

# 機能性分子集合体の開拓と解析

大塚 晃弘



大塚 晃弘 (おおつか あきひろ)

昭和 38 年生. 昭和 61 年上智大学理工学部化学科卒業. 平成 3 年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士課程修了(理学博士). 同年京都大学理学部教務職員. 平成 7 年大学院理学研究科助手. 平成 14 年低温物質科学研究センター助手. 平成 19 年同センター助教. 平成 26 年同センター准教授. 平成 28 年大学院理学研究科准教授(現職). この間, 平成 10 年 2 月から 1 年間(米国テンプル大)及び平成 15 年 9 月から 3 ヶ月間(米国アラバマ大)は文部(科学)省在外研究員. 平成 17 年及び 29 年 BCSJ Award Article(BCSJ 賞, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1921-1928 (2005)., *ibid.*, **90**, 1073-1082(2017). 各々吉田ら及び平松らと共著)受賞.

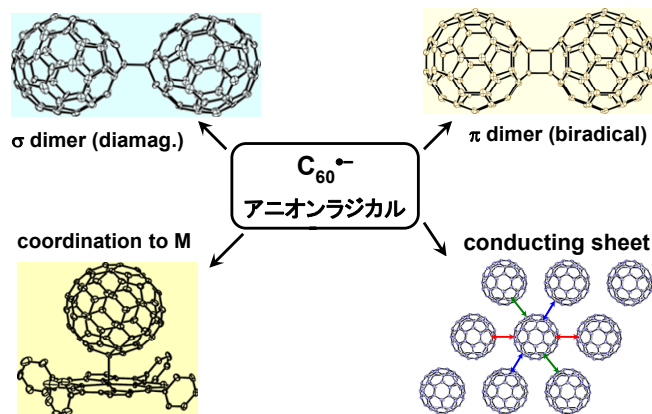
低分子量有機物やフラーレンなどの分子性集合体(液体も含む)の機能性開拓と解析を行っている. 主として導電性に着目し, 結晶構造, 磁性, 転移現象, 等々の諸性質から, 新たな機能性物質開拓の指針を探る研究を行っている.

## フラーレン誘導体, フタロシアニン, ポルフィリン等を用いた錯体開拓

$C_{60}$  誘導体とドナー間の電子移動条件を, 酸化還元電位により数式化した.  $C_{60}(CN)_2$ , CoTPP,  $(C_6H_6)_2Cr$  から成る 3 元系錯体単結晶を作成し,  $C_{60}(CN)_2$  と Co に結合を見出した.

二次元層状構造で初めてのフラーレン金属(MDABCO<sup>+</sup>) $\cdot$ TPC $\cdot$ ( $C_{60}^{\bullet-}$ )を開発した(下図右下, 層内の分子配列の様子).

ロシア科学アカデミーの研究グループと共同研究を継続している.



これまでに開発してきた種々の分子集合体中でのフラーレン( $C_{60}$ )アニオンラジカルの集合様式の例. 左上: 単結合 1 本で二量化した反磁性種, 右上: 単結合 2 本で結合したビラジカル種, 左下: 金属ポルフィリン誘導体の中心金属と  $C_{60}$  骨格の炭素が温度変化により結合-開裂を示す系, 右下:  $C_{60}$  アニオンラジカルが二次元三角格子状の伝導層を形成する系.

## 新規な $C_{60}$ 電荷移動錯体の作製と $C_{60}$ の電子受容性評価及び超伝導体の開発

電荷移動吸, 酸化還元電位から,  $C_{60}$  の電子受容性が *s*-テトラシアベンゾ程度に弱いことを示し, イオンの錯体の必要条件を示した. OMTTF $\cdot$  $C_{60}\cdot$ PhH の結晶構造を明らかにした. 中性-イオン性境界の  $Cp^*_2Fe$  錯体が強磁性的挙動を示す場合があることを見出した.

トルエン中で作製した  $K_3C_{60}$ ,  $Rb_3C_{60}$  について転移点近傍の磁化測定を行い, これらの超伝導体ではゆらぎの効果が無視できない事を, コヒレンス長解析により明らかにした.  $C_{60}$  中性電

荷移動錯体に対する穏和条件でのアルカリ金属ドーピングにより、ドーピング前の結晶構造を保ったまま超伝導が発現することを示した。

### TTF 系分子または芳香族炭化水素による分子導体の開発

直鎖アルキル基を有する一連の非対称ドナーを合成し、単一成分の融点、電子供与能、電気比抵抗、電荷移動錯体、陽イオンラジカル塩の作製、構造、物性を検討した。イオン性の強いものは、気水界面においてLB膜が作製できることを示し、構造と導電性を明らかにした。アルカリ金属(K, Rb, Cs)を芳香族炭化水素化合物(ピレン, ペリレン, コロネン)に気相ドーピングし、SQUID磁化測定により10 K以下程度でスピングラス等の現象を示す例を見出した。C<sub>7</sub>TET-TTF·TCNQは約60 °Cで成分(液体C<sub>7</sub>TET-TTF及び微結晶TCNQ)へ解離し数桁の抵抗減少を示す。種々のデータからこの状態の電導は、電子(又はホール)によるものであり、有機物液体半導体を設計するための指針を導出中である。

1. Synthesis and Physical Properties of C<sub>6</sub>S<sub>8</sub> Compounds with their Formation of Monolayers and LB Films at Air-water Interface, A. Otsuka, G. Saito, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata, K. Honda, M. Goto, M. Kurahashi, *Synthetic Metals*, **27**, B575-B580 (1988)
2. Superconducting Characteristics of M<sub>3</sub>C<sub>60</sub> (M=K, Rb) under Magnetic Field, A. Otsuka, T. Ban, G. Saito, H. Ito, T. Ishiguro, N. Hosoi, T. Shinjo, *Synthetic Metals*, **56**(2-3), 3148-3153 (1993)
3. Preparation and Physical Properties of Some C<sub>60</sub> Charge Transfer Complexes, A. Otsuka, T. Teramoto, Y. Sugita, T. Ban, and G. Saito, *Synthetic Metals*, **70**(1-3), 1423-1424 (1995)
4. Preparation of C<sub>60</sub> Charge Transfer Complexes with Organic Donor Molecules and Alkali Doping, A. Otsuka, G. Saito, S. Hirate, S. Pac, T. Ishida, A. A. Zakhidov, K. Yakushi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **488**, 495-500 (1998)
5. Formation of Single-Bonded (C<sub>60</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> and (C<sub>70</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> Dimers in Crystalline Ionic Complexes of Fullerenes, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, G. Saito, A. Otsuka, Y. Yoshida, R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(33), 10074-10083 (2003)
6. Negatively Charged π-(C<sub>60</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub> Dimer with Biradical State at Room Temperature, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**(29), 9292-9293 (2006)
7. Polarization of Charge-Transfer Bands and Rectification in Hexadecylquinolinium 7,7,8-Tricyanoquinodimethanide and Its Tetrafluoro Analog, A. Honciuc, A. Otsuka, Y.-H. Wang, S. K. McElwee, S. A. Woski, G. Saito, R. M. Metzger, *J. Phys. Chem.*, **110**(31), 15085-15093 (2006)
8. A Two Dimensional Organic Metal Based on Fullerene, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(28), 4829-4832 (2010)
9. Magnetic properties and stability of negatively charged doubly bonded C<sub>120</sub><sup>2-</sup> dimers, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *New Journal of Chemistry*, **35**(9), 1829-1835(2011)
10. Metallic and Mott Insulating Spin-Frustrated Antiferromagnetic States in Ionic Fullerene Complexes with a Two-Dimensional Hexagonal C<sub>60</sub><sup>•-</sup> Packing Motif, D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, M. Maesato, M. Uruichi, K. Yakushi, A. F. Shevchun, H. Yamochi, G. Saito, R. N. Lyubovskaya, *Chem. Eur. J.*, **20**(24), 7268-7277 (2014)
11. Coordination Complexes of Fullerene C<sub>60</sub> with Rhodium {Cp\*Rh<sup>II</sup>(μ-Cl)}<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>,η<sup>2</sup>-C<sub>60</sub>) and (Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>){Cp\*Rh<sup>I</sup>Cl(η<sup>2</sup>-C<sub>60</sub>)}<sup>-</sup>. Temperature-Induced Charge Transfer from Rh<sup>I</sup> to η<sup>2</sup>-C<sub>60</sub>, D. V. Konarev, A. V. Kuzmin, S. S. Khasanov, S. I. Troyanov, A. Otsuka, H. Yamochi, H. Kitagawa, R. N. Lyubovskaya, *Organometallics*, **36** (20), 4032-4037 (2017)