

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007~2010

課題番号：19550023

研究課題名(和文) ホールドープ型分子性導体の開発

研究課題名(英文) Development of hole-doped molecule-based conductors

研究代表者

坪 広樹 (AKUTSU HIROKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号：80316033

研究成果の概要(和文)：アニオン部(スルホ基)と弱いアクセプター(AC)部を合わせ持つ分子を合成し、このアニオニックアクセプター(AA)がドナー(D)と電荷移動(CT)塩を形成した時、DからAC部に電子が部分的に移動することによる、ホールドープ効果を期待して研究を行った。17種のAAと6種のアニオニックドナーを合成し、この内8種がBEDT-TTF塩を与えた。未だホールドープ効果は物性に現れていないが、DとAC部との間にCT相互作用が見られた。

研究成果の概要(英文)：We have prepared novel organic molecules that have both an electron acceptor part (AC) and an anionic part ($-\text{SO}_3^-$). If we prepare a charge-transfer (CT) salt of the anionic acceptor (AA) with a common organic donor, the resultant CT salt may have a partial hole doping effect in which the AC part receives a fraction of an electron from the donor layer. To this end, we have prepared 17 AAs and 6 anionic donors, 8 of which have provided BEDT-TTF salts. We have not yet observed hole or electron-doping effects appearing in the physical properties in their CT salts but observed CT interaction between donors and the AC parts.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：物理化学

キーワード：結晶構造・有機伝導体・機能性有機材料

1. 研究開始当初の背景

高温酸化物超伝導体が発見されてからもう20年が経った。それまで絶縁体だと思われていた金属酸化物(セラミック)から酸素を一部引き抜く、または注入することにより、ホールまたはエレクトロンがドープされ、これによって絶縁体が超伝導体になり、さらに中には液体窒素温度を超える超伝導転移温度を示す物質も得られ、いわゆる「超伝導フィーバー」が起こった。物理的側面からこの

現象を見てみると、それまで絶縁体は注目されず十把一絡げであったのが、高温超伝導体の出現により、わずかなドープによって結晶構造の変化がなくても伝導度が桁違いに向上するような絶縁体があることが知れることになった。このような絶縁体では、最外殻の電子自体は結晶中を動き回ることが出来る性質を充分持っているのに、隣の電子との電子間反発が強すぎるため動けなくて、このため、ドープによって空孔が出来れば、電

子は一斉に動き回れるようになると考えられている。このような絶縁状態があることが広く認知され、「強相関」と呼ばれるようになった。

さて、有機導体が発見されてすでに半世紀、今までにたくさんの半導体や絶縁体も作られているが、これらのうち多くのものがこの強相関絶縁体ではないかと信じられている。それでは有機導体でも「ホールや電子をドーピングして超伝導」とは簡単には行かない。高温酸化物超伝導体における酸素に相当するものは、例えば(Donor)_n(Anion)タイプの有機導体ではアニオン(BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, I⁻, I₃⁻, etc...)であるが、アニオンを一部引き抜いたり注入したりすることは今のところ困難なようである。まず、アニオンを引き抜いたり押し入れたりするうまいアイデアがなく、さらに、たとえそれがうまくいったとしても、たぶん有機導体ではアニオンとその他の構成成分とは弱い静電引力で結びついていだけであるため、アニオンを引き抜くと、結晶構造自体が壊れてしまうと思われる。これは、金属酸化物とは異なる。金属酸化物では、結晶は強い共有結合によって結びついていいため、酸素をいくつか抜いたり注入したりしても結晶構造はほとんど変化しない。このような理由から、有機導体へのドーピングの試みはいろいろと行われてきたようだが、結晶構造を壊さないままうまくドーピング出来た例はこの半世紀ほとんど報告されていない。そこで、私達はまったく別の方法で有機導体へのドーピングを試みることにした。

2. 研究の目的

マリケン電荷移動錯体を次の2種類に分類した。ひとつは、**弱い電荷移動錯体**であり、ドナーからアクセプターに電荷がわずかに移動している錯体で、つまり、アクセプターが持つ電荷は1よりずっと小さい(電荷移動量 $\delta \ll 1$) 非化学量論的な値になる。このような錯体では一般に、結晶状態ではドナーとアクセプターが交互に積み重なる交互積層を取り、絶縁体である。もうひとつは、**強い電荷移動錯体**であり、ドナーとアニオンやアクセプターとカチオンからなる塩がこれにあたる。ドナーとアニオンからなる錯体を例に話を進めると、アニオンは閉殻構造であり電荷は整数値をとり、-1価のものが最も良く使われている(アニオンの電荷移動量 $\delta = 1$)。このときドナーの電荷移動量はドナーとアニオンの整数比で決まる化学量論的な値になる。さて、私達はこの $\delta \ll 1$ の弱いアクセプターと $\delta = 1$ のアニオンを組み合わせることを考えた。弱いアクセプターにアニオンとなる置換基を導入してアニオンをとし、この電子受容性アニオンをカウンターアニオンとするドナーアニオン型電荷移動塩を作

製する。錯体中で、弱いアクセプター部分がドナーから電荷をわずかに受け取ることが出来れば、この電子受容性アニオンはアニオン部では $\delta = 1$ の負電荷を、アクセプター部分では $\delta = x$ ($x \ll 1$) の負電荷を持つことになり、両方で $\delta = 1+x$ ($x \ll 1$)、つまり1より大きい電荷を持つことになるだろう。この x 分だけホールがドナー層にドーピングされることになる。

このような様々な電子受容性アニオンを作製し、その酸化還元電位を測定してアクセプター性を評価し、また BEDT-TTF などのドナーと錯形成を試み、得られた錯体の構造を決定し、物性測定を行うと共に、これら電子受容性アニオンが錯体中でどれくらいの電荷を持っているかを明らかにすることによって、アクセプター性と電荷移動度の関係を明らかにし、さらには、ドナー層へのドーピング量を制御するのが本研究の目的である。

この目的に従って私達は 2006 年度までに以下のようなアニオン (**1a**, scheme 1) を合成し、各種ドナーと錯形成を行い、それらの結果を日本化学会 2006 春年会、合成金属国際会議 2006、および分子構造総合討論会 2006 において発表した。**1a** は、ベンゾキノロン骨格が弱いアクセプター、スルホ基がアニオンとして働くため、電子受容性アニオンであると考えられる。

合成は上記のように行った。弱いアクセプターであるクロラニルをアミノメタンスルホン酸と炭酸カリウム存在下で DMF 中 2 時間攪拌することによって **H1a** が得られた。**H1a** は強酸であり、PPh₄Br と塩交換することにより PPh₄**1a** を得ることが出来た。この塩の酸化還元電位を CV 法によって測定したところ、その還元電位はクロラニルよりも 0.35 V (in PhCN) も低く、かなり弱いアクセプターであることが分かった。PPh₄**1a** を電解質として、BEDT-TTF や TMTSF などのドナーと電解結晶成長を行ったところ、2 種の TMTSF 錯体と 3 種の BEDT-TTF 錯体を得ることが出来た。このうち BEDT-TTF 錯体では 3 つのうちの 2 つで金属的な挙動を示した。この錯体の結晶構造解析の結果、一部の錯体では **1a** がいくらか電荷を受け取っているかもしれないことを示唆する結果が得られたものの、ホールドーピングにより期待できるような物性は得られず、ドナーから **1a** への電荷移動の明確な証拠を得ることは出来なかった。原因はたぶん、この電子受容性アニオンのアクセプター性が弱すぎるためと思われる。そこで、よりアクセプター性のより強い電子受容性アニオンを作製することが本研究のもっとも重要な目的となる。

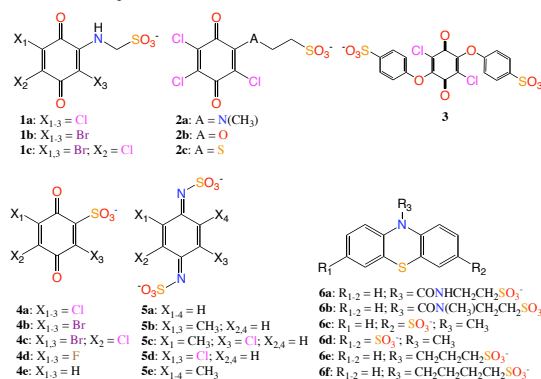
3. 研究の方法

有機伝導体の構成成分として電子受容性アニオンを用いることによって、ホールドープ型分子性伝導体を開発しようというのが本研究の目的である。そこで、様々なアクセプター性を示す電子受容性アニオンを開発し、様々な酸化電位を有するドナーとの錯体を作製し、得られた錯体について構造決定、および伝導性や磁性などの物性評価を行うと共に、構造や物性パラメーターを比較検討することによって、電子受容性アニオンのアクセプター部の電荷を見積もり、物性との相関を調べ、ホールドープの物性への効果を研究する。

4. 研究成果

1a が BEDT-TTF 塩を与えたことから、類似のアニオン、**1b**, **1c** や **2a** を作成した。Cl を全部または部分的に Br に置換した **1b** や **1c** は同型の BEDT-TTF 塩を与え、しかしよって物性もほぼ同じであった。メチレン基をエチレン基に置き換え、アミノ基にメチル基を導入した **2a** [E_{1CA} ($= E_1 - E_1(\text{Chloranil})$) in CH_3CN] = -0.23 V] は **1a** (E_{1CA} = -0.29 V) よりも若干アクセプター性の改善が見られたものの、BEDT-TTF 塩を与えなかった。**2b** や **2c** では、電子供与性が NH よりも弱い O や S を用いているためにアクセプター性が向上した (E_{1CA} = -0.13 and -0.10 V) が、しかし、やはり BEDT-TTF 塩を与えなかった。モノアニオンとしてはどうも **1a** ぐらいの大きさが BEDT-TTF 塩を与えるか与えないかの境であるのかもしれない。**3** は E_{1CA} = -0.04 V と我々が今までに合成したクロラニル誘導体アニオンの中でもっとも高いアクセプター性を示したが、やはり BEDT-TTF 塩は与えなかった。そこで、続いてより小さな AA として、**4a** を作成した。 E_{1CA} = -0.16 V でクロラニルよりも弱いアクセプターであった。2 種類の BEDT-TTF 塩、(BEDT-TTF)(**4a**)₂ と α'' -(BEDT-TTF)₃(**4a**)₂、を与え、後者は半導体的ではあったものの、高伝導性を示した (ρ_{RT} = 0.083 $\Omega\cdot\text{cm}$, E_a = 0.014 eV (300-250 K))。SQUID 測定より、局在電子が存在することが分かり、バンド計算の結果との比較により、このスピンは基本的には BEDT-TTF 伝導層に存在していることが分かった。伝導電子の内の約 23 % が孤立していることになる。室温の ESR 測定の結果、 g = 2.0037 と、BEDT-TTF カチオンの g 値(2.0065-2.0070)と比較して若干小さく、ドナーからアクセプター部への電荷移動が示唆された。しかし、伝導性が増大するなどの明確なホールドープ効果は観測されなかった。無置換の **4e** は Scheme 1 中もっとも小さな AA で、その BEDT-TTF 塩は 120 K まで金属的伝導性を示した。しかし、アクセプター性が弱すぎ (E_{1CA}

(in CH_3CN) = -0.56 V)、ドープ効果は確認されなかった。



Scheme 1

アクセプター性が強力で、Cu との錯体が金属-絶縁体-金属転移を示すことで有名になった DCNQI 分子の、シアノ基をスルホ基に置き換えた分子 **5a** を開発した。強いアクセプター性が期待でき、実際、**5a** の還元電位測定を行ったところ、 E_{1CA} = +0.40 V in CH_3CN とかなり強いアクセプターであることが分かった。しかし、還元電位測定のピークははっきり出ないこともあり、分子の安定性に問題があるようであった。このアニオンは BEDT-TTF 塩、(BEDT-TTF)₄**5a**·4H₂O を与えた。かなり細い針状晶であったため、現在の R 値は 17.7 % であり、ホールドープ効果などを結晶構造から議論するには至っていない。また、電解結晶成長の再現性が悪く、今までに数度しか成功していないため、少量しか得られていない。半導体であり (ρ_{RT} = 6.2 $\Omega\cdot\text{cm}$, E_a = 0.079 eV)、磁化率測定により 71 % のスピンが観測され、2D Heisenberg モデルに従っていた (J = -91K)。しかし、このスピンが BEDT-TTF 層上にあるのか、**5a** にあるのかを明らかにするに至らなかった。今後、精密構造解析を行う予定である。さて、**5a** にはシス-トランスの異性体があり、実際、その PPH₄ 塩では主生成物はトランス体であったが、シス体も若干得られている。私達は、この異性化が電解結晶成長中に起こるために、錯形成の再現性が悪いのではと仮定し、立体反発でシス体になりにくくなるように、 X_1 と X_3 へ置換基を導入した。実際、**5b**, **5c**, **5d** の PPH₄ 塩はすべてトランス体であった。その還元電位は、置換基の電子供与性・電子求引性によって変化し、 E_{1CA} (in CH_3CN) はそれぞれ、+0.33, +0.45, +0.63 V であった。つまり、還元電位は -CH₃ の導入により低下し、逆に -Cl の導入によって上昇し、**5d** では DDQ (+0.51 V) よりもさらに高い還元電位を示した。しかし、これらの物質でも還元電位測定のピークははっきり出ないこともあり、分子の安定性に問題があるようであった。実際、BEDT-TTF との電解では、粉末のみが得られ、組成や結晶構造を明らかにするには至らなかった。よ

つて、BEDT-TTF 塩が得にくい理由は、シス-トランス異性化が問題なのではないことが分かった。**5e** は E_{ICA} (in CH_3CN) = +0.11 V と TCNQ (+0.17 V) よりもいくらか弱いアクセプター性を示していて、還元電位測定の再現性も良く、今後電解結晶成長を検討する予定である。

電子ドープ型分子性導体が得られることを期待し、弱いドナー性を示すアニオンの合成も行った(**6a-f**)。このうち、**6d** のみが電解法により、BEDT-TTF 塩を与えたが、絶縁体であった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 36 件)

- ① H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi, S. S. Turner, “A purely organic paramagnetic metal, $\kappa\text{-}\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{PO-CONHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3)$ where PO = 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical”, Chemistry of Materials, 査読有, Vol.23, No.3, 2011, pp.762-764
- ② H. Akutsu, T. Sasai, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, “New anionic acceptors $\text{Br}_y\text{XQNHC}_2\text{H}_2\text{SO}_3^-$ [$\text{X}=\text{Br}, \text{Br}_y\text{Cl}_{1-y}$ ($y \approx 0.5$), and Cl ; $\text{Q}=1,4\text{-benzoquinone}$] and their charge-transfer salts”, Physica B, 査読有, Vol.405, No.11, 2010, pp.S2-S5
- ③ 坏広樹, 「純有機磁性伝導体の開発 - その2」, 兵庫県立大学理学部 低温センターだより, 査読無, Vol.3, 2010, pp.3-11
- ④ L. Martin, P. Day, S. Nakatsuji, J. Yamada, H. Akutsu, P. N. Horton, “BEDT-TTF Tris(oxalato)germanate(IV) Salts with Novel Donor Packing Motifs”, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, Vol.83, 2010, pp.419-423
- ⑤ L. Martin, P. Day, S. Nakatsuji, J. Yamada, H. Akutsu, P. N. Horton, “A molecular charge transfer salt of BEDT-TTF containing a single enantiomer of tris(oxalato)chromate (III) crystallised from a chiral solvent”, CrystEngComm, 査読有, Vol.12, 2010, pp.1369-1372
- ⑥ L. Martin, P. Day, P. N. Horton, S. Nakatsuji, J. Yamada, H. Akutsu, “Chiral conducting salts of BEDT-TTF containing a single enantiomer of tris(oxalato)chromate(III) crystallised from a chiral solvent”, J. Mater. Chem., 査読有, Vol.20, 2010, pp.2738-2742
- ⑦ T. Yamamoto, Y. Nakazawa, R. Kato, K. Yakushi, H. Akutsu, A.S. Akutsu, H. Yamamoto, A. Kawamoto, S.S. Turner, P. Day, “Charge fluctuation of the superconducting molecular crystals”, Physica B, 査読有, Vol.405(11), 2010, S237-S239
- ⑧ L. Martin, J.D. Wallis, P. Day, S.-i. Nakatsuji, J.-i. Yamada, H. Akutsu, “Chiral conductors from BEDT-TTF and related chiral donor molecules”, Physica B, Vol.405(11), 2010, S34-S36
- ⑨ H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, “A new anionic acceptor, 2-sulfo-3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinone and its charge-transfer salts”, CrystEngComm, 査読有, Vol.11, 2009, pp.2588-2592
- ⑩ 坏広樹, 「純有機磁性伝導体の開発 - その1」, 兵庫県立大学理学部 低温センターだより, 査読無, Vol.2, 2009, pp. 9-17
- ⑪ H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, “Novel Purely Organic Conductor with an Aminoxyl Radical, $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2(\text{PO-CONHCH}_2\text{-SO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PO = 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl Free Radical)”, Chem. Lett., 査読有, Vol.37(8), 2008, pp.882-883
- ⑫ H. Akutsu, K. Sato, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, “The first organic paramagnetic metal containing the aminoxyl radical”, J. Mater. Chem., 査読有, Vol.18, 2008, pp.3313-3315
- ⑬ T. Yamamoto, H. M. Yamamoto, R. Kato, M. Uruichi, K. Yakushi, H. Akutsu, A. Sato-Akutsu, A. Kawamoto, S. S. Turner, P. Day, “Inhomogeneous site charges at the boundary between the insulating, superconducting, and metallic phases of $\beta''\text{-type bis-ethylenedithio-tetrathiafulvalene molecular charge transfer salts}$ ”, Phys. Rev. B, 査読有, Vol.77, 205120, 2008, pp.1-14
- ⑭ H. Akutsu, R. Ohnishi, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, “Novel Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene-Based Organic Conductor with 1,1-Ferrocenedisulfonate”, Inorg. Chem., 査読有, Vol.46(21), 2007, pp.8472-8474
- ⑮ H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, “An anionic weak acceptor 2-aminomethylsulfo-3,5,6-trichloro-1,4-benzoquinone and its BEDT-TTF-based charge-transfer salts”, Solid State Communications, 査読有, Vol.144, No.3-4, 2007, pp.144-147
- ⑯ A. Akutsu-Sato, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, and P. Day, “Suppression of superconductivity in a molecular charge transfer salt by changing guest molecules: $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4[(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3](\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_{1-x}$ ”, Journal of Materials Chemistry, 査読有, Vol. 17, No.24, 2007, pp.2497-2499
- ⑰ L. Martin, P. Day, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, W. Clegg, R. W. Harrington, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, P. McMillan, S.

- Firth, "Metallic molecular crystals containing chiral or racemic guest molecules", CrystEngComm, 査読有, Vol.9, 2007, pp.865-867
- ⑩ T. Yamamoto, R. Kato, H. M. Yamamoto, A. Fukaya, K. Yamasawa, I. Takahashi, H. Akutsu, A. Akutsu, P. Day, "Technique for anisotropic extension of organic crystals: Application to temperature dependence of electrical resistance", Rev. Sci. Instrum., Vol.78, 083906, 2007, pp.1-11
- [学会発表] (計 122 件)
- ① 丸山友香, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「アニオニックアクセプター-2-sulfo-1,4-benzoquinone およびその電荷移動塩の開発」日本化学会第 91 春季年会 (2011) 2011 年 3 月 28 日 (横浜)
- ② 瀧川雄輝, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「新しいアニオニックアクセプター N,N'-Disulfo-2,5-dimethyl-1,4-benzoquinone diimine およびその電荷移動塩の開発」日本化学会第 91 春季年会 (2011) 2011 年 3 月 28 日 (横浜)
- ③ 河村篤, 小林憲二, 坏広樹, 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-COAC₂H₄SO₃⁻ (A = O, S, N(CH₃))とその電荷移動塩の開発」日本化学会第 91 春季年会 (2011) 2011 年 3 月 28 日 (横浜)
- ④ 坏広樹, 山下真司, 山田順一, 中辻慎一, Amalia I. Coldia, 「純有機磁性金属 κ-β''-(ET)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)の構造と物性(3) (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical)」日本化学会第 91 春季年会 (2011) 2011 年 3 月 29 日 (横浜)
- ⑤ 山本貴, 村岡佑樹, 吉元諒, 中澤康浩, 森脇太郎, 池本夕佳, 坏広樹, 坏 (佐藤) あかね, Peter Day, 薬師久弥, 「高分解能赤外顕微分光から見た、スピン液体および電荷揺らぎの実態」第 4 回分子科学討論会 (2010) 2010 年 9 月 16 日 (大阪)
- ⑥ 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「新しいアニオニックアクセプター N,N'-disulfo-1,4-benzoquinone diimine とその BEDT-TTF 塩の構造と物性」第 4 回分子科学討論会 (2010) 2010 年 9 月 16 日 (大阪)
- ⑦ 吉元諒, 山本貴, 中澤康浩, 森脇太郎, 池本夕佳, 坏広樹, 坏 あかね, Peter Day, 「β''-(ET)₄[Ga(C₂O₄)₃](H₃O)PhNO₂ の空間不均一性」第 4 回分子科学討論会 (2010) 2010 年 9 月 15 日 (大阪)
- ⑧ Hiroki Akutsu, "A Purely Organic Paramagnetic Metal, κ-β''-(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃), Where PO = 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical", UK-Japan Joint Seminar, 2010 年 8 月 9 日 (有馬)
- ⑨ H. Akutsu, S. Yamashita, J. Yamada, S. Nakatsuji, Y. Hosokoshi, S. S. Turner, "Purely Organic Molecule-based Paramagnetic Metal, κ-β''-(BEDT-TTF)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃) [PO = 2,2,5,5-Tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl Free Radical]", International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010 (ICSM 2010), 2010 年 7 月 8 日 (京都)
- ⑩ 坏広樹, 山下真司, 山田順一, 中辻慎一, 細越裕子, 「純有機磁性金属 κ-β''-(ET)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)の構造と物性(2) (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical)」日本化学会第 90 春季年会 (2010) 2010 年 3 月 28 日 (東大阪)
- ⑪ 阪上祥平, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「アニオニックアクセプター 2-Sulfo-3,5,6-tribromo-1,4-benzoquinone およびその BEDT-TTF 塩の構造と物性」日本化学会第 90 春季年会 (2010) 2010 年 3 月 26 日 (東大阪)
- ⑫ 小林憲二, 坏広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「電子供与性を有する新規アニオン N-Alkylsulfo-phenothiazine (Alkyl = propyl, butyl)とそれを対イオンとする電荷移動錯体の開発」日本化学会第 90 春季年会 (2010) 2010 年 3 月 26 日 (東大阪)
- ⑬ H. Akutsu, "Purely Organic Paramagnetic Metals Containing the Aminoxyl Radicals", The 3rd Japanese-Russian Workshop on Open Shell Compounds and Molecular Spin Devices, 2009 年 11 月 16 日 (淡路)
- ⑭ 坏広樹, 「純有機磁性金属 κ-β''-(ET)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)の構造と物性 (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free Radical)」新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」第 2 回領域会議 2009 年 10 月 16 日 (東京)
- ⑮ 坏広樹, 山下真司, 山田順一, 中辻慎一, 「純有機磁性金属 κ-β''-(ET)₂(PO-CONHC₂H₄SO₃)の構造と物性 (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free Radical)」第 3 回分子科学討論会 (2009) 2009 年 9 月 23 日 (名古屋)
- ⑯ 坏広樹, 笹井貴之, 山田順一, 中辻慎一, 「弱いアニオニックアクセプター (Br₂X-Q-NHCH₂SO₃⁻, Q = p-benzoquinone, X = Br or Cl) とその電荷移動塩の構造と物性」第 3 回分子科学討論会 (2009) 2009 年 9 月 22 日 (名古屋)
- ⑰ Lee Martin, John Wallis, Peter Day, Shin'ichi Nakatsuji, Jun-ichi Yamada, Hiroki Akutsu, Akane-Akutsu Sato, "Chiral Conductors From BEDT-TTF and Related Chiral Donor Molecules", 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), 2009 年 9 月 14

- 日 (ニセコ)
- ⑱ Takashi Sasai, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji, Scott S. Turner, "Structures and Properties of Anionic Acceptors and their Charge-Transfer Salts", 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets (ISCOM2009), 2009年9月13日 (ニセコ)
- ⑲ 坪広樹, 「機能性スルホ誘導体アニオンとそのBEDT-TTF塩の構造と物性」新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」物質開発+理論のA5(a)(b)合同班会議 2009年6月9日 (熱海)
- ⑳ H. Akutsu, "Organic Conductors with Functional Sulfonate Anions", The Fourth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS4), 2009年6月5日 (大阪)
- ㉑ 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「新しい純有機磁性金属 κ - β -(ET)₂(PO-CONHC₂H₄-SO₃)の構造と物性 (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical)」日本化学会第89春季年会(2009) 2009年3月29日 (船橋)
- ㉒ 坪広樹, 笹井貴之, 山田順一, 中辻慎一, 「アクセプター性を示すアニオンとそのドナー・アニオン型有機伝導体の構造と物性」日本化学会第89春季年会(2009) 2009年3月29日 (船橋)
- ㉓ 上野貴大, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「Ferrocene-CH₂NRCOCH₂SO₃⁻ (R = H-, CH₃-)アニオンとその電荷移動塩の構造と物性」日本化学会第89春季年会(2009) 2009年3月27日 (船橋)
- ㉔ Hiroki Akutsu, "Purely Organic Magnetic Metal", 4th UK-Japan Joint Seminar, 2009年1月15日 (光都, 兵庫)
- ㉕ 笹井貴之, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「弱いアクセプターアニオン(Br₃Q-NH-CH₂SO₃⁻; Q = p-benzoquinone)とその電荷移動錯体の開発」第2回分子科学討論会(2008) 2008年9月26日 (福岡)
- ㉖ 山下真司, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, Scott S. Turner, 「新しい純有機磁性伝導体 α -(BEDT-TTF)₂(PO-CONHCH₂SO₃) \cdot 2H₂O (PO = 2,2,5,5-tetramethyl-3-pyrrolin-1-oxyl free radical)の構造と物性」第2回分子科学討論会(2008) 2008年9月25日 (福岡)
- ㉗ Hiroki Akutsu, Akiko Yamashita, Keiko Sato, Shinji Yamashita, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji, Scott S. Turner, "Purely organic magnetic conductors", The 21st Congress of IUCr (国際結晶学会) Satellite Meeting, 2008年8月21日 (大阪)
- ㉘ Takashi Sasai, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji, Scott S. Turner, "Novel anionic weak acceptors and their charge-transfer salts", The 21st Congress of IUCr (国際結晶学会) Satellite Meeting, 2008年8月21日 (大阪)
- ㉙ Hiroki Akutsu, "Purely Organic Magnetic Conductors", 2nd Japan-Russia Joint Seminar, 2008年8月20日 (大阪)
- ㉚ Hiroki Akutsu, "Molecule-based Conductors with Organic Sulfonate Anions", Professor Peter Day 70th Birthday Celebrations, 2008年7月16日 (ロンドン)
- ㉛ 神林直哉, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「新規フェロセン誘導体アニオン CpFeCp-CH₂CONHCH₂SO₃⁻を対アニオンとする電荷移動塩の構造と物性」日本化学会第88春季年会(2008) 2008年3月28日 (池袋)
- ㉜ 金尾知樹, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「弱いドナー性を有するフェノチアジン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88春季年会(2008) 2008年3月28日 (池袋)
- ㉝ 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「新規アニオンニックアクセプター 2-sulfo-3,5,6-tribromo-1,4-benzoquinone およびその電荷移動塩の構造と物性」日本化学会第88春季年会(2008) 2008年3月27日 (池袋)
- ㉞ 山下真司, 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, TEMPO-NRCOCH₂SO₃⁻ (R = C₂H₄OCH₃, C₂H₄OC₂H₅, C₂H₄SC₂H₅)の合成とその電荷移動錯体の構造と物性」第37回構造有機討論会 2007年10月29日 (札幌)
- ㉟ Shinji Yamashita, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji, Scott S. Turner, "Structures and Properties of Novel Organic Magnetic Anions, TEMPO-NRCOCH₂SO₃⁻ (R = -C₂H₄OCH₃, -C₂H₄OC₂H₅, -C₂H₄SC₂H₅), and their Charge-transfer Salts", 機能性色素および先端材料に関する東アジアシンポジウム 2007年10月11日 (蔚山, 韓国)
- ㊱ Takashi Sasai, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji, Scott S. Turner, "Purely organic magnetic conductors with organic free radical sulfonates TEMPO-NRCOCH₂SO₃⁻ (R = *c*-C₃H₅, *c*-C₄H₇, *c*-C₅H₉, *c*-C₆H₁₁)", 機能性色素および先端材料に関する東アジアシンポジウム 2007年10月11日 (蔚山, 韓国)
- ㊲ 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「弱いアクセプターアニオンとその電荷移動錯体の構造と物性」第1回分子科学討論会(2007) 2007年9月19日 (仙台)
- ㊳ 笹井貴之, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「弱いアクセプター性を有する新しいアニオン(Cl₃Q-A-C₂H₄SO₃⁻; Q = p-benzoquinone, A = S, O, NCH₃)とその電荷移動

錯体の開発」第1回分子科学討論会(2007)
2007年9月17日(仙台)

- ③9 山下真司, 佐藤桂子, 坪広樹, 山田順一, 中辻慎一, 「新規ラジカルアニオン PROXYL-CONHCH₂SO₃⁻とその電荷移動塩の構造と物性」第1回分子科学討論会(2007) 2007年9月17日(仙台)
- ④0 坪広樹, 大西亮, 山田順一, 中辻慎一, 「 α ''-(BEDT-TTF)₄Fe(Cp-SO₃)₂6H₂O の構造と物性」第1回分子科学討論会(2007) 2007年9月17日(仙台)
- ④1 Hiroki Akutsu, "Molecular Conductors with Organic Functional Sulfonate Anions", 二国間(日露)交流事業 共同研究 日露合同セミナー 2007年8月23日(チェルノゴロフカ、ロシア)
- ④2 Hiroki Akutsu, "Molecular Conductors with Organic Functional Sulfonate Anions", Post-symposium in Himeji/Harima on Functional Aromatic Compounds (Post-ISNA) 2007年7月31日(光都、兵庫)
- ④3 Shinji Yamashita, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji, Scott S. Turner, "Structures and Properties of New Purely Organic Magnetic Anions, TEMPO-NRCH₂SO₃⁻ (R = -C₂H₄OCH₃, -C₂H₄OC₂H₅), and their Charge-transfer Salts", 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12) 2007年7月24日(淡路、兵庫)
- ④4 Takashi Sasai, Hiroki Akutsu, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji, Scott S. Turner, "Structures and Properties of Novel Organic Magnetic Anions, TEMPO-NRCH₂SO₃⁻ (R = *c*-C₃H₅, *c*-C₄H₇, *c*-C₅H₉, *c*-C₆H₁₁), and their Charge-transfer Salts", 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds (ISNA-12) 2007年7月23日(淡路、兵庫)
- ④5 坪広樹, 「弱いアクセプター性を有するアニオンを用いた有機電荷移動錯体の開発」分子性導体の機能・構造相関の研究と放射光利用研究会 2007年6月2日(光都、兵庫)

[図書] (計1件)

- ① K. Furuta, H. Akutsu, J. Yamada, S. Nakatsuji, S. S. Turner, "The first metallic salt containing ferrocene, β ''-(BEDT-TTF)₄(Fe(CpCONHCH₂SO₃)₂)₂·2H₂O, and novel ferrocene containing anions, CpFeCp-CONH-(*m*-, *p*-)C₆H₄SO₃⁻", in *Multifunctional Conducting Molecular Materials*, ed. by G. Saito, et al., RSC Publishing, Dorchester UK 2007, pp.63-66

[その他]

ホームページ等

http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/material/funct_mat2/index-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坪 広樹 (AKUTSU HIROKI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・助教

研究者番号:

(2) 研究分担者

中辻 慎一 (NAKATSUJI SHIN' ICHI)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・教授

研究者番号:

坪 あかね (AKUTSU AKANE)

兵庫県立大学・大学院物質理学研究科・客員研究員

研究者番号: