

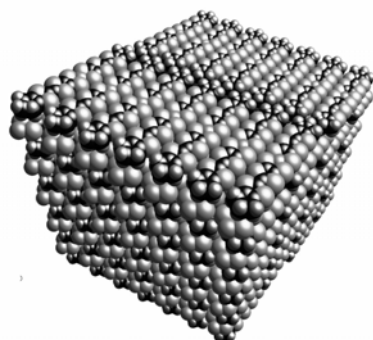
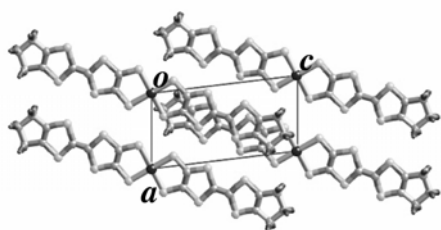
## 平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書

◆記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書記入要領」を参照してください。

ローマ字		KOBAYASHI AKIKO					
①研究代表者氏名		小林 昭子		②所属研究機関・部局・職		東京大学大学院理学系研究科・教授	
③研究課題名	和文	中性単一成分分子性金属の創成と展開					
	英文	Creation and Development of Neutral Single-Component Molecular Metals					
④研究経費 金額単位：千円	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度		総合計	
	28,600	9,200	9,200	8,400		55,400	
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在							
氏名	所属研究機関・部局・職		現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）			
小林 昭子	東京大学大学院理学系研究科・教授		分子物性化学	総括および中性拡張型ジチオレン金属錯体の構造決定と物性評価			
藤原 絵美子	東京大学大学院理学系研究科・助手		分子物性化学	中性拡張型ジチオレン金属錯体の合成と結晶作成および物性測定			
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>近年、機能性分子物質の開発研究は表面ナノテクノロジーと結び付いた単一分子を対象とする物質開発から、三次元的に集積した分子固体の機能開発まで極めて広範囲に渡るようになった。我が国は有機半導体の研究以来分子性伝導体の研究の長い伝統を持ち、これまで多くの知見が蓄積されてきた。特に、有機超伝導体の発見以来、導電性分子物質の開発に興味を持つ化学者は、新たな有機超伝導体を作ることを最大の目標に、従来の有機超伝導体を手本として、更に新しい分子性伝導体を開発することを目指して研究を展開してきた様に思われる。しかし、現在は、このような従来型の分子性伝導体の研究を越えて次世代の機能性分子伝導体の研究を推進することが強く求められている。筆者等は2001年に、それまでの分子性伝導体とは異なり、単一分子のみで構成された金属結晶[Ni(tmdt)<sub>2</sub>]を報告した。この中性単一分子による金属結晶の実現により、従来の無機・有機物質群とは異なる新しい導電性物質群の創成が期待できるようになった。本研究では、これまでの研究成果を発展させ、拡張型テトラチアフルバレン骨格を持つジチオレン金属錯体による中性単一成分分子性超伝導体、高い転移温度をもつ(強)磁性金属および溶解性分子性金属等の実現を目標とし、配位子の修飾や中心金属の選択により一連の新物質を創成し、この分子性結晶と金属結晶の性質をあわせ持つ新しい物質群の構造、物性および機能性を明らかにしようというものである。</p>							

⑦研究成果の概要 (研究目的に対する研究成果を必要に応じて図表等を用いながら、簡潔に記入してください。)

研究計画では転移温度の高い単一分子磁性金属、超伝導体、有機溶媒に可溶性単一分子金属の開発を目指した。転移温度の高い単一分子磁性金属に関しては、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  ( $\text{tmdt}=\text{trimethylenetetrafulvalenedithiolate}$ )と同型構造を持ち、奇数個の電子をもつ金錯体分子 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ を合成し、この錯体分子の結晶が、従来の分子性伝導体では考えられないことであるが、代表的な反強磁性無機金属であるマンガンの転移温度(約100K)より高温の110Kにおいて反強磁性秩序を持つ事を見出した。また未発表であるが、ごく最近マイクロ単結晶の伝導度の実験により転移温度以下においても金属的な電気抵抗の温度依存性を確認し、多結晶試料の実験により得られていた結論を確認できた。このように高い磁気転移を持つ分子性金属は勿論初めてであり、この研究により当初の目標を達成できた。また超伝導体については、最近合成に成功した分子性合金 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Au}_x(\text{tmdt})_2]$  ( $0 < x < 1$ )の結晶は $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ よりも大きなファルミ面を持つと考えられ、従って超伝導の実現に有利であると予想される。微小結晶の単結晶の電気抵抗の測定を行った処、通常では残留抵抗が観測されるはずの2K以下の低温で僅かではあるが抵抗が減少を始め、また、反磁性の増大が観測された。この結果は、結晶中に微量な超伝導部分を含む事を強く示唆するものである。本結果は単一分子性超伝導体の存在を明確に示すものであり、今後、本合金系に限らず大きな超伝導部分を持つ結晶を見出すことが、重要な課題である。また、一連の $[\text{Ni}_{1-x}\text{Au}_x(\text{tmdt})_2]$ の粉末結晶のX線パターンを調べた結果、 $x$ の全領域で同型構造を持つ合金が得られ、又、磁氣的測定により、 $x$ の減少(Niの増加)と共に反強磁性磁気転移温度は減少を示すが、 $x > 0.6$ 以上では反強磁性金属状態が出現することが判明した。特に、 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ では高純度な微小結晶の合成および磁気測定を繰り返し試み、110Kの反強磁性磁気転移温度以下で $\pi$ 伝導電子と共存する磁気モーメントの大きさを推定した。一方、通常有機溶媒に可溶性単一分子の開発は側鎖を付けた分子の合成なども試みられたが、これまでのところ成功していない。単一分子性金属結晶は分子性結晶でありまた同時に金属結晶であり、有機溶媒への可溶性と金属結合は相反する性質であるので、有機溶媒に可溶性金属結晶を得ることが困難であるのは当然予想された事である。しかし、有機溶媒に溶ける金属の開発は、分子を素材とする新たなエレクトロニクス材料の実現への道を開く可能性をもつ今後の重要課題の一つであると考えている。



$[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ の構造  
最初の単一分子性金属、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$   
と同型である。

最近有機ドナーの伝導電子と磁性アニオンの局在電子との間の $\pi$ - $d$ 相互作用に注目した研究が盛んになされている。本研究においても、中心金属の $d$ スピンと拡張TTF型配位子の上の $\pi$ 伝導電子が直接接触しているために、これまでの磁性有機伝導体に比べ非常に大きな $\pi$ - $d$ 相互作用が実現するという新たな可能性を検討するために $[\text{Cu}(\text{dmdt})_2]$ を合成した。結晶中では配位子同士が代表的な有機超伝導体の構造として有名な「 $\kappa$ 型構造」と類似した配列をとり、極めて密な特徴的な構造をなし、 $\text{Cu}^{2+}$ の $S=1/2$ スピンの80%程度の大きさの局在磁気モーメントを持つ常磁性高伝導体であることが判明した。これに対して、 $3d^{10}$ の閉殻構造を持つ $\text{Zn}^{2+}$ の錯体では磁性を持たず、ひずみの少ない構造が期待される。実際 $[\text{Zn}(\text{tmdt})_2]$ を合成し、Spring-8の放射光を用いたX線粉末回折によりその構造を決定した。予想通りZnの回りの配位状況は四面体的で、二つの配位子のなす角度は理想的な正四面体角に近く89.6度であった。また、新たな磁性伝導体を作成することを目的に $\text{Co}^{2+}$ と拡張TTF型配位子を用いた単一成分分子性伝導体である $[\text{Co}(\text{dt})_2]_2$ を合成し、その構造や物性を調べた。微小結晶しかできないため、Spring-8の放射光を用い、X線粉末回折実験を行い、GA法とRietveld法により構造を決定した。 $[\text{Co}(\text{dt})_2]_2$ は金属錯体として粉末データによりかなり複雑な未知の構造が決まった珍しい例である。

その結果、中性分子は2個の $\text{Co}(\text{dt})_2$ ユニットがface to faceで重なる2量体構造をとっていることが明らかとなった。また、室温伝導度は $19\text{Scm}^{-1}$ で、Pauli常磁性を示し、0.6Kの極低温まで高伝導を保つことが判明した。単結晶を得ることが出来れば、単一分子性超伝導体の探索へのヒントが得られることが期待される。

⑧特記事項 (この研究において得られた独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、当該研究分野及び関連研究分野への影響等、特記すべき事項があれば記入してください。)

本研究によりこれまでに得られた特記事項は以下のとおりである。

1) 筆者らは銅やナトリウムなどの金属元素の場合のように、一種類の分子が自己集積して自然に金属結晶をつくり出すという、従来にない新しい特性を持つ分子を合成することに成功した(*Science*, 2001, **291**, 285-287)。この新しい単一分子だけで出来た分子性金属  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  ( $\text{tmdt}=\text{trimethylenetetrafulvalenedithiolate}$ )が金属の厳密な証明であるフェルミ面を持っていることを証明するために、本研究では、田中・徳本(産総研)・Brooks (FSU)等と共同で米国フロリダ州立大学の強磁場実験施設の 33 テスラ強磁場を使用し、マイクロカンチレバーを用いた微小結晶の磁化測定を行った。その結果  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ の磁気量子振動の観測に成功し、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ が電子とホールからなる三次元的なフェルミ面を持つ金属であることを確認した。また、より詳細な情報を得るために、石橋(産総研)によって第一原理擬ポテンシャル法と局所密度近似(LDA)を用いたバンド構造計算が行われた。分子設計の考察によって推定されていたようにFermi準位を横切るバンドは2本存在し、分子のHOMOとLUMOに由来することがわかった。求められたFermi面の断面積は、磁気量子振動測定実験の結果を、角度依存性も含め良く再現した。これらの研究により新たに設計・合成された中性単一分子の結晶、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ が3次元金属であることを実験的に完全に証明することができた。1種類分子が自己凝集して自然に自由電子を発生させ、金属結晶を形成することはこれまでほとんどの化学者が考えなかったことであると思われ、分子や分子性結晶の概念の拡張に関わる基本的な重要性をもつ結果であると考えられる。

2) 中性ジチオレン金錯体はニッケル錯体と同様平面4配位である。しかしニッケル錯体と異なり分子全体で奇数電子を持っているので、電気的・磁気的な観点からこの対を作らない電子の振る舞いが注目される。拡張型TTF骨格を持つジチオレン金錯体 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$ を合成し、その粉末X線構造解析、磁化率測定、ESR測定を行ったところ、最初の単一分子性金属 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ と同型であり、110K付近に反強磁性磁気相転移を観測した。鹿野田(東大工)等による $^1\text{H}$ NMRの測定の結果、磁気転移を示す緩和率の発散と、二次モーメントの急激な立ち上がりが見られた。粉末結晶(およびごく最近の微小単結晶)の電気伝導度測定、および石橋、寺倉(北大)による第一原理バンド計算からこの単一成分分子は三次元金属で、相転移の下の温度でもFermi面が消えずに残っており、金属的伝導性を示すこと、また三次元Fermi面は $a^*/2$ をnesting vectorとする擬一次的なFermi面を擁していることがわかった。20 Kにおける粉末構造解析から、低温においても室温構造と比較し、大きな構造変化がないことからこの磁気転移はこれまでの有機物で観測されたことのない高い転移温度を持つSDW転移であると考えられる。100Kという「高温」に反強磁性転移をもつだけでなく、転移後も反強磁性磁気構造と金属状態が共存する状況は従来の磁性分子性金属の開発研究の常識を遙かに超えているのではないと思われる。無機金属マンガンの100 Kの反強磁性相転移を超える、高い磁気転移温度を持つ単一分子性磁性金属の発見は、単一分子性金属の大きな可能性を示すものであろう。

3) 従来の分子性金属の設計条件を検討し、単一分子性金属を作る構成分子はHOMO-LUMO gapが極めて小さく赤外領域に電子遷移を持つような「異常分子」であることが必要条件であると、述べてきたが、実際に単一成分分子性金属結晶である $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ や $[\text{Ni}(\text{dmdt})_2]$  ( $\text{dmdt} = \text{dimethyltetrafulvalenedithiolate}$ )の粉末結晶の電子吸収スペクトルを調べ、これらの系では単一分子の集合体によるこれまでの最長波長吸収帯( $2200 \text{ cm}^{-1}$ )を示すことがわかった。このように小さな $\pi$ 電子系しか持たない平面 $\pi$ 分子がこのような長波長に電子吸収帯を持つことはあまり考えられなかったことであると思われるが、それは単一分子性金属の設計の考え方の正しさを示すものである。

⑨研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

学術論文

1. Dual-Action Molecular Superconductors with Magnetic Anions : B.Zhang, H.Tanaka, H.Fujiwara, H.Kobayashi, E.Fujiwara and A.Kobayashi, J.Am.Chem.Soc., **124**, 9982-9983 (2002).
2. A Conducting Crystal Based on A Single-Component Paramagnetic Molecule, [Cu(dmdt)<sub>2</sub>](dmdt = Dimethyltetrathiafulvalenedithiolate) : H.Tanaka, H.Kobayashi and A.Kobayashi, J.Am.Chem.Soc. **124**, 10002-10003 (2002).
3. Syntheses, Structures and Physical Properties of Palladium Complexes with an Extended-TTF Dithiolate Ligand, Bis(di-*n*-propylthiotetrathiafulvalenedithiolato) palladate : W.Suzuki, E.Fujiwara, A.Kobayashi, A.Hasegawa, T.Miyamoto and H.Kobayashi, Chem.Lett., **2002** 936-937.
4. Fermi Surface and Internal Magnetic Field of the Organic Conductors  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub>: S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, T.Yakabe, Y.Terai, M.Tokumoto, A.Kobayashi, F.Sakai, H.Tanaka and H.Kobayashi, Phys.Rev. **B65** 113101-1-113101-4 (2002).
5. Development and Physical Properties of Magnetic Organic Superconductors Based on BETS Molecules [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene]: H.Kobayashi, E.Fujiwara, H.Fujiwara, H.Tanaka, H.Akutsu, I.Tamura, T.Otsuka, A.Kobayashi, M.Tokumoto and P.Cassoux, J.Phys.Chem.Solids, **63**,1235-1238 (2002).
6. An Indication of Magnetic-Field-Induced Superconductivity in a Bifunctional Layered Organic Conductor,  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>4</sub> : H.Fujiwara, H.Kobayashi, E.Fujiwara and A.Kobayashi, J.Am.Chem.Soc. **124**, 6816-6817 (2002).
7. Magnetic Molecular Conductors Based on BETS Molecules and Divalent Magnetic Anions [BETS = Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene] : E.Fujiwara, V.Gritsenko, H.Fujiwara, I.Tamura, H.Kobayashi, M.Tokumoto and A.Kobayashi, Inorg.Chem., **41**, 3230-3238 (2002).
8. A Series of Organic Conductors,  $\kappa$ -(BETS)<sub>2</sub>FeBr<sub>x</sub>Cl<sub>4-x</sub>(0≤x≤4), Exhibiting Successive Antiferromagnetic and Superconducting Transitions : E.Fujiwara, H.Fujiwara, H.Kobayashi, T.Otsuka and A.Kobayashi, Adv.Mater., **2002**, 1376-1379.
9. Structural and Electrical Properties of Novel Molecular Conductors Based on Extended-TTF Donors BDT-TTP and I<sup>-</sup>Anions: H.B.Cui, T.Otsuka, A.Kobayashi, Y.Misaki and H.Kobayashi, Bull.Chem.Soc.Jpn., **76**, 97-102 (2003).
10. Highly Conducting Crystals Based on Single-Component Gold Complexes with Extended-TTF Dithiolate Ligands : W.Suzuki, E.Fujiwara, A.Kobayashi, Y.Fujiwara, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, H.Fujiwara and H.Kobayashi, J.Am.Chem.Soc., **125**, 1486-1487 (2003).
11. Molecular Design and Development of Single-component Molecular Metal : A.Kobayashi, W.Suzuki, E.Fujiwara, H.Tanaka, Y.Okano, H.Kobayashi, Synth.Met., **133-134**, 393-395 (2003).
12. Novel Electronic Properties under Magnetic Fields in Organic Conductors  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub>: S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, T.Yakabe, Y.Imanaka, T.Terai, S.Yasuzuka, M.Tokumoto, F.Sakai, A.Kobayashi, H.Tanaka, H.Kobayashi, L.Balicas, J.S.Brooks, Synth.Met., **133-134**, 481-483 (2003)
13. Novel Features of the Newly discovered Field-Induced Superconducting Phase of  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>: J. S. Brooks, L. Balicas, K. A. Stoor, H. Kobayashi, H. Tanaka , A. Kobayashi and M. Tokumoto, Synth. Met., **133**, 485-488 (2003).
14. Development of Single-component Molecular Metals Based on Extended-TTF Dithiolate Ligands: A.Kobayashi, W.Suzuki, E.Fujiwara, H.Tanaka, Y.Fujishiro, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, Y.Okano, H.Kobayashi, Synth.Met., **135-136**, 511-513 (2003).
15. Magneto-Resistance Experiment of  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>0.40</sub>Ga<sub>0.60</sub>Cl<sub>4</sub>: B. Zhang, H.Tanaka, A.Kobayashi, and H. Kobayashi, Synth.Met., **135**, 529-530 (2003).
16. Structures and physical properties of nickel complexes : E.Fujiwara, A.Kobayashi and H.Kobayashi: Synth.Met., **135-136**, 535-536 (2003).

- ⑨研究成果の発表状況 (続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文 (掲載が確定しているものを含む。) の全著者名、論文名、学協会誌名、巻 (号)、最初と最後のページ、発表年 (西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)
17. Structural and Physical Properties of Single-Component Molecular Conductors Based on Magnetic Metal Complexes: H. Tanaka, H. Kobayashi and A. Kobayashi, Synth. Met., **135-136**, 549-550 (2003).
  18. Syntheses and Physical Properties of New Organic Conductors with Lanthanoid Chloride Complex Anions : H.B.Cui, T.Otsuka, E.Fujiwara, A.Kobayashi, Y.Misaki, H.Kobayashi, Synth.Met., **135-136**, 641-642 (2003).
  19. Interplay of Magnetism and Superconductivity in BETS Conductors (BETS=bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene) : H.Kobayashi, B.Zhang, H.Tanaka, H.Fujiwara, T.Otsuka, E.Fujiwara and A.Kobayashi, Synth.Met., **137**, 1157-1162 (2003).
  20. Grobal Phase Diagram of the Magnetic Field-induced Organic Superconductors  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub>: S. Uji, T. Terashima, C. Terakura, T. Yakabe, Y. Terai, S. Yasuzuka, Y. Imanaka, M. Tokumoto, A. Kobayashi, F. Sakai, H. Tanaka, H. Kobayashi, L. Balicas and J. Brooks, J. Phys. Soc. Jpn., **72**, 369-373 (2003).
  21. Millimeter-wave Investigation of the Antiferromagnetic Phase in  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> in High Magnetic Field: I. Rutel, S. Okuno, J. S. Brooks, E. Jobilong, H. Kobayashi, A. Kobayashi, and H. Tanaka , Phys. Rev. B **68**, 144435 1-6 (2003).
  22. Magnetism of Metallic Molecular Crystals with Rare-Earth Complex Anions, T. Otsuka, H-B Cui, A. Kobayashi, Y. Misaki and H. Kobayashi, J. Solid State Chem., **168**, 444-449 (2003).
  23. High Field Alloy, Thermoelectric, and mm Wave Studies of the Field Induced Superconducting State in  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub>: J. S. Brooks, S. Uji, E.S. Choi, I.B. Rutel, H. Kobayashi, A.Kobayashi, H. Tanaka, and M. Tokumoto, Brazilian J. Phys. **33**, 690-694 (2003)
  24. Infrared Electronic Absorption in a Single-Component Mlecular Metal : A.Kobayashi, M.Sasa, W.Suzuki, E.Fujiwara, H.Tanaka, M.Tokumoto, Y.Okano, H.Fujiwara, and H.Kobayashi: J.Am.Chem.Soc., **126**, 426-427 (2004).
  25. Syntheses, Structures, and Physical Properties of Nickel Bis(dithiolene) Complexes Containing Tetrathiafulvalene (TTF) Units : E.Fujiwara, A.Kobayashi, H.Fujiwara, and H.Kobayashi, Inorg.Chem., **43**, 1122-1129 (2004).
  26. Investigation of the Field-induced Phases in  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Cl<sub>4</sub>: J. S. Brooks, S. Uji, E. S. Choi, H. Kobayashi, A. Kobayashi, H. Tanaka and M. Tokumoto, J. Phys.IV France, **114**, 175-181 (2004).
  27. The Effect of Pressure on the Phase Diagram of the Magnetic Field-induced Superconducting State of  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub>: L. Balicas, V. Barzykin, K. Storr, J. S. Brooks, M. Tokumoto, S. Uji, H. Tanaka, H. Kobayashi and A. Kobayashi, J. Phys.IV France, **114**, 199-203 (2004).
  28. A comparative mid-infrared study of superconductor BETS<sub>4</sub>Hg<sub>2.84</sub>Br<sub>8</sub> and metal BETS<sub>4</sub>Hg<sub>3</sub>Cl<sub>8</sub>: N.Drichko, B.Petrov, B.N.Semkin, R.M.Vlasova, O.A.Bogdanova, E.I.Zhilyaeva, R.N.Lyubovskaya, I.Olejniczak, H.Kobayashi and A.Kobayashi, J.Phys. IV France, **114**, 305-307 (2004).
  29. *H-T* phase Diagram of  $\lambda$ -(BETS)<sub>2</sub>FeCl<sub>4</sub> under High Pressure: Y. J. Jo, H. Kang, T. Tanaka, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Kobayashi, S. Uji and W. Kang, J. Phys.IV France, **114**, 323-325 (2004).
  30. Recent progress in development of single-component molecular metals : A.Kobayashi, E.Fujiwara, W.Suzuki, M.Sasa, Y.Fujishiro, E.Nishibori, M.Takata, M.Sakata, Y.Okano, H.Fujiwara and H.Kobayashi, J.Phys. IV France, **114**, 419-424 (2004).
  31. Development of New Magnetic Organic Conductors Based on Donor Molecules with Stable Organic Radical Part: H. J. Lee, H. B. Cui, H. Fujiwara, H. Kobayashi E. Fujiwara and A. Kobayashi, J. Phys.IV France, **114**, 533-535 (2004).
  32. (BETS)<sub>2</sub> center dot C-60 Complex and BETS salts with Square-planar Platinatate(II), Nickelate(II) anions: (BETS)<sub>4</sub> center dot Pt(CN)<sub>4</sub>, (BETS)<sub>4</sub> center dot Ni(CN)<sub>4</sub>: N.Spitsina, A.Dubrovskii, L.Buravov, G.Shilov, O.Dyachenko, Y.Okano, and A.Kobayashi, J.Phys. IV France, **114**, 577-579 (2004).

⑨研究成果の発表状況(続き) (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(掲載が確定しているものを含む。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会、特許等の発表状況について記入してください。なお、代表的な論文3件に○を、また研究代表者に下線を付してください。)

33. Crystal Structure of  $[(C_2H_5)_2(CH_3)_2N][Pd(dmit)_2]_2$  at High Pressure : Y.Okano, T.Adachi, B.Narymbetov, H.Kobayashi, B.Zhou, and A.Kobayashi, Chem.Lett., **33**, 938-939 (2004).
34. Novel  $\pi$ -Extended Donors Containing a 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolin-1-yloxy Radical Designated for Magnetic Molecular Conductors: E.Fujiwara, A.Kobayashi, H.Fujiwara, T.Sugimoto and H.Kobayashi, Chem.Lett. **33**, 964-965 (2004).
35. The Pressure Effect on the Antiferromagnetic and Superconducting Transition of  $\kappa$ -(BETS) $_2$ FeBr $_4$ : T. Otsuka, H. Cui, H. Fujiwaras, H. Kobayashi, E. Fujiwara and A. Kobayashi, J. Mater. Chem., **14**, 1682-1685 (2004).
36. Synthesis, Structure and Physical Properties of a New Organic Conductor Based on a  $\pi$ -Extended Donor Containing a Stable PROXYL Radical: H. Fujiwara, H. -J. Lee, H. -B. Cui, H. Kobayashi, E. Fujiwara and A. Kobayashi, Adv. Mater., **16**, 1765-1769 (2004).
37. Observation of Three-dimensional Fermi Surfaces in a Single-component Molecular Metal, [Ni(tm $dt$ ) $_2$ ]: H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Ishibashi, D. Graf, E. S. Choi, J. S.Brooks, S. Yasuzuka, Y. Okano , H. Kobayashi and A. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc. **126**, 10518-10519 (2004).
38. Single-component Molecular Metals with Extended-TTF Dithiolate Ligands: A. Kobayashi, E. Fujiwara and H. Kobayashi, Chem. Rev., **104**, 5243-5264 (2004).
39. Ab Initio Electronic Structure Calculation for Single-Component Molecular Conductor Au(tm $dt$ ) $_2$  (tm $dt$  = trimethylenetetrafulvalenedithiolate): S.Ishibashi, H.Tanaka, M.Kohyama, M.Tokumoto, A.Kobayashi, H.Kobayashi, and K.Terakura, J.Phys.Soc.Jpn., **74**, 843-846 (2005).
40. Crystal Structures and Physical Properties of Single-component Molecular Conductors Consisting of Nickel and Gold Complexes with Bis(trifluoromethyl)tetrathiafulvalenedithiolate Ligands: M.Sasa, E.Fujiwara, A.Kobayashi, S.Ishibashi, K.Terakura, Y.Okano, H.Fujiwara and H.Kobayashi: J.Mater.Chem. **15**, 155-163 (2005)
41. Magnetic Transitions of Single-Component Molecular Metal [Au(tm $dt$ ) $_2$ ] and Its Alloy Systems, B. Zhou, E. Fujiwara, A. Kobayashi, T. Higashi, E. Nishibori, M. Sakata, H. Cui, K. Takahashi and H. Kobayashi, J. Am. Chem. Soc., **128**, 2872-2873 (2006).

#### 国際学会発表

1. Highly Conducting Crystals Based on Single-Component Complex Molecules with Extended-TTF Dithiolate Ligands: A.Kobayashi, "Functional Organic and Inorganic Materials with Electrical Conductivity, Superconductivity, Ferromagnetism and Other Functions" (Rennes, France) (平成 15 年 9 月).
2. Recent Progress in Development of Single-Component Molecular Metals: A.Kobayashi, "International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets", ISCOM' 2003 (Port-Bourgenay, France) (平成 15 年 9 月).
3. Development of Single-component Antiferromagnetic Molecular Metal with TN of about 100K and Analogous Conductors with Se-containing Extended-TTF Type Ligands: A.Kobayashi, "International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals "(ICSM 2004) (Wollongong, Australia) (平成 16 年 6 月).
4. Single-Component Molecular Conductors: A.Kobayashi, "Organic Semiconductors & Conductors -Half Century & Future Prospects"-(藤原セミナー「有機半導体・有機導体:半世紀と将来展望」)(北海道) (平成 17 年 9 月).
5. Development of Metallic Crystals Composed of Single-Component Molecules-Molecular Alloy System and Related Monoanion Complexes: A.Kobayashi, "International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets", ISCOM' 2005 (Key West, USA) (平成 17 年 9 月).