

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：33919  
 研究種目：基盤研究(B) (一般)  
 研究期間：2013～2015  
 課題番号：25288041  
 研究課題名(和文) コロネンを用いたエキゾチック分子集合体の開拓  
  
 研究課題名(英文) Exotic Molecular Assemblies based on Coronene  
  
 研究代表者  
 吉田 幸大 (Yoshida, Yukihiro)  
  
 名城大学・農学部・助教  
  
 研究者番号：10378870  
  
 交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：高対称多環芳香族炭化水素コロネンから成る電荷移動錯体の新規開発を推進した。交互積層型中性錯体において、コロネン分子の回転挙動が積層内の分子配列と相関を持つことを見出した。電解酸化により、世界初のコロネン陽イオン固体を開発した。有意な  $\pi$ - $\pi$  相互作用は持たず、分子性固体としては稀有な立方晶系をとる。電荷不均一に起因して半導体的挙動を示したが、高い室温電導度 ( $1.7 \text{ Scm}^{-1}$ ) を有する。また、積層構造を有するコロネン陽イオン塩の開発にも成功した。グラファイトより短い面間距離を有し、半導体的挙動を示した。この塩において、コロネン陽イオンの静的Jahn-Teller歪みの観測に世界で初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Charge transfer complexes based on a highly symmetric ( $D_{6h}$ ) polycyclic aromatic hydrocarbon, coronene, were systematically prepared. For the mixed-stacked neutral complexes, we found that the dynamic properties of coronene molecules largely depend on the molecular arrangement within the stacks.

The first coronene cation solid was prepared by electrooxidation. The salt belongs to the cubic system, which is exceptionally rare among molecular solids, and has no face-to-face  $\pi$ - $\pi$  interactions. It shows a high room-temperature conductivity ( $1.7 \text{ Scm}^{-1}$ ), although exhibiting semiconducting behavior associated with the charge disproportionation.

In addition, we obtained the coronene cation salts with  $\pi$ -stacking columns of coronene. The salts have interplanar distances shorter than that in graphite and show semiconducting behavior. For the salts, we succeeded in the first observation of a static Jahn-Teller distortion of coronene cations.

研究分野：固体物性化学

キーワード：多環芳香族炭化水素 軌道縮重 コロネン 電荷移動 超伝導 超分子ローター キャリア注入 分子配列

### 1. 研究開始当初の背景

多環芳香族炭化水素 (PAH) コロネン (図 1a) は、カルパチア石と呼ばれる有機鉱物として産出し、土星の衛星タイタンにも存在することが知られている。一方で、カーボンナノチューブやグラフェンの部分構造とも見なすことのできるコロネンは、その高い対称性 ( $D_{6h}$ ) に起因した縮重フロンティア軌道 (図 1c) をもつため、イオン性電荷移動 (CT) 錯体を形成した場合には、強磁性的相互作用やフェルミ準位での高状態密度 (高  $T_c$  BCS 型超伝導) が期待できる。有機分子を基盤とした電子物性発現において最も汎用性が高く有効な手法は分子間 CT 相互作用を利用することであるが、コロネンを用いた CT 錯体の報告例は非常に少ない。2010 年にアルカリ金属ドープ体 (コロネンは -3 価) の超伝導相 ( $T_c < 15$  K) が報告されたが、大気に不安定で結晶構造は不明である。酸化還元特性の観点から、コロネンは電子ドナー (D) と見なせず、コロネンを電子ドナーとして用いた CT 結晶は、1:1 中性 TCNQ (図 1d) 錯体が 1 例あるのみである。

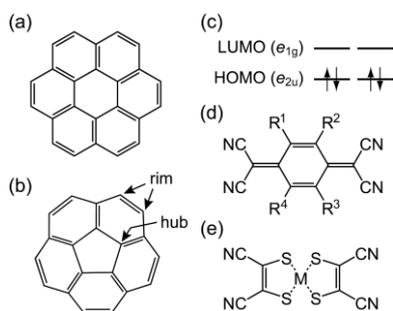


図 1 (a) コロネン分子、(b) コランニュレン分子、(c) コロネン分子のフロンティア軌道、(d) TCNQ 誘導体 ( $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$ : TCNQ,  $R^1 = R^3 = Me, R^2 = R^4 = H$ :  $Me_2TCNQ$ ,  $R^1 = R^3 = OMe, R^2 = R^4 = H$ :  $(MeO)_2TCNQ$ ,  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = F$ :  $F_4TCNQ$ )、(e)  $M(mnt)_2$  分子 ( $M = Ni, Pt$ )。

### 2. 研究の目的

コロネンの高対称性を利用して、分子回転と電子状態がカップリングした CT 型超分子ローター (課題 1) や、軌道縮退に起因した高  $T_c$  超伝導体 (課題 2) の開発を行う。課題 1 では、多彩な酸化還元特性を有する電子アクセプター (A) や陰イオンとの CT 錯体を開発し、コロネン分子の集合形態や CT 相互作用 (電荷移動度) と回転挙動 (回転速度、活性化エネルギー) の相関関係を抽出する。さらに、GHz オーダーで回転するイオン性超分子ローターを開発し、分子回転による電子物性制御を実現する。課題 2 においては、高対称陰イオンを用いてコロネンの軌道縮退が保持された高対称陽イオンラジカル固体を系統的に開発し、高  $T_c$  超伝導相を見出す。さらに、外場 (静水圧、一軸歪圧、電界) 印加や化学ドーピング等による電子物性制御を行いながら、 $T_c$  変化の調査ならびに電子相図の作成を推進する。

### 3. 研究の方法

拡散法、溶媒蒸発法、共昇華法、電解酸化法等を駆使して、新規コロネン CT 錯体を系統的に開発する。X 線回折ならびに固体 NMR 測定から、結晶構造 (分子配列、分子間相互作用) と分子回転挙動の相関関係を抽出する。また、電気抵抗や静磁化率等の諸物性測定から、分子回転-電子物性カップリングならびに新奇電子相の探索を行う。

### 4. 研究成果

(1) 中性 CT 錯体の系統的開発 (雑誌論文 ⑧): 拡散法もしくは溶媒蒸発法により、9 種類の TCNQ 誘導体 (図 1c) を電子アクセプターとした計 11 種類の新規中性 CT 錯体を開発した。うち 9 種類は 1:1 組成を有し、DA 型交互積層構造 (図 2a) を形成する。残り 2 種類は、DDA 型交互積層構造 (図 2b) を有する 2:1 錯体である。各錯体の CT エネルギー ( $h\nu_{CT}$ ) を、コロネンと TCNQ 誘導体の第 1 酸化還元電位の差 ( $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(D) - E_{1/2}(A)$ ) に対してプロットした結果が図 2c である。いずれの錯体も Torrance によって提言された V 字曲線近辺にプロットされ、コロネンと TCNQ 誘導体間に CT 相互作用が存在することを確認した。また、V 字曲線の中性側にプロットされることから、これら CT 錯体の基底状態は中性であることが分かった。

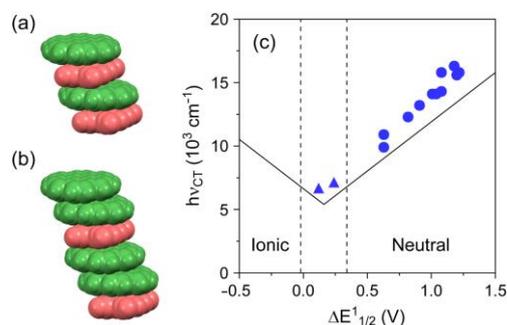


図 2 (a) DA 型交互積層と (b) DDA 型交互積層 (緑色: コロネン、赤色: TCNQ 誘導体)。(c) コロネン CT 錯体の Torrance V 字プロット。電子アクセプターは TCNQ 誘導体 (●) もしくは  $M(mnt)_2$  (▲)。TTF-TCNQ (TTF: tetrathiafulvalene) 系において金属的挙動 (部分 CT 状態) が観測された  $\Delta E_{1/2}$  領域を 2 本の点線で表す。V 字曲線は TTF-TCNQ 系における理論曲線を表す。

(2) 低温駆動する超分子ローターの開発 (雑誌論文 ⑧): 平面型錯陰イオン  $M(mnt)_2^-$  (図 1e;  $M = Ni, Pt$ ) を用いた電解酸化により、中性 CT 錯体  $(coronene^0)_5[Ni(mnt)_2^0]_2-(CH_2Cl)_2$  ならびに  $(coronene^0)_3[Pt(mnt)_2^0]_2-(CH_2Cl)_2$  を得た。図 2c に示すように両錯体は V 字曲線の谷近傍にプロットされる。中性-イオン性相転移の発現が期待されたが、静磁化率測定では 2 K まで有意な磁気モーメントは観測されなかった。両錯体はほぼ同形構造であったために、以下では  $Ni(mnt)_2$  錯体に焦点を絞って研究成果を報告する。

結晶中でコロネン分子は DDA 型交互積層を

形成しており、カラムの横にもコロネン分子が存在する (図 3a)。カラム内のコロネン分子対は ring-over-bond 型重なり様式を有し、 $\pi$  平面は平行ではなく  $4.7^\circ$  傾いている。この抑制された  $\pi$ - $\pi$  相互作用に起因して、100 K においても面内分子回転を示唆する大きな熱揺らぎが観測された (図 3b)。

図 3c に固体  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの温度依存性を示す。低温では線幅が 30 kHz 以上のブロードなバンドが観測されるが、昇温すると約 60 K 以上で motional narrowing に由来する線幅の急激な減少が確認された。これはコロネン分子の回転が 60 K まで維持されていることを意味しており、X 線回折測定で観測された大きな分子面内熱揺らぎとも合致する。本錯体は、低温でも安定に駆動する前例のない CT 型超分子ローターである。

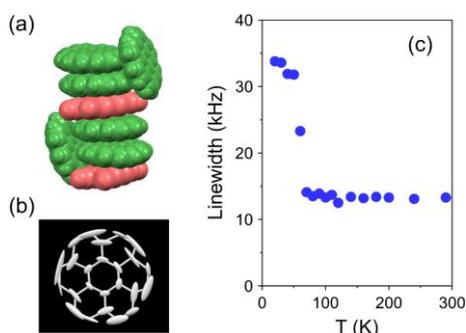


図 3 (coronene)<sub>5</sub>[Ni(mnt)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> における (a) 分子配列の模式図 (緑色: コロネン、赤色: Ni(mnt)<sub>2</sub>)、(b) DDA 交互積層内のコロネン分子 (50% 確率楕円体 @ 100 K)、(c) 固体  $^1\text{H}$  NMR スペクトルの線幅の温度依存性。

(3) 等方的 3 次元構造を有するコロネン陽イオンラジカル塩の開発 (雑誌論文⑦):  $O_h$  対称モリブデンハライドクラスター  $\text{Mo}_6\text{X}_{14}^{2-}$  陰イオン ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) 存在下での電解酸化により、(coronene)<sub>3</sub> $\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  を得た。これらは同形構造を有するため、以下では (coronene)<sub>3</sub> $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  に焦点を絞り、研究成果を報告する。

本錯体は、分子性固体としては稀有な立方晶系 (空間群  $Pm\bar{3}m$ ) をとる。コロネン分子は各結晶軸の midpoint に位置し、最近接の 8 つのコロネン分子 (重心間距離は 9.6 Å) を通して等方的な 3 次元  $\pi$  電子ネットワークを構築している (図 4a; 逆ペロブスカイト構造とみなすことができる)。各サイトでは、互いに分子面内に 90 度回転した 2 種類のコロネン分子が 1/2 の確率で配位する。コロネン分子自体は 4 回回転軸をもたないが、この “merohedral disorder” のために、空間群から要請される疑似的な 4 回回転軸を形成している。本錯体は、超伝導体  $\text{A}_3\text{C}_{60}$  (A: アルカリ金属; 空間群  $Fm\bar{3}m$ ) 以外で merohedral disorder が確認された最初の例である。

ESR や光吸収分光測定から、本錯体中のコロネン分子はラジカル陽イオン種であることを確認し、本錯体が世界初のコロネン陽イオンラジカル固体であることを明らかにし

た。Raman 散乱測定から  $A_{1g}$  モードの分裂が観測された。このモードはコロネン分子の価数と相関をもつため、 $A_{1g}$  モードの分裂は電荷不均一状態を示唆している。

重水素化コロネン ( $\text{C}_{24}\text{D}_{12}$ ;  $d_{12}$ -coronene) を用いて作成した ( $d_{12}$ -coronene)<sub>3</sub> $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  の 163 K での固体  $^2\text{H}$  NMR スペクトルを図 4c に示す。 $I = 1$  核スピン由来の核四極子分裂を示唆する粉末パターンが確認された。60 度フリップ運動を仮定したシミュレーション解析により、結晶中でコロネン分子は面内回転しており、回転速度の異なる 2 つの回転種が存在することが分かった。回転速度は 5 MHz と 300 MHz と見積もられ、強度比から各々の回転種は charge-rich ならびに charge-poor コロネン分子に帰属できる。Arrhenius 的挙動を仮定すると、コロネン分子は室温で約 10 GHz の超高速回転していることが分かった。

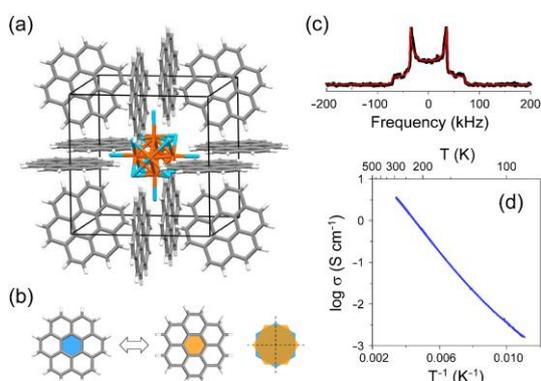


図 4 (a) (coronene)<sub>3</sub> $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  の結晶構造、(b) コロネン分子の merohedral disorder、(c) ( $d_{12}$ -coronene)<sub>3</sub> $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  の 163 K における固体  $^2\text{H}$  NMR スペクトル (赤色実線はシミュレーション結果)、(d) (coronene)<sub>3</sub> $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  の 2.0 GPa 静水圧下における電導度 ( $\sigma$ ) の温度依存性。

(coronene)<sub>3</sub> $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  は常圧下で  $1.7 \text{ S cm}^{-1}$  と比較的高い室温電導度を示す。半導体的挙動を示すが、良電導体だと判断できる。2.0 GPa 静水圧下での電導度測定も行ったが、金属化には成功していない (図 4d)。部分 CT 状態にもかかわらず金属挙動が観測されなかった理由として、有意な  $\pi$ - $\pi$  相互作用が存在しないことと電荷不均一状態にあることが考えられる。 $\text{Mo}_6\text{X}_{14}^{2-}$  と同形構造を有する 3 価陰イオン  $\text{Mo}_6\text{Br}_{12}\text{S}_2^{3-}$  を用いたコロネンの電解酸化も試みたが、単結晶は得られていない。

(4) 積層構造を有するコロネン陽イオンラジカル塩の開発 (雑誌論文②, ④):  $O_h$  対称 Lindqvist 型クラスター  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{2-}$  陰イオン ( $M = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$ ) 存在下での電解酸化により、(coronene)<sub>3</sub> $\text{M}_6\text{O}_{19}$  を得た。他にも様々なイソポリモリブデン酸 ( $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\alpha$ - $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ) やイソポリタングステン酸 ( $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$ ) を用いて電解酸化を試みたが、単結晶として得られたのは (coronene)<sub>3</sub> $\text{M}_6\text{O}_{19}$  のみであった。これらは同形構造 (空間群  $P\bar{1}$ ) を有するため、以下では主に (coronene)<sub>3</sub> $\text{W}_6\text{O}_{19}$  に焦点を絞り、研究成果を報告する。

結晶学的に独立な2つのコロネン分子(A, B)は、 $\cdots\text{AABAAB}\cdots$ の順に整列した $\pi$ 積層を構築する(図5a)。A-A対ではグラフィイトやBernal積層2層グラフェンと同様のring-over-atom型重なり様式が確認された。2分子の $\pi$ 平面はほぼ平行で、面間距離は3.16 Åと見積もられた。この値は、グラフィイト(3.35 Å)、コロネン単体固体(3.43 Å)、密度汎関数理論(DFT)法を用いて最適化した中性コロネン分子間の面間距離(3.34-3.51 Å)より短く、酸化により電子が欠損したHOMO軌道がダイマーを形成することにより安定化したためだと考えられる。

一方、A-B対はring-over-bond型重なり様式を有する。2分子の $\pi$ 平面は平行ではなく $2.6^\circ$ の二面角をもつ。分子Bを挟んだ2つの分子Aの面間距離の半分で定義したA $\cdots$ B間距離は3.21 Åと見積もられた。

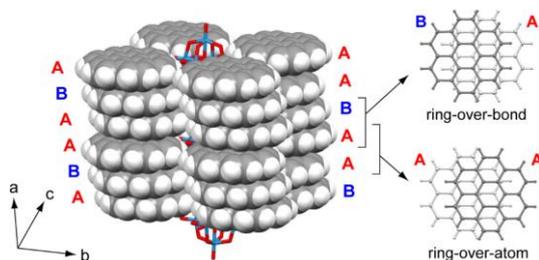


図5 (coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>の結晶構造

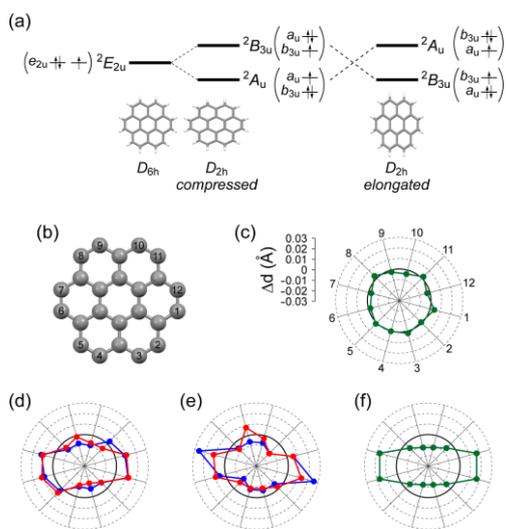


図6 (a) コロネン分子のHOMO軌道のJahn-Teller歪み、(b) コロネン分子(外側12個の炭素原子に付けた番号*i* = 1-12は、(c)のレーダーチャート周辺の番号に対応)、(c) DDA型交互積層を有する中性CT錯体(coronene)<sub>2</sub>(F<sub>4</sub>TCNQ)、(d) (coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>中の分子A、(e) (coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>中の分子B、(f) DFT計算で構造最適化されたコロネン陽イオン(D<sub>2h</sub>対称)、における $\Delta d_i$ のレーダーチャート( $\Delta d_i$ については本文を参照)。最大の $\Delta d_i$ を示す炭素原子を*i* = 1とした。

コロネンが酸化されると、Jahn-Teller効果によりHOMO( $e_{2u}$ )の縮退が解けて $a_u$ と $b_u$ 軌道に分裂する(図6a)。このとき、分子は $D_{6h}$ 対称性から $D_{2h}$ に低下する。

各コロネン分子の中心から外側12個の炭

素原子までの距離 $d_i$ ( $i = 1-12$ ; 図6b)について、それらの平均値からのズレ $\Delta d_i$ ( $= d_i - \Sigma d_i / 12$ )を評価した。DDA型交互積層を有する中性CT錯体(coronene)<sub>2</sub>(F<sub>4</sub>TCNQ)(図6c)では各炭素原子の $\Delta d_i$ に差異はなく、コロネン分子はほとんど歪んでいないのに対し、(coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>中のコロネン分子(図6d, e)は、DFT計算から構造最適化された $D_{2h}$ 対称コロネン陽イオン(図6f)と同程度に歪んでいる。この結果は、(coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>中のコロネン分子が酸化されていることの証左であり、結晶中でコロネン陽イオンが静的Jahn-Teller歪みを起こしていることを世界で初めて確認した。重要なのは、分子AとBの両方が同程度のJahn-Teller歪みを起こしている点である。Raman散乱測定においても、(coronene)<sub>3</sub>MoCl<sub>14</sub>で観測された $A_{1g}$ モードの分裂は確認されず、本錯体においては電荷不均一は起きていないと考えられる。

(coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>は $3.0 \text{ S cm}^{-1}$ と比較的高い室温電導度をもつが、半導体的挙動を示す(図7a)。活性化エネルギーは24 meVと非常に小さい。2 GPa程度の静水圧印加により室温電導度は上昇し、活性化エネルギーは低減するが、4.0 GPaまで金属的挙動は観測されなかった(図7b)。DFT法に基づく第一原理バンド計算から、(coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>のフェルミ準位はエネルギーギャップ内に位置することが分かった(図7c-e)。つまり、ギャップは23 meVと非常に小さいが、(coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>はバンド絶縁体とみなすことができる。

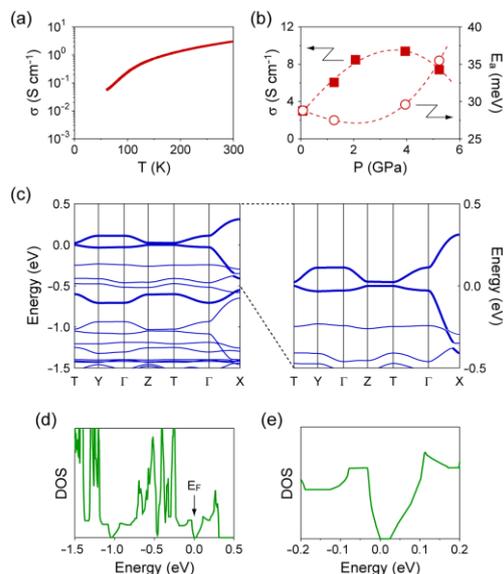


図7 (coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>における(a) 電導度( $\sigma$ )の温度依存性ならびに(b) 電導度と活性化エネルギー( $E_a$ )の圧力依存性。第一原理バンド計算による(c) (coronene)<sub>3</sub>W<sub>6</sub>O<sub>19</sub>のバンド分散ならびに(d) 状態密度(DOS)。(e) (d)の拡大図。フェルミ準位( $E_f$ )を基準零点としている。

(5) 結晶構造-分子回転の相関関係(雑誌論文②, ⑤): (1)で記述した通り、4種類のTCNQ誘導体(TCNQ, Me<sub>2</sub>TCNQ, (MeO)<sub>2</sub>TCNQ, F<sub>4</sub>TCNQ; 図1d)を用いて、1:1組成のコロネン中性CT錯体を開発した。いずれもDA型交互積層を

形成しており、積層内で隣接するコロネンと TCNQ 誘導体は ring-over-bond 型の重なり様式を有する (図 8a)。このコロネンと TCNQ 誘導体の分子面はわずかに傾いており、二面角 ( $\theta$ ; 図 8b 挿入図) は 0.50-2.40° と見積もられた。d<sub>12</sub>-coronene を用いてこれらの同形錯体を合成し、固体 <sup>2</sup>H NMR 測定を行った。いずれの錯体においてもコロネン分子は面内回転しており、60 度フリップ運動を仮定してシミュレーション解析を行った。173 K における回転速度 ( $k_{rot}$ ) は  $\theta$  と相関を持つこと (図 8b)、ならびに F<sub>4</sub>TCNQ 錯体以外はコロネン単体固体中のコロネン (10 kHz) よりも高速で回転していることを見出した。

単体固体、6 種類の中性 CT 錯体、3 種類のイオン性 CT 錯体中のコロネン分子の 293 K における  $k_{rot}$  と活性化エネルギー ( $E_a$ ) の関係を図 8c に示す。両パラメータ間には明確な相関があり、分離積層内ではコロネンの分子回転が著しく抑制されることが分かった。逆に、隣接分子と  $\pi$ - $\pi$  相互作用を形成しないコロネン分子は、GHz オーダーの超高速回転を行う。図 8c から分かるように、集合形態によりコロネン分子の回転速度を 6 桁以上制御することに成功した。

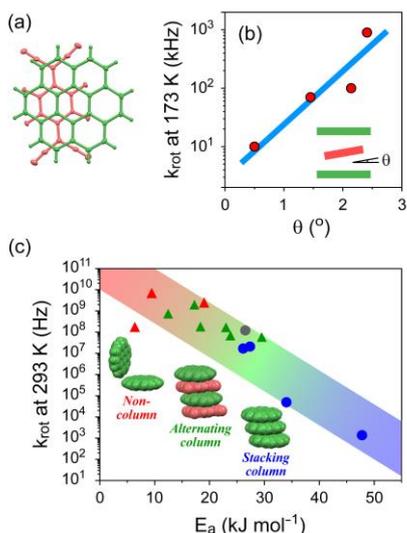


図 8 (a) (coronene) (TCNQ) における ring-over-bond 型重なり様式 (緑色: コロネン分子、赤色: TCNQ 分子)、(b) 173 K における回転速度 ( $k_{rot}$ ) とコロネン・TCNQ 誘導体間の二面角  $\theta$  の相関、(c) CT 固体中のコロネン分子の 293 K における回転速度 ( $k_{rot}$ ) と活性化エネルギー ( $E_a$ ) の相関 (●: コロネン単体、●: コロネン分離積層、▲: 交互積層、▲: 非  $\pi$  積層)。

(6) ボウル型 PAH コランニュレンを用いた CT 錯体の開発 (雑誌論文⑥): コランニュレン分子 (図 1b) は、フラーレン部分構造の中で最小の湾曲分子であり、コロネン分子とは異なり「表裏」に違いがある。さらに、フラーレンやカーボンナノチューブとは異なり、凸曲面と凹曲面の両方が開放されている。本研究課題では、コランニュレン分子の両曲面における平面  $\pi$  共役分子との  $\pi$ - $\pi$  相互作用について知見を得るために物質開発を推進し、

TCNQ との CT 錯体を得ることに成功した。

減圧加圧下での共昇華により、2:1 錯体を得た。16.7×10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup> に CT バンドが観測され、コランニュレンが電子ドナーとして機能していることを確認した。図 9a に *b* 軸投影図を示す。コランニュレンのみから構成される分離積層と、コランニュレンと TCNQ が交互に並んだ交互積層の 2 種類の  $\pi$  積層が存在し、いずれも *a* 軸方向に積層している。交互積層内のコランニュレンと TCNQ は、図 9b, c に示すように両曲面において ring-over-atom 型の重なり様式をもつ。拡張 Hückel 法を用いてコランニュレン分子の HOMO と TCNQ 分子の LUMO 間の重なり積分を計算したところ、凸曲面側 ( $a_1 = 1.30 \times 10^{-2}$ ) では凹曲面側 ( $a_2 = -9.61 \times 10^{-4}$ ) よりも 1 桁以上大きな絶対値をもつことが分かった (図 9d)。この結果は、凸曲面側でのみ HOMO 係数の大きな hub 炭素が隣接 TCNQ 分子と C··C 原子間接触していることと対応しており、コランニュレン分子の表裏で CT 相互作用に差異があることを実験的に初めて確認した。

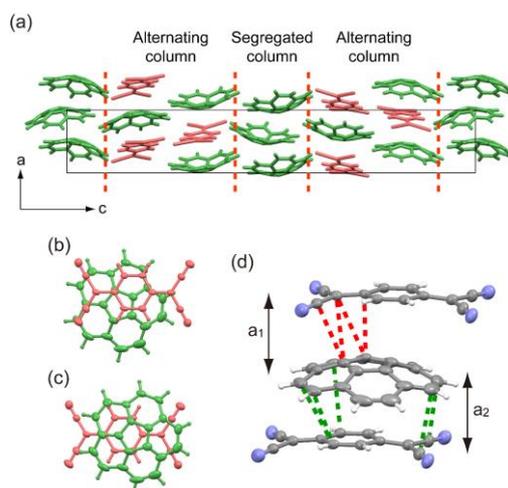


図 9 (a) (corannulene)<sub>2</sub>TCNQ の結晶構造 (緑色: コランニュレン分子、赤色: TCNQ 分子)、交互積層内における (b) 凸曲面側ならびに (c) 凹曲面側の ring-over-atom 型重なり様式、(d) 交互積層内の隣接コランニュレン・TCNQ 間の  $\pi$ - $\pi$  相互作用。赤色ならびに緑色点線は、hub 炭素ならびに rim 炭素が関与した短い C··C 原子間接触を示す ( $a_1$ ,  $a_2$ : 重なり積分)。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 24 件)

① Y. Yoshida, K. Isomura, Y. Kumagai, M. Maesato, H. Kishida, M. Mizuno, G. Saito, Coronene-Based Charge-Transfer Complexes, J. Phys.: Condens. Matter, 印刷中. 査読有

② Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito, Conducting  $\pi$  Columns of Highly Symmetric Coronene, the Smallest Fragment of Graphene, Chem. Eur. J. 22, 6023-6030 (2016). 査読有

DOI: 10.1002/chem.201505023

DOI: 10.1002/chem.201300865

③ Y. Yoshida, H. Ito, M. Maesato, Y. Shimizu, H. Hayama, T. Hiramatsu, Y. Nakamura, H. Kishida, T. Koretsune, C. Hotta, G. Saito, Spin-Disordered Quantum Phases in a Quasi-One-Dimensional Triangular Lattice, *Nature Phys.* 11, 679-683 (2015). 査読有  
DOI: 10.1038/NPHYS3359

④ Y. Yoshida, Y. Kumagai, M. Mizuno, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, G. Saito, Improved Dynamic Properties of Charge-Transfer-Type Supramolecular Rotor Composed of Coronene and F<sub>4</sub>TCNQ, *Cryst. Growth Des.* 15, 5513-5518 (2015). 査読有  
DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01138

⑤ Y. Yoshida, Y. Kumagai, M. Mizuno, G. Saito, Structure-Property Relationship of Supramolecular Rotators of Coronene in Charge-Transfer-Solids, *Cryst. Growth Des.* 15, 1389-1394 (2015). 査読有  
DOI: 10.1021/cg5017774

⑥ Y. Yoshida, K. Isomura, Y. Nakamura, H. Kishida, G. Saito, Charge-Transfer Complex Formed with Bowl-Shaped Corannulene as Electron Donor and Planar 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane as Electron Acceptor, *Chem. Lett.* 44, 709-711 (2015). 査読有  
DOI: 10.1246/cl.150115

⑦ Y. Yoshida, M. Maesato, Y. Kumagai, M. Mizuno, K. Isomura, H. Kishida, M. Izumi, Y. Kubozono, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin, Isotropic Three-Dimensional Molecular Conductor Based on Coronene Radical Cation, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014, 3871-3878 (2014). 査読有  
DOI: 10.1002/ejic.201400119

⑧ Y. Yoshida, Y. Shimizu, T. Yajima, G. Maruta, S. Takeda, Y. Nakano, T. Hiramatsu, H. Kageyama, H. Yamochi, G. Saito, Molecular Rotors of Coronene in the Charge-Transfer Solids, *Chem. Eur. J.* 19, 12313-12324 (2013). 査読有  
DOI: 10.1002/chem.201300578

⑨ Y. Yoshida, M. Maesato, M. Ishikawa, Y. Nakano, T. Hiramatsu, H. Yamochi, G. Saito, Charge-Transfer Solids Using Nucleobase: Supramolecular Architectures Composed of Cytosine and [Ni(dmit)<sub>2</sub>] Assembled by Multiple Hydrogen Bonds and Heteroatomic Contacts, *Chem. Eur. J.* 19, 12325-12335 (2013). 査読有

[学会発表] (計55件)

① Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito, Coronene-Based Cation Radical Salts with Segregated Columns, *Pacificchem 2015*, 米国ハワイ州ホノルル, 2015年12月15-20日.

② Y. Yoshida, Y. Kumagai, M. Mizuno, K. Isomura, H. Kishida, G. Saito, Coronene-Based Supramolecular Rotors, *Pacificchem 2015*, 米国ハワイ州ホノルル, 2015年12月15-20日.

③ Y. Yoshida, K. Isomura, H. Kishida, Y. Kumagai, M. Mizuno, M. Sakata, T. Koretsune, Y. Nakano, H. Yamochi, M. Maesato, G. Saito, Formation of  $\pi$ - $\pi$  Stacking of Cationic Coronene, *ISCOM 2015*, ドイツバイエルン州バートゴギング, 2015年9月6-11日.

④ Y. Yoshida, M. Maesato, Y. Kumagai, M. Mizuno, K. Isomura, H. Kishida, M. Izumi, Y. Kubozono, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin, First Coronene Cation Radical Salt: Isotropic Three-Dimensional Molecular Conductor, *ICSM 2014*, フィンランドトゥルク, 2014年6月30日-7月5日.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉田 幸大 (YOSHIDA, Yukihiro)  
名城大学・農学部・助教  
研究者番号: 10378870

### (2) 研究分担者

前里 光彦 (MAESATO, Mitsuhiko)  
京都大学・理学研究科・准教授  
研究者番号: 60324604

### (3) 連携研究者

武田 定 (TAKEDA, Sadamu)  
北海道大学・理学研究科・教授  
研究者番号: 00155011

水野 元博 (MIZUNO, Motohiro)  
金沢大学・自然科学研究科・教授  
研究者番号: 70251915