

π 電子系と d 電子の相互作用をもつ分子集合体の構築と物性

Studies on synthesis and electronic structures of molecular assemblies possessing specific interaction of π and d electrons

代表研究者	東京工業大学理学部教授 Prof., Faculty of Sci., Tokyo Inst. of Tech. Yukoh KAIZU	海 津 洋 行
協同研究者	東京工業大学理学部教授 Prof., Faculty of Sci., Tokyo Inst. of Tech. Toshiaki ENOKI	榎 敏 明
	東京工業大学理学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Sic., Tokyo Inst. of Tech. Eiichi NAKAMURA	中 村 栄 一
	茨城大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Engng., Ibaraki Univ. Osamu OONO	大 野 修
	東京工業大学理学部助手 Res. Assoc., Faculty of Sci., Tokyo Ints. of Tech. Kazuya SUZUKI	鈴 木 和 也
	東京工業大学理学部助手 Res. Assoc., Faculty of Sci., Tokyo Inst. of Tech. Satoshi AOKI	青 木 敏

Recently, electrical conducting materials including superconducting materials have been extensively studied on the basis of organic compounds and metal oxides. In these researches, basic studies related to molecular design, electronic structures and electron transport mechanisms play an important role as well as applied studies for materials development. In the present work, as a basic study on conducting materials, we developed metal-organic-composite molecular based conducting materials where π -conduction electrons in the organic part are coupled to localized magnetic moments of the metal part. The interaction between the two parts (π -d interaction), which is considered to be an organic analogue of the s-d interaction in ordinary metallic magnets, generates a new class of conducting materials with novel nature such as the coexistence of electrical conduction and magnetism. The results of the work are summarized as follows:

(1) In the course of the present studies using structurally interesting chromium complexes, we have established a number of new synthetic methods useful for the designing of structures capable of d- π interactions. When the present studies were going on, superconductivity of doped buckminsterfullerenes was reported, and we have also focused our attention on the designing of structurally complex fullerene derivatives, and has succeeded in the synthesis of organofullerenes suitable for the formation of monolayer of C_{60} .

(2) We characterized spectral properties of the face-to-face stacking phthalocyanine dimers, a trimer, and a tetramer and their radicals by the observations of VIS absorption spectra, magnetic circular dichroism and ESR, and by the using of configuration interaction calculation with the localized orbital basis set. We also found that the (2+2) tetramer is a biradical in the ground state.

(3) We developed charge transfer complexes between TTF type organic donors and

3d-transition metal halide anions where the former gives π -conduction carriers and the latter localized magnetic moments. Among the materials investigated, (BEDT-TTF)₆Cu₂Br₈ consists of two-dimensional conducting sheets and magnetic sheets. The interaction between Cu²⁺ moments is found to be strongly enhanced by the mediation of the π -electrons on the organic conducting sheets.

研究目的

近年、有機化合物あるいは金属酸化物などを用いて導電性材料、超伝導材料の開発研究が盛んに行われつつある。これらの研究においては応用的な材料開発はもとより、機能性材料のデザイン、電導メカニズム、超伝導発現機構などの基礎的研究が将来の発展にとって極めて重要である。

有機伝導体、超伝導体においては、有機分子の持つ π 電子が伝導担体として存在し、特色ある伝導特性、超伝導性を示す。一方、酸化物超伝導体では、遷移金属のd電子の磁性が高温超伝導の発現機構に深く関わっている可能性がある。

本研究は導電性物質の基礎研究として、s電子系ではなく π 電子からなる伝導電子系とdおよびf電子系間の相互作用を持つ分子集合体の構築とその物性を明らかにすることを目的に、有機化学、錯体化学、および物理化学の三つのグループが協力して行った。

研究の経過と結果

本研究で目指すような合理設計に基づく材料の開発には、一定の三次元的な配置を有する金属-化合物錯体を構築することが望ましい。しかし、ここで要求されるような高エネルギーのd軌道を有する金属と有機化合物を自在に結晶化させ、一方で結晶状態において望みのように配列させて電気伝導性を賦与する手法は現在のところほとんど知られていない。このような背景のもとに、金属錯体の誘導体化に関して検討を行い、金属部分を損わずに金属錯体の有機配位子部分を化学修飾して金属錯体集合体を合成する方法を確立した。これまで一般に行われてきたような、金属錯体(MA)の合成を金属部分(M)と有機部分(A)を直接結合させるのではなく、MとAをあらかじめ適当なスペーサーを用いて結合させておいてか

ら、有機部分Aで結合させる方法である。すなわち化学的活性の高い遷移金属のカルベン錯体をモデルに金属錯体を含む複雑な有機分子骨格の構築をねらい、カルベン錯体のジアニオンを利用して多くの不斉中心を持つ金属錯体を合成することに成功した。また、NMRスペクトルによる構造研究などにより、反応機構に関する検討を行い、カルベン活性種の化学反応性の見地から見ても、新しい反応形式を見つけることができた。

C₆₀をはじめとするフラレン類に関する研究は、現在世界中で急速に進んでいる。これらの研究は構造研究に始まったが、現在その領域は超伝導、生理活性などの多くの分野へと拡大しつつある。フラレンの化学変換による新しい物質の合成、新しい機能や物性を持つ誘導体の合成には、信頼度の高い汎用性を持った有機残基の導入手法の開発が鍵である。本研究では分極したトリメチレンメタンとC₆₀との熱的な付加環化反応によるC₆₀の選択的な化学修飾法を見いだした。さらにフラレンの骨格を保ちながら、C₆₀誘導体を化学変換する方法を検討した結果、水に溶解エマルジョンを形成するカルボン酸誘導体を合成することに成功した。

芳香族化合物の一種として考えられていたC₆₀は今日では求電子的性質を示すポリオレフィンとしての挙動を示すことが明らかになってきている。すでに中村らが開発した方法に従い、ジアルコキシシクロプロパンの加熱で発生させたトリメチレンメタンやビニルカルベン活性種をC₆₀と反応させると、C₆₀上にカルボン酸残基を持つC₆₀誘導体が30~40%の収率で得られた。このカルボン酸部分を利用して様々な官能基を導入できる。これらの官能基によって、これまでC₆₀を取り扱う上で大きな障害となっていた溶媒への溶解

性が格段に向上するとともに、生成物の分離精製が極めて容易になることがわかった。

さらにこれらの官能基の選択的な化学変換を検討し、水酸基を持つ C₆₀ 化合物と、アミノ酸、糖類など種々の化合物との縮合反応により、カルボン酸、アミノ酸、糖類を有するエーテル、エステル誘導体が高収率で得られた。またアルコール誘導体の酸化でアルデヒドが合成できる。これを手がかりとしてさらに炭素鎖の延長も可能になった。これらの結果から、フラーレン骨格を有する化合物は水酸イオンなどの強塩基性条件下では不安定だが、弱塩基性ないし強酸性条件下では安定で、種々の化学変換が可能であることが明らかになった。

C₆₀ 薄膜および C₆₀LB 膜にアルカリ金属をドーピングすることにより、超伝導現象が見いだされている。これまでに報告された C₆₀LB 膜は C₆₀ そのものによる単独膜と長鎖カルボン酸との混合膜によるものである。しかし、C₆₀ 単独膜は多層膜を形成し、AFM 像は大きな不均一性を示すことが知られている。これに対し、本研究で得られた方法で化学修飾した親水性 C₆₀ 誘導体を水面上に配列させ π -A 曲線を測定したところ、単分子膜を形成していることが明らかになった。また垂直侵積法により基盤上に 10 層の LB 膜を作成することができた。またマイカ基盤上に累積した 1 層の C₆₀LB 膜の AFM 像より、均一な膜であることもわかった。これまで報告されている C₆₀ 単独膜のアルカリ金属ドーピングによって発現する超伝導性は再現性に問題があることが知られているが、今回生成した積層 LB 膜は、均一性が極めて高いため、今後アルカリ金属ドーピングによる超伝導についても良好な結果が期待される。

π 共役系を持つ大環状平面型錯体は種々の形態の積層集合体構造を形成する。特にフタロシアニン (Pc) でその傾向が甚だしい。これら集合体中の各々の Pc 環は強い分子間相互作用のもとにおかれ、集合体は特異な性質を示す。

これらの分子集合体の分光学的性質は、定性的に (1) 各々の Pc 環の基底状態における相互作用、(2) Pc 環内の電子遷移およびその共鳴構造 (ex-

citon coupling), (3) Pc 環間の電子移動遷移, およびその共鳴構造 (charge resonance) などによって説明されると考えられる。しかし、それらの電子構造の現われ方はそれぞれの系の立体構造や酸化状態に大きく依存し、理論的取り扱いも異なってくる。本研究では、種々の形態、酸化状態のフタロシアニン多量体を新しく、システムティックに合成し、その分光学的特性を明らかにした。また特に多量体を構成するそれぞれの分子の性質と分子間相互作用がどのように系全体に寄与するかを明らかにするために、分光学的測定と多量体の半経験的な SCF-MO をユニタリー変換することにより、構成する各 Pc 環に局在させた軌道 (LO) を基底として導入し、配置間相互作用 (CI) 計算を行い、電子状態について説明した。

希土類フタロシアニン二量体のうち、閉殻の π 電子系を持つ系については、charge resonance 状態が低波数に現れること、また CI によって強度をうるということが明らかになった。中心の希土類イオンの半径が小さいほど Q band の分裂が大きくなるという実験事実は、これまでの exciton 分裂によるものではなく、面間距離が大きくなると、charge resonance 状態が急速に高波数シフトすることによるものであることがわかった。Pc 環をクラウンエーテルで修飾することにより、有機溶媒に溶解する可溶性フタロシアニン三量体を合成し、分光学的測定結果を上で開発した LO-CI 計算により再現することができた。

希土類フタロシアニン二量体ラジカルについて、構成する二つのフタロシアニンをかえ、可視紫外スペクトル、磁気円二色性の測定より、正孔が二つのフタロシアニン環に非局在化することを明らかにした。また同様に可溶性フタロシアニン三量体ラジカルについて電子状態を明らかにした。その結果、正孔は基底状態では内側の Pc 環に局在しているが、最低励起状態では外側の二つの Pc 環に分離することが予想される。

希土類フタロシアニンラジカル中に存在する正孔は二つの Pc 環に非局在化しているが、このフタロシアニン二量体からつくられる (2+2) フタロシアニン四量体ピラジカル中の正孔間の相互作

用を検討した。二量体の一つの Pc 環をクラウンエーテルで修飾したフタロシアニン二量体を用い、溶液中 K^+ イオンの存在下で (2+2) 四量体ピラジカルを形成することができた。二量体ラジカルと四量体ピラジカルは平衡にあり、系中に二量体ラジカルが混在している。生成した (2+2) 四量体は、電子三重項状態の ESR スペクトルを示す。またその ESR シグナルは 10 K になっても強度の減少がないことから、二つの正孔は強磁性的相互作用をしている可能性が高いことが明らかになった。

ドナーの π 電子が電導を担い遷移金属の d 電子に基づく磁性が発現し、これら両者の共同により興味ある物性が期待される系について物質開発を試みた。ドナーとして C_1 TET-TTF, BEDT-TTF, TTC_1 -TTF などの TTF 誘導体、またアクセプターとして遷移金属ハロゲン化物を用いて結晶を作成し、結晶構造解析および物性測定を行った。

$(C_1$ TET-TTF) $FeCl_4$ の結晶構造は単斜晶系で、結晶パラメータは $a=26.421\text{\AA}$, $b=11.777\text{\AA}$, $c=12.387\text{\AA}$, $\beta=107.554^\circ$, $v=4235.4\text{\AA}^3$, $z=8$ である。 C_1 TET-TTF 分子は非対称のドナーであり、結晶中では二重体を組んでいる。また、この二量体の両側を狭む形で四面体型の $FeCl_4^-$ イオンが存在する。組成から、ドナーの電荷移動は完全であり、ドナー当たり不対電子一つを有する。ESR スペクトルには幅の広い Fe^{3+} イオン ($\Delta H=510$ G 室温) と幅の狭い C_1 TET-TTF ドナー ($\Delta H=49$ G 室温) の二つのシグナルが観測された。 Fe^{3+} スピンの g 値は $g=2.02\sim 2.05$ であり、温度の低下に伴い若干の減少を示す。強度は、温度の低下とともに Curie 則に従って増加し、 Fe^{3+} スピン間の磁氣的相互作用は小さい。線幅は温度変化に対して一定であるが、約 10 K 以下で急激な増加を示した。一方、ドナースピンのシグナル強度は約 80 K に山を持ち、0 K でゼロになる一重項基底状態の磁化率の挙動を示した。このことは、結晶構造からみられるドナーの二量体中で、ドナー同士が反強磁性相互作用で結ばれていることを示している。ESR 強度の温度依存性から、二

量体内のドナー間相互作用は $J=-80$ K と見積ることができた。ドナー二量体の分子間の重なり積分の計算から、二量体間の相互作用の大きさは、二量体内相互作用の約 1/10 程度と見積ることができる。したがって、この錯体中においてはドナーが二量体を形成するとともに、二量体間が弱い相互作用で結ばれた alternating linear chain 構造を持つ磁性体と考えることができる。また、ドナーの ESR シグナルの g 値が温度の低下とともに増加したことから、隣接する Fe^{3+} スピンからの内部磁場の影響があり、結晶構造を基にドナー二量体が二つの $FeCl_4^-$ イオンに取り囲まれているとして計算した結果、 Fe^{3+} スピンとドナースピンの相互作用は反強磁性であり、その値は -1.0 K であることがわかった。

$(TTC_1$ -TTF) $CuBr_4$ の四軸 X 線構造解析により得られた結晶データは、以下のとおりである。単斜晶系; $C2/n$, $a=8.2816(8)\text{\AA}$, $b=17.777(1)\text{\AA}$, $c=16.0234(9)\text{\AA}$, $\beta=107.151(5)^\circ$, $v=2254.0(3)\text{\AA}^3$, $z=4$ 。Cu および TTC_1 -TTF は +2 価となっており、 $CuBr_4^{2-}$ は四面体構造から歪んだ構造を取っている。結晶中の TTC_1 -TTF 分子は TTF 骨格の二つの五員環が中心の炭素-炭素結合を軸として 46° 捻れている。分子の中心の炭素-炭素の結合長は $1.55(3)\text{\AA}$ であり、一重結合を持つ一般のアルカンの結合長 $1.541(3)\text{\AA}$ にほぼ等しい。+2 価を持つ TTC_1 -TTF 系錯体についてはいくつか報告があり、一般に炭素-炭素の結合長の伸びた構造 ($C-C\sim 1.43$) をとるが、この系のように TTF 骨格が捻れ、大きな結合長の伸びを持つものは今までのところ見いだされておらず、極めて特異なものとなっている。ESR 測定の結果 Cu^{2+} に帰属される $\Delta H=110\sim 190$ G のローレンツ型の吸収曲線が一つ観察され、 ΔH , g 値は温度上昇とともに漸増することが明らかとなった。 g 値の温度変化の挙動は、温度変化により銅に配位した臭素の配位構造が変化したものと考えられる。また、磁化率の温度変化は Curie 的挙動を示す。結晶構造解析からは、 TTC_1 -TTF $^{2+}$ の S 原子と $CuBr_4^{2+}$ の Br 原子間に原子間接触が存在し、相互作用の存在が期待されるが、磁化率の挙動は

Cu^{2+} スピン間の相互作用が極めて小さいことを示唆している。電気的性質は半導体であり、 $\rho_{\pi} \sim 3 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$ であった。

$(\text{BEDT-TTF})_6\text{Cu}_2\text{Br}_8$ は bc 面内に BEDT-TTF ドナー分子が二次元配列し、伝導面を形成する。この二次元ドナー層は CuBr_4^{2-} からなるアニオン層により分離され、BEDT-TTF ドナー層は二次元伝導面を形成し、一方、アニオン層においては、 Cu^{2+} イオンの持つ局在磁気モーメント ($S=1/2$) は二次元磁気構造を形成する。初期の X 線構造解析の結果から、アニオン層には Br 欠損が存在し、 CuBr_2^- と CuBr_4^{2-} の 2 種類のイオンがランダムに存在し、混合原子状態を形成するものと考えられていたが、本研究での X 線構造解析の追実験からアニオン層は CuBr_4^{2-} よりなる規則格子であることが明らかとなった。拡張 Hückel 法によるバンド計算によれば、この系の電子構造はせまいエネルギーギャップを持つ半導体的なものであり、室温での面内抵抗 $\rho_{\pi} \sim 4.1 \Omega\text{cm}$ 、活性化エネルギー $E_a = 0.07 \text{ eV}$ の伝導性のよい半導体を示唆する実験結果と良い一致を示す。この物質を加圧すると面内比抵抗は急激に減少し、常温、12 kbar で常圧での値の 200 分の 1 に達し、また、加圧下 6 kbar 以上で電子構造が金属的なものに変化する。比熱、伝導度測定の結果によれば、この物質は $T_c = 59 \text{ K}$ に一次転移的性格を持つ構造転移が存在し、加圧により、この転移点は次第に上昇し、5 kbar で 96 K に達する。また、転移の電子的性格は半導体-半導体転移から 5 kbar 以上では、金属-半導体転移的な性格のものとなる。常温下での ESR 測定の結果、 Cu^{2+} イオンに帰属される線幅 $\Delta H \sim 100 \text{ G}$ のシグナルが観測された。 g 値は転移点 $T_c = 59 \text{ K}$ で大きな飛びを持ち、角度依存性が T_c で大きな変化を示す。この結果から、構造転移の起因は、室温で平面配位を持つ CuBr_4^{2-} イオンが転移点以下で四面体的な歪みを受けることによるものであることが明らかとなった。パスカルの加圧則により静磁化率より反磁性成分を差し引いて得られたスピン磁化率の温度依存性について、 T_c 以上の温度領域で、磁化率は Curie-Weiss 則に従い、大きな反強磁性

的 Weiss 温度 $H = -140 \text{ K}$ を示し、Cu スピン間に大きな反強磁性的相互作用が働いていることを示唆する結果が得られた。また磁化率は、 T_c 以下で高温領域での値の約半分に減少する。さらに、 T_c 以下では、約 25 K に磁氣的短距離秩序の発達によるものと思われるブロードな磁化率の山が存在し、さらに、7.5 K に小さな異常が見いだされた。7.5 K 以下では ESR の線幅が急激に増加することと磁化率に異方性が発生することから、 $T_N = 7.5 \text{ K}$ で Cu^{2+} スピンが三次元的反強磁性長距離秩序を形成するものと思われる。 Cu^{2+} スピンは磁気異方性の小さなハイゼンベルグスピンと考えられ、また、 CuBr_4^{2-} アニオン層においては Cu^{2+} イオンは近似的に正方格子（最近接スピン数 $z=4$ ）を形成すると考えると、 Cu^{2+} スピンは二次元ハイゼンベルグモデルで理解することができる。このモデルでの解析により、面内での Cu^{2+} スピン間の交換相互作用は $J = -17 \text{ K}$ と見積られる。磁場を b 軸方向にかけたときの種々の温度での磁化曲線には、 T_N 以下において $H_c = 0.7 \text{ T}$ で全磁気モーメントの約 1% の磁化の異常が観測された。この異常はスピン-フロップ転移によるものと思われ、スピンの容易軸が b 軸を向いていることを示唆している。観測された H_c, J の値を用いて磁気異方性磁場 $H_A/H_E \sim 10^{-5}$ ($H_E = 2z \langle S \rangle J/g\mu_B$) となった。以上の結果から、 Cu^{2+} スピン間には極めて大きな交換相互作用が存在することが明らかとなった。 Cu^{2+} イオン間距離が 10.4 \AA とかなり大きいことからこの大きな交換相互作用は、直接交換相互作用では理解できない。この大きな交換相互作用は Cu^{2+} の局在スピン間に BEDT-TTF ドナー系の π 電子を介しての相互作用 (π -d 相互作用) が存在することによって実現したものと思われる。

研究成果

研究助成期間に次の成果を得ることができた。

有機金属錯体の合成とその反応性について、新しい有機合成手法を数多く開発した。特異な物性の期待されるクロム族を中心とする後周期遷移金属錯体の合成をモデルとし、 d - π 系の相互作用の可能な構造を持った分子集合体の合成方法を確立

した。また 1990 年後半に buckminsterfullerene 類の超伝導現象が報告されるようになった。そこで本研究においても fullerene 類の材料科学的重要性に注目し、高次構造を持つ分子集合体の構築に適した有機残基をもつフラーレン化合物の合成を試み、 C_{60} 単分子膜の生成に適した C_{60} 誘導体の合成に成功した。

二つの大環状化合物が希土類元素をサンドイッチした希土類ポルフィリン二量体ラジカル、希土類フタロシアニン二量体、三量体ラジカルについて大環状化合物中の π 電子系の正孔の挙動について、実験・理論の両面から明らかにした。さらに二つの二量体ラジカルを結合した四量体ビラジカルを溶液中で合成する事に成功し、二つの正孔の相互作用について研究した。10 K でも強い三重項状態の ERS シグナルを示し、この系においては強磁性的に相互作用している可能性が高いことを見いだした。

TTF 系ドナーの π 電子が電導を担い、遷移金属の d 電子に基づく磁性が発現する BEDT-TTF, C_1 TET-TTF, TTM-TTF と遷移金属ハロゲン化物イオン MX_4^{n-} ($M=Co(II), Fe(III), Cu(II)$; $X=Cl, Br, I$) との有機電荷移動錯体を合成し、その伝導および磁気物性を明らかにした。

今後の課題と発展

本研究で新しい研究テーマが得られた。それは可溶性 C_{60} 誘導体の合成法が確立し、物性研究に耐えうる C_{60} 誘導体を作ることができるようになったことである。 C_{60} 誘導体を用いた物性研究を始めようとしているところである。また、フタロシアニン二量体ラジカルから作られるフタロシアニン四量体はビラジカルであり、二つのラジカルが強磁性的結合をしている可能性が明らかになったことである。これをさらに発展させたい。

発表論文リスト

- 1) M. Arai, E. Nakamura, and B. H. Lipshutz: Copper-Catalyzed Reactions of Organotitanium Reagents. Highly S_N^{2-} , anti-, Diastereo-, and Chemoselective Alkylation of Allylic Chlorides and Phosphates, *J. Org. Chem.*, **56**, 5489-5491 (1991).
- 2) E. Nakamura: New Tools in Synthetic Orga-

nocopper Chemistry, *Synlett.*, 539 (1991).

- 3) S. Aoki, T. Fujimura, and E. Nakamura: A Protective Strategy in Carbene Complex Chemistry. Synthesis of Functionalized Fischer Carbene Complexes via Dianion Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2985-2990 (1992).
- 4) E. Nakamura, K. Tanaka, and S. Aoki: 1,2-Asymmetric Induction in the Sn-H Bond Insertion Reaction of Aliphatic Fischer Carbene Complex, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 9715-9716 (1992).
- 5) M. Prato, T. Suzuki, H. Foroudian, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, J. Leonetti, R. D. Little, T. White, B. Rickborn, S. Yamago, and E. Nakamura: [3+2] and [4+2] Cycloadditions of C_{60} , *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1594-1595 (1993).
- 6) S. Yamago, H. Tokuyama, E. Nakamura, M. Plato, and F. Wudl: Chemical Derivatization of Organofullerenes through Oxidation, Reduction, C-O and C-C Bond Forming Reactions, *J. Org. Chem.*, in press.
- 7) E. Nakamura, K. Tanaka, T. Fujimura, S. Aoki, and P. G. Williard: Acyclic Stereocontrol in Fischer Carbene Chemistry by Syn-Selective Michael Addition/Trapping Sequence, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- 8) A. Izuoka, A. Miyazaki, N. Sato, T. Sugawara, and T. Enoki: Effect of Counter Ions on Alkali Metal Salts of $M_x[Ni(dmit)_2]$, "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors," ed. by G. Saito and S. Kagoshima, Springer Verlag, Berlin (1990), pp. 32-35.
- 9) M. Tanaka, H. Takeuchi, A. Kawamoto, J. Tanaka, T. Enoki, K. Suzuki, K. Imaeda, and H. Inokuchi: Structural, Electrical and Magnetic Properties of $(BEDT-TTF)_xNi(CN)_4$ Complex, "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors," ed. by G. Saito and S. Kagoshima, Springer Verlag, Berlin (1990), pp. 298-301.
- 10) T. Enoki, I. Tomomatsu, Y. Nakano, K. Suzuki, and G. Saito: Electronic Properties of Charge Transfer Complexes of BEDT-TTF and Related Donors with Transition Metal Halides, "The Physics and Chemistry of Organic Superconductors," ed. by G. Saito and S. Kagoshima, Springer Verlag, Berlin (1990), pp. 294-297.
- 11) K. Suzuki, T. Enoki, and H. Imaeda: Synthesis, Characterization and Physical Properties of Incommensurate Layered Compounds $(RE)_xTaS_2$ (RE =Rare Earth Metal), *Solid State Commun.*, **78**, 73-77 (1991).
- 12) K. Suzuki and T. Enoki: Synthesis, Structure

- and Physical Properties of Incommensurate Layered Compounds (RES)_xTaS₂, *Materials Science Forum*, **91-93**, 369-374 (1992).
- 13) P. Wang, T. Mori, S. Bandow, Y. Maruyama, X. Wang, B. Chen, D. Zhu, K. Tsujikawa, K. Suzuki, and T. Enoki: Band Structure and Physical Properties of an Organic Conductors (BEDT-TTF)₄Cu(C₂O₄)₂, *Synth. Metals*, **49-50**, 253-260 (1992).
 - 14) T. Kondo, K. Suzuki, and T. Enoki: Transport and Magnetic Properties of Incommensurate Layer Compounds (RES)_xVS₂ (RE=Rare Earths), *Solid State Commun.*, **84**, 999-1003 (1992).
 - 15) S. L. di Vittorio, T. Enoki, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Endo, and T. Nakajima: ESR Study of Fluorine-Intercalated Graphite Fibers, *Phys. Rev. B*, **46**, 12723-12730 (1992).
 - 16) T. Ishii, M. Nakao, K. Suzuki, T. Enoki, R. Nishitani, and Y. Nishina: Electronic Properties of Gold Trichloride-Graphite Intercalation Compounds (AuCl₃-GICs), *Solid State Commun.*, **84**, 1055-1058 (1992).
 - 17) T. Terashima, N. Kojima, K. Suzuki, and T. Enoki: Magnetic Specific Heat of the Incommensurate Layer Compound (CeS)_{1.2}NbS₂, *Solid State Commun.*, **84**, 963-966 (1992).
 - 18) K. Suzuki, J. Yamaura, N. Sugiyasu, T. Enoki, and G. Saito: Phase Transitions and Magnetic Properties of an Organic Conductor (BEDT-TTF)₆Cu₂Br₆ with Mixed Valence Cu ions, *Synth. Metals*, **55-57**, 2191-2197 (1993).
 - 19) A. Nakayama, K. Suzuki, T. Enoki, S. L. di Vittorio, K. Koga, M. Endo, and N. Shindo: Magnetic Properties of Activated Carbon Fibers, *Synth. Metals*, **55-57**, 3736-3741 (1993).
 - 20) K. Suzuki, T. Kondo, T. Enoki, and S. Bandow: Conduction Mechanism and Two-Dimensional Magnetism in Incommensurate Layered Compounds (RES)_xMS₂ (RE=Rare Earth Metal, M=Ta, V), *Synth. Metals*, **55-57**, 1741-1746 (1993).
 - 21) T. Enoki, J. Yamaura, N. Sugiyasu, K. Suzuki, and G. Saito: Solid State Properties of Charge Transfer Complexes of TTF Derivatives with 3D-Transition Metal Halides, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
 - 22) T. Enoki, J. Yamaura, N. Sugiyasu, Y. Nakano, and K. Suzuki: Organic Conductors Based on TTF Derivatives with Transition Metal Magnetic Ions, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
 - 23) K. Suzuki, T. Enoki, and S. Bandow: Electronic Properties and Valence State of Sm in (SmS)_{1.19}TaS₂, *Phys. Rev. B*, in press.
 - 24) K. Suzuki, T. Kondo, T. Enoki, and H. Tajima: Electronic Structures of Incommensurate Layered Compounds (MS)_xTaS₂ (M=Rare Earths, Pb, Sn), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
 - 25) T. Kondo, K. Suzuki, T. Enoki, and S. Bandow: Magnetism in Incommensurate Layer Compounds (RES)_xVS₂ (RE=Rare Earths), *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
 - 26) T. Ishii, Y. Komatsu, K. Suzuki, T. Enoki, A. Ugawa, K. Yakushi, and S. Bandow: Electronic Structure and Transport Properties of AuCl₃-GIC, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, in press.
 - 27) N. Ishikawa, O. Ohno, and Y. Kaizu: Hole Delocalization in Naphthalocyaninatophthalocyaninatolutetium(III), *Chem. Phys. Lett.*, **180**, 51-56 (1991).
 - 28) N. Ishikawa, O. Ohno, Y. Kaizu, and H. Kobayashi: Localized Orbital Study on the Electronic Structure of Phthalocyanine Dimers, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8832-8839 (1992).
 - 29) N. Ishikawa, O. Ohno, and Y. Kaizu: Electronic States of Bis(phthalocyaninato)lutetium Radical and Its Related Compounds: The Application of Localized Orbital Basis Set to Open-Shell Phthalocyanine Dimers, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1004-1010 (1993).
 - 30) N. Ishikawa and Y. Kaizu: Biradical State in Phthalocyanine (2+2) Tetramer Composed of Two Bis(phthalocyaninato)lutetium Radicals, *Chem. Phys. Lett.*, **203**, 472-476 (1993).