子と結合せず孤立していた。 TTF 結合長から求めた TTF 部位の価数は+2.1 であり、 TTF $_2$  やの二重結合が一重結合的になるため、ジチオール環同士が 13.7 なじれていた。この塩の磁化率の測定を行い、その温度依存性をテトラマーモデルのハミルトニアンを用いてフィッティングした。 クラスター内の交換相互作用を  $J_1$ 、  $J_2$  と定義し計算を行ったところ、実験結果を良く再現し、  $Cu^2$  間には  $J_1$  = -14.5 K、  $J_2$ = -5.0 K の反強磁性的な交換相互作用が働いていることが示唆された。
- <u>(3)</u> 分子内、あるいは分子間でのプロトン移動による、互変異性や電子状態変化を通じた外場 応答型伝導体の開発

- (a) 窒素を含むジアザキノン骨格と水酸基を有するドナー分子の開発を行った。ジアザキノン骨格と水酸基の間でのプロトン移動による互変異性を目指した分子であるが、置換基として、1,3-ジチオール環側にベンゾ環、中央のジアザキノイド部分にエトキシ基を有する分子を成功し、その構造と光学的、電子的性質を明らかにした。合成した分子の DFT 計算を行ったところ、HOMO の軌道係数は分子全体に非局在化し、中央の複素環内の窒素原子上にまで広がっていた。次に、分子のサイクリックボルタンメトリーの測定を行ったところ、π拡張 TTF 骨格に由来する 2 段階の可逆な 1 電子酸化還元波が観測された。電子供与性を低減させるベンゾ置換や N ヘテロ環の挿入にも関わらず、TTF よりも高い電子供与性を有することが明らかになった。また、段階的に正電位を印加しながら吸収スペクトルを測定したところ、中性状態における黄色( $\lambda_{max}$  = 480 nm)から、ラジカルカチオン状態の水色( $\lambda_{max}$  = 628 nm)、ジカチオン状態のピンク色( $\lambda_{max}$  = 494 nm)への色調変化が観測された。以上のことから、分子は印加電場の違いによって鮮やかな色調変化を示すエレクトロクロミック特性を有することが明らかになった。また、その AsF 6 塩について単結晶を作製し、その構造解析を行ったところ、1:1 の組成を有し、結晶内でドナー分子が強く二量化しながら、擬二次元的に積層していることが明らかになったが、強い二量化のため、伝導性は絶縁体であった。
- (b) 置換基として、1,3-ジチオール環側にベンゾ環、中央のジアザキノイド部分に新たにメト キシ基を有する分子を合成し、その光学的、電子的性質を明らかにした。また、メトキシ基のメ チル基の脱離による水酸基への変換を目指し、各種脱メチル基試薬との反応を行ったところ、反 応は進行したが、生成物が難溶性のため、分子の同定には至らなかった。窒素や水酸基同士が水 素結合によるネットワークを形成した結果、難溶性になったものと思われる。また、置換基とし て、1,3-ジチオール環側にベンゾ環、中央のジアザキノイド部分にエトキシ基を有する分子の発 光特性について検討した。一般に TTF 誘導体は非発光性であり、窒素を含まないベンゾキノイ ドTTF やジベンゾ TTF は室温から液体窒素温度まで全く発光を示さない。一方で、ジアザキノ イド骨格を導入した分子ではCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液は室温において弱いながら0.2%程度の発光量子収率を 有する黄緑の発光を示した。さらにその温度可変蛍光スペクトルを測定したところ、温度低下に 伴い、蛍光強度の著しい増大(強度 (93K)/強度 (293K) =505)が観測された。これは冷却する ことで、分子振動による無輻射失活が抑制されたためと考えられる。また、この分子の THF 溶 液に水を加え、水の比率を変えた 1.0×10<sup>-4</sup> M 溶液を調製し、発光スペクトルを測定したところ、、 水 50%までは CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液状態と同じく黄緑色発光(λ<sub>max</sub>=532 nm)、水 60~80%では長波長側に 橙色発光(λmax = 610 nm)を示した。粉末試料が同じ発光波長(λmax = 610 nm)において、溶液 状態よりも高い量子収率( $\Phi_F = 0.018$ )で発光することから、凝集誘起発光(AIE)を示すことが分か

研究機関全体を通して、いくつもの複素環を有する TTF 誘導体の合成、その磁性アニオンとの錯体生成、およびその物性評価に成功した。また、温度や電圧によってその電子物性や光機能性が著しく変化する分子群の開発に成功した。

# 参考文献

- 1. Cu<sup>II</sup> and Cu<sup>I</sup> Coordination Complexes Involving Two Tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole Hybrid Ligands and their Radical Cation Salts, S. Yokota, K. Tsujimoto, S. Hayashi, F. Pointillart, L. Ouahab, H. Fujiwara, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 6543-6550.
- 2. Photofunctional Conductors Based on TTF-BODIPY Dyads Bearing *p*-Phenylene and *p*-Phenylene Spacers, K. Tsujimoto, R. Ogasawara, T. Nakagawa, H. Fujiwara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3960-3972.
- 3. TTF-fluorene dyads and their  $M(CN)_2^-$  (M = Ag, Au) salts designed for photoresponsive conducting materials, K. Tsujimoto, R. Ogasawara, Y. Kishi, H. Fujiwara, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 406-418.
- 4. Hydrogen bond-promoted metallic state in a purely organic single-component conductor under pressure, T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, A. Nakao, R. Kumai, H. Nakao, K. Kobayashi, Y. Murakami, H. Mori, *Nature Commun.*, **2013**, *4*, 1344.

# 5 . 主な発表論文等

「雑誌論文」 計8件(うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件)

〔雑誌論文〕 計8件(うち査読付論文 8件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 3件)	
1.著者名 Maeda Takeshi、Liess Andreas、Kudzus Astrid、Krause Ana-Maria、Stolte Matthias、Amitani Hitoshi、Yagi Shigeyuki、Fujiwara Hideki、Wuerthner Frank	4.巻 56
2.論文標題 Hydrogen bond-rigidified planar squaraine dye and its electronic and organic semiconductor properties	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Chemical Communications	6.最初と最後の頁 9890~9893
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC04306K	   査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1 . 著者名 Mitsuoka Misaki、Sakamaki Daisuke、Fujiwara Hideki	4.巻 26
2.論文標題 Tetrathiafulvalene Inserted Diphenoquinone: Synthesis, Structure, and Dynamic Redox Property	5 . 発行年 2020年
3.雑誌名 Chemistry - A European Journal	6.最初と最後の頁 14144~14151
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002291	   査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著
	1
1 . 著者名 Tsujimoto Keijiro、Yamamoto Shinya、Fujiwara Hideki	4 . 巻
2.論文標題 Synthesis and Physical Properties of Tetrathiafulvalene-8-Quinolinato Zinc(II) and Nickel(II) Complexes	5 . 発行年 2021年
3.雑誌名 Inorganics	6 . 最初と最後の頁 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/inorganics9020011	   査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著
1. 著者名 Ramazashvili R.、Grigoriev P. D.、Helm T.、Kollmannsberger F.、Kunz M.、Biberacher W.、Kampert E.、Fujiwara H.、Erb A.、Wosnitza J.、Gross R.、Kartsovnik M. V.	4 . 巻
2.論文標題 Experimental evidence for Zeeman spin-orbit coupling in layered antiferromagnetic conductors	5 . 発行年 2021年
3.雑誌名 npj Quantum Materials	6.最初と最後の頁7
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41535-021-00309-6	査読の有無   有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

1 学老父	
1. 著者名	4.巻
Tanaka Katsuki、Sakamaki Daisuke、Fujiwara Hideki	27
2 *A-b-1#187	F 36/-/-
2. 論文標題	5.発行年
Synthesis and Electronic Properties of Directly Linked Dihydrodiazatetracene Dimers	2021年
2. Mest of	C 目知に目後の百
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry - A European Journal	4430 ~ 4438
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	<u></u>   査読の有無
10.1002/chem.202005005	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国际共 <b>有</b>
オーノンアプピスとはない、又はオーノンアプピスが極無	-
1	1 <del>1''</del>
1 . 著者名	4. 巻
S. Miyamoto, Y. Iwasaki, N. Uemoto, Y. Hosokoshi, H. Fujiwara, S. Shimono, H. Yamaguchi	3
2 <u>*</u>	F 36/-/-
2. 論文標題	5.発行年
Magnetic properties of honeycomb-based spin models in verdazyl-based salts	2019年
2 1A-++ 67	C 目初し目後で苦
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Phys. Rev. Materials	64410
	T + + + - +
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1103/PhysRevMaterials.3.064410	有
+ -d\7.1-1-1	
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	-
	1
1 . 著者名	4 . 巻
H. Saeki, D. Sakamaki, H. Fujiwara, S. Seki	10
0 AAA 1707	= 7v./= h=
2 . 論文標題	5 . 発行年
Extreme Multi-Point van der Waals Interaction: Isolable Dimers of Phthalocyanines Substituted	2019年
with Pillar-like Azaacenes	c = 171 = 14 o =
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemical Science	8939-8945
担新会立のDOL/ごぶクリオブジェカト逆回フト	本性の左征
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/C9SC01739A	有
ナーゴンマクセフ	国際共享
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	-
	. "
1 . 著者名	4.巻
1 . 著者名 . Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara	4.巻 75
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara	75
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara 2 . 論文標題	5 . 発行年
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara	75
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2 . 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis	75 5.発行年 2019年
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2 . 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis  3 . 雑誌名	75 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2 . 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis	75 5.発行年 2019年
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2 . 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis  3 . 雑誌名	75 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2. 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis  3. 雑誌名 Tetrahedron	75 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1398~1405
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2. 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis  3. 雑誌名 Tetrahedron 掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	75 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1398~1405
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2 . 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis  3 . 雑誌名 Tetrahedron	75 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1398~1405
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2. 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis  3. 雑誌名 Tetrahedron  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2019.01.055	75 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1398~1405 査読の有無 有
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2. 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis  3. 雑誌名 Tetrahedron  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2019.01.055	75 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1398~1405
. Nishio, K. Yubata, Y. Wakai, K. Notsu, K. Yamamoto, H. Fujiwara, H. Matsubara  2. 論文標題 Preparation of a novel bromine complex and its application in organic synthesis  3. 雑誌名 Tetrahedron  掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2019.01.055	75 5 . 発行年 2019年 6 . 最初と最後の頁 1398~1405 査読の有無 有

[学会発表] 計21件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)
1.発表者名 服部 美鈴、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2.発表標題 フェノキシラジカルを導入した拡張TTF誘導体の開発
3.学会等名 日本化学会第101春季年会
4 . 発表年 2021年
1.発表者名 石本 実里、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2 . 発表標題 ジシアノメチルラジカルを導入したフェロセン誘導体の合成と動的共有結合特性
3.学会等名 日本化学会第101春季年会
4 . 発表年 2021年
1.発表者名 溝川 舜介、松田 瞳、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2.発表標題 ジアザキノイド骨格を有する拡張型TTF分子の開発
3.学会等名 日本化学会第101春季年会
4 . 発表年 2021年
1.発表者名田中 駿也、田中 克輝、瀧野 真由、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2 . 発表標題 含窒素ヘテロテトラセンの酸化的二量化によるダブルヘテロヘリセンの合成・構造・原始的性質
3.学会等名 日本化学会第101春季年会
4.発表年 2021年

The state of the s
1.発表者名 三岡 美紗稀、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2 . 発表標題 拡張キノン骨格を有する TTF の合成、構 造および動的レドックス特性
3 . 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4.発表年
2020年
1.発表者名 田中 克輝、酒巻 大輔、藤原 秀紀
2.発表標題
異なる位置で連結したジヒドロジアザテ トラセン二量体の合成と電子的性質
3.学会等名
まである。 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム
4.発表年
2020年
1.発表者名 三岡美紗稀,酒巻大輔,藤原秀紀
2.発表標題 非局在化したラジカルを有する TTF の合成・構造・電子物性
2.
3 . 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4.発表年
2019年
1.発表者名
田中克輝,酒巻大輔,藤原秀紀
2.発表標題
異なる位置で連結したジアザテトラセン二量体の合成と電子的性質
3.学会等名
第30回基礎有機化学討論会
4 . 発表年 2019年

1.発表者名 西村友樹,酒巻大輔,藤原秀紀
2 . 発表標題 含窒素複素環を置換したTTF誘導体を用いた複合機能性物質の開発
3 . 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年
1 . 発表者名 Hideki Fujiwara, Minayo Yamaguchi
2. 発表標題 Development of new magnetic conductors using the TTF derivative substituted with a 1,3,4-thiadiazole
3 . 学会等名 International Conference on Coordination Chemistry, 2018 (ICCC2018) (国際学会)
4.発表年 2018年
1.発表者名 福井詩乃、松本悠希、藤原秀紀
2 . 発表標題 キノイド構造を有するD-A型機能性物質の開発
3.学会等名 第12回分子科学討論会
4.発表年 2018年
1.発表者名 山口美奈代、藤原秀紀
2 . 発表標題 含窒素複素環を置換したTTF誘導体を用いた複合機能性物質の開発
3.学会等名 第12回分子科学討論会
4 . 発表年 2018年

1.発表者名 田中克輝、酒巻大輔、藤原秀紀
2 . 発表標題 対称および非対称に連結したジアザテトラセン二量体の合成と電子的性質
3.学会等名 日本化学会第99春季年会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 三岡美紗稀、酒巻大輔、藤原秀紀
2.発表標題 非局在化したラジカルを有するTTFの合成・構造・電子物性
3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 松本悠希、酒巻大輔、藤原秀紀
2.発表標題 ジアザフルオレノンを有するD-A型複合分子を用いた光機能性物質の開発
3 . 学会等名 日本化学会第99春季年会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 西村友樹、山口美奈代、酒巻大輔、藤原秀紀
2 . 発表標題 含窒素複素環を置換したTTF誘導体を用いた複合機能性物質の開発
3.学会等名 日本化学会第99春季年会
4 . 発表年 2019年

〔図〕	<b>聿</b> 1	≐⊣	ŀ۸	件
ואוו	書1	=7	ΓU	1—

# 〔産業財産権〕

〔その他〕	
藤原研究室	Publications

http://www.c.s.osakafu-u.ac.jp/~hfuji/Publications.html		
6.研究組織		,
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7.科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
共同顺九相于国	伯子刀叭九機馬