

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05448

研究課題名(和文) 分子性結晶内での電荷分布と電子相転移の制御

研究課題名(英文) Control of Charge Arrangement and Electronic Phase Transition in Molecular Crystals

研究代表者

矢持 秀起 (Yamochi, Hideki)

京都大学・理学研究科・名誉教授

研究者番号：20182660

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規な電子状態や相転移挙動を示す分子性結晶の創出を目的とした物質開拓を行った。電子供与体であるテトラチアフルバレン誘導体を用いて金属的導電性と単分子磁石としての挙動を同時に示す物質等を得た。陽イオン状態が多用されてきたポルフィリン等の大環状化合物や比較的弱い電子受容体を強力な還元剤で(ラジカル)陰イオン状態とし、遷移金属イオンとの錯イオンを作製した。錯イオン内で遷移金属が有機分子骨格と配位した物質のみならず、遷移金属イオンどうしが結合した拡張型の錯イオンも得られた。これら錯イオン内の常磁性種間で磁氣的相互作用が見られる物質や、錯イオンとしてのスピン状態が温度変化する錯体を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では成分分子に関する既知の特性を活かした新規導電性・磁性共存物質の開拓を行ったのみならず、電子受容性の弱い分子について前例の少ない(ラジカル)陰イオンとした状態での機能性物質の開拓が行われた。これらの研究指針は従来の物質開拓指針には欠けていた発想をも含み、その結果は機能性を持つ分子性結晶の開拓研究において新たな方法論を提示している。これらの成果から得られた知見は短期的に実用材料を産出するものではないが、固体物性科学分野における新たな基礎科学的な情報と物質設計指針の例を与えている。

研究成果の概要(英文)：The aim of this project was to construct the designing principles and the real substances for the functional molecular solids. This project succeeded in synthesizing the molecular conductor which simultaneously exhibits a metallic conductivity and single molecule magnet behavior by employing the well-recognized nature of known compounds. This study also examined the rarely applied concept of using (radical)anions of weak electron acceptor molecules which provided new metalloporphyrins, metallophthalocyanines and related metal-coordinated molecular (radical)anion species. The magnetic interactions within and between the coordination complex anions were thoroughly studied, including the revelation of the temperature-dependent spin quantum number, S. This study has provided the unique molecular solids and the suggestive ideas to advance the fundamental sciences of materials.

研究分野：分子性物質化学

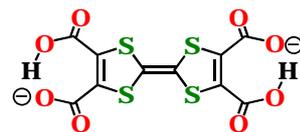
キーワード：電荷配列 分子性結晶 電子相転移 導電性 磁性

1. 研究開始当初の背景

分子性固体の機能性・物性は構成成分分子の電子状態と充填様式・結晶構造によって決定されている。分子性導体と呼ばれる高導電性物質の中でも、金属的な導電性は均等な電荷をもつ同一種分子が等間隔に配列することにより実現されるが、配列中で各分子の電荷量がある程度以上に異なる場合は半導体となる。本研究開始以前に電荷配列に規則性のある電荷秩序状態にある物質の中からパルス光照射により超高速・高効率に金属化する物質が見出されていた。金属的な分子性結晶を得るための設計指針は知られていたが、電荷秩序状態を構築する具体的な指針は知られていなかった。



一方、TTF 誘導体の組合せから TTF 骨格部分について電荷秩序が形成された物質(TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂]²⁺が得られていた。



[TTF(CO₂)₄H₂]²⁺

上記の導電性に限らず、種々の機能性を持つ分子性結晶を構築するための設計指針の導出が求められていた。

2. 研究の目的

上記の(TMTTF)₃[TTF(CO₂)₄H₂]²⁺を発想の原点として電荷秩序物質を構築する設計指針の導出を目指した。また、既知の分子性導体で用いられて来た成分分子の特性を活かした新規機能性物質を開拓することを目指した。特に後者については、従来多用されていた荷電状態とは異なる電荷を持たせて結晶に組み込むことにより新規な機能性物質を開拓することを目指した。

3. 研究の方法

TTF 骨格部分が電荷秩序化した積層様式を持つ錯体の開拓指針を導出するため、[TTF(CO₂)₄H₂]²⁺ならびに類縁のカルボキシ置換 TTF とカルボキシを持たない TTF 誘導体との錯体を開拓し結晶構造と電子状態を検討する。

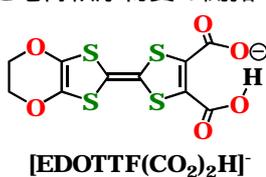
ラジカル陽イオン状態で機能性物質を与えてきたポルフィリンやフタロシアニン、ならびに弱い電子受容体である窒素置換多環芳香族炭化水素について(ラジカル)陰イオン状態での機能性発現を目指し、電子親和力の大きな誘導体を用いた錯体開拓を行う。また、強力な還元剤を用いることにより、通常は陽イオンラジカルを与えやすい分子種に(ラジカル)陰イオン状態を取らせ錯体に組込む。これら新規物質の結晶構造と物性を検討する。

その他、成分分子の特異な性質を利用した新規な電子状態を持つ物質の開拓を行う。

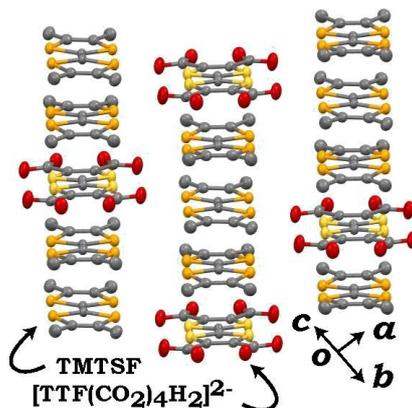
4. 研究成果

(1) カルボキシ置換 TTF を用いた電荷秩序物質の開拓

[TTF(CO₂)₄H₂]²⁺ならびに [EDOTTF(CO₂)₂H]⁺を用いてアルキル置換 TTF 誘導体との錯体を作製した。何れの場合もカルボキシ置換 TTF の TTF 骨格は中性であり、カルボキシラ



ート基の負電荷はアルキル置換 TTF のイオン化によって補償されていると考えられる錯体を得られた。電荷配置の詳細な解析が困難なため相転移現象発現の可能性を含め論文発表に至ことはできなかったが、TMTTF よりも弱い電子供与体である TMTSF と [TTF(CO₂)₄H₂]²⁺の組合せから得られる 3:1 組成を持つ錯体は先行研究で解析した TMTTF 錯体と同じ積層様式を持つ錯体であることが判った(右図)。



(2) ポルフィリン、およびフタロシアニンの陰イオンを含む錯体の開拓

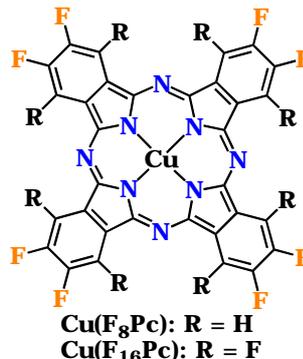
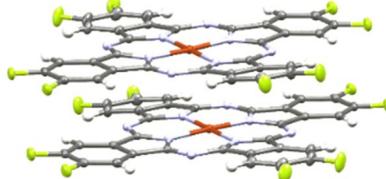
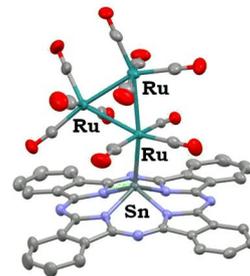
金属テトラフェニルポルフィリン(MTPP: M = Cu²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺)をクリプタンド[2.2.2] (cryptand)もしくはトリブチルメチルホスホニウムイオンの存在下、強力な還元剤であるセシウムアントラセニド[Cs⁺(C₁₄H₁₀)⁻]を用いて還元し、結晶性の塩 4 種を得た。これらの内、{cryptand(Cs⁺)}₂{Cu^{II}(TPP⁴⁻)}₂は-4 価の TPP 環の状態を検討できる初めての結晶性物質であった。また、{cryptand(Cs⁺)}{Ni^I(TPP²⁻)}·C₆H₅CH₃については、100 K では Ni^Iが S = 1/2 のスピン状態にあるものの 150 K 以上では Ni からポルフィリン環への電荷移動が起き{Ni^{II}(TPP³⁻)}・となり全体として S = 3/2 の状態になった。



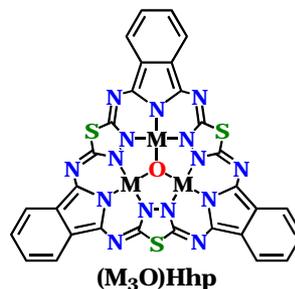
スズフタロシアニン(SnPc: Sn^{II}Pc²⁻)に遷移金属カルボニル錯体が配位することは知られていたが、さらに還元条件下 cryptand(M⁺) (M = Na, K, Cs)、或いはデカメチルクロモセニウム

(Cp^*_2Cr^+)を対イオンとする錯体の作製を試みた。 $\{\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}\text{Sn}^{\text{II}}(\text{Pc}^{3-})\}^-$ (右端の図)などの Pc^{3-} が組み込まれた錯体が得られ、これらが有機溶媒への溶解度が大きい事が判った。

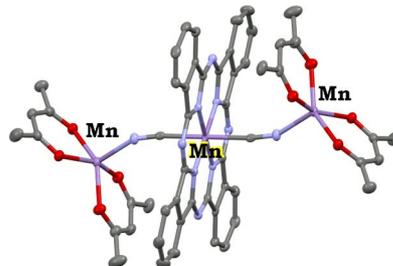
フタロシアニン(Pc)環の電子受容性を向上させるため塩素やフッ素を導入した誘導体を用いた錯体開拓を行った。後者の例として $\text{Cu}(\text{FnPc})$ ($n = 8, 16$)を用い、cryptand(Na^+)を対イオンとする錯体を作製した。 $n = 16$ の場合、Pc環が閉殻構造となる $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_{16}\text{Pc})^{4-}]^{2-}$ を成分とする錯体を得られた。一方、 $n = 8$ では $\{\text{cryptand}(\text{Na}^+)\}[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_8\text{Pc})^{3-}] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ が得られPc環が開殻電子構造を持っていた。 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{F}_8\text{Pc})^{3-}]$ 中で銅と F_8Pc はそれぞれ $S = 1/2$ のスピンをもち、結晶中で2量体化して充填されていた(右図)。PHIプログラムを用いて Cu^{II} と $(\text{F}_8\text{Pc})^{3-}$ 間の磁気的相互作用は比較的弱く $J/k_B = -10.8 \text{ cm}^{-1}$ の反強磁性的相互作用があると解析された。2量体内の相互作用は強く $J/k_B = -21.8 \text{ cm}^{-1}$ であったが、隣接2量体間では $J/k_B = -14.6 \text{ cm}^{-1}$ と弱いものであった。



拡張型ポルフィリン骨格についても環の還元を試みた。中央に $(\text{M}^{\text{II}}_3\text{O}^{2-})^{4+}$ を組込んだヘキサポルフィリン類縁体 $\{\text{M}_3\text{O}\text{Hhp}^{3-}\}^+$ の酢酸塩($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$)と考えられる原料物質を cryptand 存在下 $\text{Cs}^+(\text{C}_{14}\text{H}_{10})^-$ で還元し、結晶性の $\{\text{cryptand}(\text{Cs}^+)\}_2\{\text{M}_3\text{O}\text{Hhp}^{n-}\}^{2-m} \cdot m(\text{PhCH}_3)$ ($\text{M} = \text{Cu}, n = 6, m = 1$; $\text{M} = \text{Ni}, n = 5, m = 2$)を得た。 $\text{M} = \text{Cu}$ の場合、総ての銅原子は+2価で $S = 1/2$, Hhp^{6-} も $S = 1/2$ のスピンをもち $\{\text{Cu}_3\text{O}\text{Hhp}^{6-}\}^{2-}$ は3重項の状態にあった。一方で、 $\text{M} = \text{Ni}$ の場合、3個のニッケルの電荷は不均一で、 $\{\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}(\text{Hhp}^{5-})\}^{2-}$ と書かれる状態であった。 Ni^{I} は $S = 1/2$ のスピンをもち、 Hhp^{5-} は220 K以下では1重項、220 K以上では2重項となり、 $\{\text{Ni}^{\text{II}}_2\text{Ni}^{\text{I}}\text{O}(\text{Hhp}^{5-})\}^{2-}$ 全体としては低温で2重項、高温で4重項となる珍しい転移が見られた。



その他、金属フタロシアニンに軸性配位子としてシアノ基を導入した分子や4-ピリジル基を導入したポルフィリンの分子の外側に突出した窒素原子に遷移金属を配位させることも試みた。前者の成果例として、マンガン3核錯体 $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_2\text{Pc} \cdot (\text{Mn}^{\text{II}}(\text{acac})_2)_2\}^{2-} \cdot 5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ が得られている。陰イオン部分を右に図示したがアセチルアセトナート(acac)とシアノ基に配位した Mn^{II} は $S = 5/2$, Pc環内の Mn^{II} は $S = 1/2$ であり、これらに間に $J/k_B = -17.6 \text{ cm}^{-1}$ の反強磁性的相互作用が働いており、2 Kでは $S = 9/2$ のスピンを取っていた。

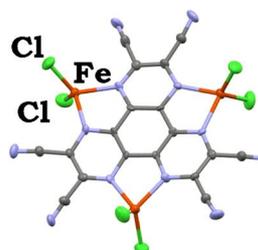
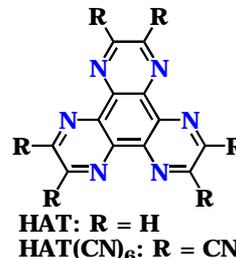


(3) 窒素置換多環芳香族炭化水素の陰イオンを含む錯体の開拓

ヘキサアザトリフェニレン(HAT)は弱い電子受容体であり、6個の電子吸引性のシアノ基を導入して $\text{HAT}(\text{CN})_6$ としても電子受容能は比較的弱い。 $\text{HAT}(\text{CN})_6$ を $(\text{Na}^+)(\text{C}_{60}^{\cdot-})$ や金属ランタノイド(Er, Dy)によって還元し、それぞれ $\{\text{cryptand}(\text{M}^+)\}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$)或いはクリスタルバイオレット陽イオン(CV^+)を対イオンとした錯体作製を行った。何れの場合も-1価ラジカル陰イオン $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}^{\cdot-}$ を含む結晶性の物質が得られた。

$\text{HAT}(\text{CN})_6$ を $(\text{CV}^+)\text{Cl}^-$ 存在下、鉄粉末で還元し $(\text{CV}^+)_3\{\text{HAT}(\text{CN})_6\} \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3\}^{3-} \cdot 0.5\text{CVCl} \cdot 2.5 \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ を得た。この錯体中で $\text{HAT}(\text{CN})_6$ は-3価ラジカル陰イオンとなっていた。また、右図に示した通り、鉄はピピリジル部分に $(\text{CV}^+)\text{Cl}^-$ 由来と考えられる塩素を含め4面体構造で配位していた。磁化率の解析より、($-2J$ 表記で) Fe^{II} どうしの間で $J = -15.4 \text{ cm}^{-1}$ の相互作用があるものの $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}^{3-}$ と Fe^{II} の間で $J = -164 \text{ cm}^{-1}$ の反強磁性的相互作用があり、結果的に錯イオン内の Fe^{II} のスピンの(各々 $S = 4/2$)は総て平行に配置することになり、6 Kでは $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\} \cdot (\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_2)_3\}^{3-}$ あたり $S = 11/2$ のスピンの状態となっていた。

シアノ基を持たないHATNAやHATAを同様に鉄で還元した場合には、ピピリジル部分に FeCl_2 の鉄が配位するもののHAT部分は-2価で閉殻構造を取り、鉄スピ



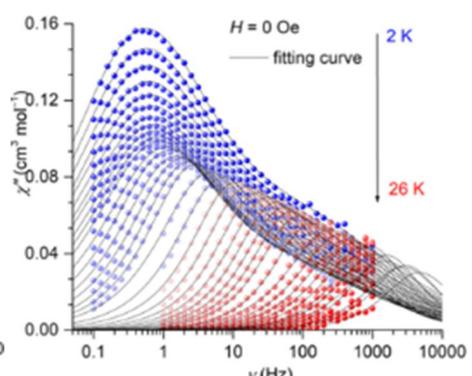
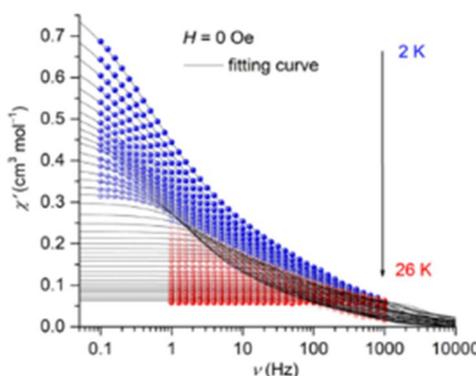
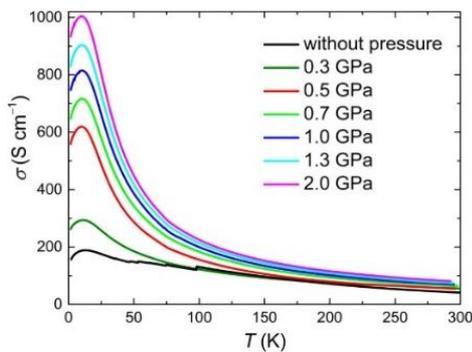
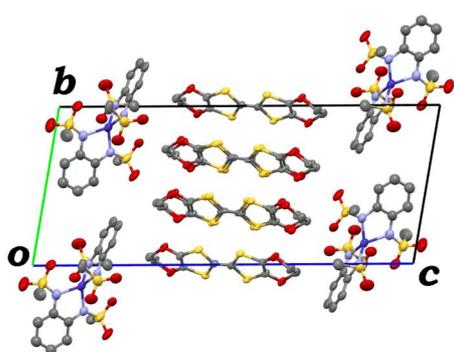
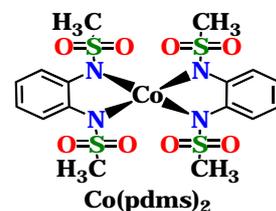
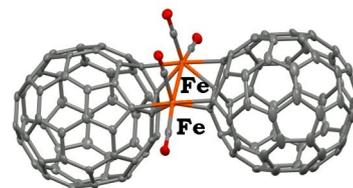
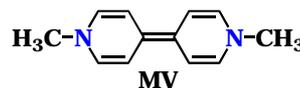
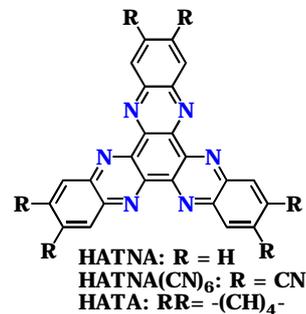
ン間の相互作用を弱く伝達するに留まった。また、 $\text{HAT}(\text{CN})_6$ の拡張型分子である $\text{HATNA}(\text{CN})_6$ を-2 価に還元した状態でそのピピリジル部分にランタノイドイオンを配位させることが出来る事も判った。

(4) 成分分子の特異な性質を利用した新規分子性結晶の開拓

従来より(ラジカル)陰イオン状態が多用されてきた C_{60} 分子を用いた研究も行った。予め強力な還元剤 $\text{Cs}^+(\text{C}_{14}\text{H}_{10})^-$ で中性分子化しておいたメチルビオロゲン(MV)と反応させることで、 $(\text{MV}^+)_2(\text{C}_{60}^-)_2 \cdot 2.5\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ が得られた。235–375 K では (MV^+) と (C_{60}^-) の双方が常磁性種として存在していたが、100 K では (C_{60}^-) が 2 量体化し (MV^+) のみが磁性を示し singlet-triplet 模型で説明できる磁化率変化を示した。また、 $\{\text{Cryptand}(\text{K}^+)\}(\text{C}_{60})^-$ と $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ を反応させ、初めての負電荷をもつ C_{60} を鉄が架橋した錯イオン $\{\text{Fe}(\text{CO})_2-\mu_2-\eta^2, \eta^2-\text{C}_{60}\}^{2-}$ (右図)を含む塩を得た。

強力な還元剤を用いない新規機能性物質開拓の例として、フォトクロミックなスピロピラン分子 1,3,3-trimethylindolino- β -naphthopyrylospiran の開環(メロシアニン)状態に生じる酸素陰イオン部分にマンガンを配位させた錯塩を作製した。また、陽イオンラジカル状態での自己凝集能が極めて強い BO (分子構造は"1. 研究開始当初の背景" 参照)を用いて導電性と磁性を併せ持つ新規な錯体の開拓を行った。

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdms}^{2-})_2]^{2-}$ は単分子磁石を与える成分として知られた陰イオン種であるが、これを対イオンとして $(\text{BO})_3[\text{Co}(\text{pdms})_2] \cdot (\text{MeCN})(\text{H}_2\text{O})_2$ なる組成の単結晶性錯体を得た。BO 分子は β "と略記される充填様式を持ち、結晶構造の a -軸投影図から読み取れる通り通り、 $z = 1/2$ の位置に金属的導電性を与えやすい伝導層を形成していた(下図上段左: 溶媒分子及び水素原子は描かれていない)。 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdms}^{2-})_2]^{2-}$ は $z = 0$ の面内に溶媒分子と共に充填していた。導電率は 300 K で 40 Scm^{-1} であり、その温度変化は下図上段右に示した通り 12 K まで金属的であった(これ以降の図は *J. Am. Chem. Soc.*, **143**(13), 4891 – 4895 (2021)より許可を得て転載)。最低温度部分



で半導体的な挙動が見られるが、加圧することにより導電率は著しく向上した。左に図示した交流磁化率(左図下段左側が実部、右側が虚部の周波数依存性の温度変化)を含む磁性の検討から、本錯体は金属状態を保っている 26 K 以下で単分子磁石としても振る舞うことが判った。

本錯体の最低温度部分での半導体的導電挙動については、同様な挙動を示しながら局在スピンを持つ成分を含まない BO 錯体 $\kappa\text{-(BO)}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ と磁気抵抗測定の結果を比較し、いずれの場合も不純物散乱による抵抗増大であるとの結論を得た。

なお、本研究期間中には非導電性物質ではあるが、テルビウムとフタロシアニン誘導体を用いて 2 階建て構造の新たな単分子磁石も得られた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 16件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Konarev, Dmitri V.; Khasanov, Salavat S.; Kuzmin, Alexey V.; Mikhailenko, Maxim V.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Lyubovskaya, Rimma N.	4. 巻 26
2. 論文標題 Solid-State Properties of Hexaazatriphenylenehexacarbonitrile HAT(CN) ₆ · - Radical Anions in Crystalline Salts Containing Cryptand(M ⁺) and Crystal Violet Cations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 17470 ~ 17480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002967	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Konarev, Dmitri V.; Faraonov, Maxim A.; Batov, Mikhail S.; Andronov, Mikhail G.; Kuzmin, Alexey V.; Khasanov, Salavat S.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Lyubovskaya, Rimma N.	4. 巻 49
2. 論文標題 Effect of reduction on the molecular structure and optical and magnetic properties of fluorinated copper(II) phthalocyanines	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 16821 ~ 16829
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0dt02635b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Konarev, Dmitri V.; Khasanov, Salavat S.; Mikhailenko, Maxim V.; Batov, Mikhail S.; Shestakov, Alexander F.; Kuzmin, Alexey V.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Lyubovskaya, Rimma N.	4. 巻 2021
2. 論文標題 Magnetic Exchange through the Dianionic Hexaazatrinaphthylene (HATNA) Ligand in {HATNA(FeII Cl ₂) ₃ } ₂ · - Containing FeII (S=2) Triangles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 European Journal of Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 86 ~ 92
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ejic.202000946	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Konarev, Dmitri V.; Khasanov, Salavat S.; Obratsov, Oleg A.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Lyubovskaya, Rimma N.	4. 巻 45
2. 論文標題 Reversible dissociation of singly-bonded (C ₆₀ -) ₂ dimers in (MV ^{·+}) ₂ (C ₆₀ -) ₂ · solvent salt containing paramagnetic methyl viologen MV ^{·+} radical cations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 1163 ~ 1167
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nj05076h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shen, Yongbing; Ito, Hiroshi; Zhang, Haitao; Yamochi, Hideki; Cosquer, Goulven; Herrmann, Carmen; Ina, Toshiaki; Yoshina, Shinji K.; Breedlove, Brian K.; Otsuka, Akihiro; Ishikawa, Manabu; Yoshida, Takefumi; Yamashita, Masahiro	4. 巻 143
2. 論文標題 Emergence of Metallic Conduction and Cobalt(II)-Based Single-Molecule Magnetism in the Same Temperature Range	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4891 ~ 4895
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c00455	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nazarov, Dmitry I.; Islyaikin, Mikhail K.; Ivanov, Evgenii N.; Koifman, Oskar I.; Batov, Mikhail S.; Zorina, Leokadiya V.; Khasanov, Salavat S.; Shestakov, Alexander F.; Yudanova, Evgeniya I.; Zhabanov, Yuriy A.; Vyal'kin, Dmitriy A.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Torres, Tomas; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 60
2. 論文標題 Dianionic States of Trithiadodecaazahexaphyrin Complexes with Homotrinary M II 3 O Clusters (M = Ni and Cu): Crystal Structures, Metal- Or Macrocyclic-Centered Reduction, and Doublet - Quartet Transitions in the Dianions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9857 ~ 9868
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Nazarov, Dmitry I.; Andronov, Mikhail G.; Kuzmin, Aleksey V.; Khasanov, Salavat S.; Yudanova, Evgeniya I.; Shestakov, Alexander F.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 50
2. 論文標題 Macrocyclic- and metal-centered reduction of metal tetraphenylporphyrins where the metal is copper(II), nickel(II) and iron(II)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 15620 ~ 15632
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt02573b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ito, Hiroshi; Matsuno, Motoki; Katagiri, Seiu; Yoshina, Shinji K.; Takenobu, Taishi; Ishikawa, Manabu; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Yoshida, Yukihiko; Saito, Gunzi; Shen, Yongbing; Yamashita, Masahiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Metallic Conduction and Carrier Localization in Two-Dimensional BEDO-TTF Charge-Transfer Solid Crystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 23 /1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst12010023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Romanenko, Nikita R.; Kuzmin, Alexey V.; Khasanov, Salavat S.; Faraonov, Maxim A.; Yudanova, Evgeniya I.; Nakano, Yoshiaki; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 51
2. 論文標題 Complexes of transition metal carbonyl clusters with tin(II) phthalocyanine in neutral and radical anion states: methods of synthesis, structures and properties	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 2226 ~ 2237
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt04061h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mikhailenko, Maxim V.; Khasanov, Salavat S.; Shestakov, Alexander F.; Kuzmin, Aleksey V.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 28
2. 論文標題 Weak Antiferromagnetic Exchange and Ferromagnetic Alignment of FeII (S=2) Spins in Differently Charged {HAT·(FeIICl2)3}n (n = 2- and 3-) Assemblies of Hexaazatriphenylenes (HAT)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202104165 /1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202104165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Romanenko, Nikita R.; Kuzmin, Alexey V.; Mikhailenko, Maxim V.; Faraonov, Maxim A.; Khasanov, Salavat S.; Yudanova, Evgeniya I.; Shestakov, Alexander F.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 51
2. 論文標題 Trinuclear coordination assemblies of low-spin dicyano manganese(II) (S = 1/2) and iron(II) (S = 0) phthalocyanines with manganese(II) acetylacetonate, tris(cyclopentadienyl)gadolinium(III) and neodymium(III)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9770 ~ 9779
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt01052f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mikhailenko, Maxim V.; Ivanov, Vladislav V.; Kuzmin, Alexey V.; Faraonov, Maxim A.; Shestakov, Alexander F.; Khasanov, Salavat S.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 228
2. 論文標題 New HATNA(CN)6 ligand in the design of dianion magnetic assemblies with lanthanides {Cryptand(K+)}2{HATNA(CN)6·3LnIII(TMHD)3}2- (Ln = Gd, Tb and Dy)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 116186 /1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.poly.2022.116186	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Nazarov, Dmitry I.; Faraonov, Maxim A.; Kuzmin, Alexey V.; Khasanov, Salavat S.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 51
2. 論文標題 Crystalline paramagnetic supramolecular 2D-polymer of the tetra(4-pyridyl)porphyrin and terbium(III) complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 16921 ~ 16925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2dt03170a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Faraonov, Maxim A.; Kuzmin, Alexey V.; Khasanov, Salavat S.; Shestakov, Alexander F.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 61
2. 論文標題 Negatively Charged Iron-Bridged Fullerene Dimer {Fe(CO)2-μ2-μ2,-μ2-C60}2 2-	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 20144 ~ 20149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c03595	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Faraonov, Maxim A.; Martynov, Alexander G.; Polovkova, Marina A.; Khasanov, Salavat S.; Gorbunova, Yulia G.; Tsivadze, Aslan Yu.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 9
2. 論文標題 Single-Molecule Magnets Based on Heteroleptic Terbium(III) Trisphthalocyaninate in Solvent-Free and Solvent-Containing Forms	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 36 /1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry9020036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Sobov, Pavel A.; Shestakov, Alexander F.; Kuzmin, Alexey V.; Khasanov, Salavat S.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 649
2. 論文標題 A dimer of the negatively charged carbonyl cluster $\{Ir_4(CO)_{11}\}_2$ bonded by a single Ir-Ir bond, and comparison with the singly bonded $(C_6O)_2$ dimer.	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie	6. 最初と最後の頁 e202200368/1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/zaac.202200368	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Osipov, Nikita G.; Faraonov, Maxim A.; Shestakov, Alexander F.; Mikhailenko, Maxim V.; Kuzmin, Alexey V.; Khasanov, Salavat S.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 47
2. 論文標題 Binuclear coordination complex of open merocyanine form of photochromic spiropyran with Mn^{II} (hfac) $_2$ having high spin ($S = 5$) ground state	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 5470 ~ 5476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3nj00058c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Romanenko, Nikita R.; Faraonov, Maxim A.; Osipov, Nikita G.; Kuzmin, Alexey V.; Khasanov, Salavat S.; Otsuka, Akihiro; Yamochi, Hideki; Kitagawa, Hiroshi; Konarev, Dmitri V.	4. 巻 47
2. 論文標題 Heterotrimetallic paramagnetic complex of ring reduced tin(II) hexadecachlorophthalocyanine	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 6924 ~ 6931
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3nj00506b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 小川 凌平, 石田 耕大, 岡本 尚大, 石川 学, 中野 義明, 大塚 晃弘, 矢持 秀起
2. 発表標題 モノアルキル化DABCOとTCNQ誘導体から成るラジカルアニオン塩の構造と物性
3. 学会等名 第15回 分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小川 凌平, 石田 耕大, 石川 学, 岡本 尚大, 中野 義明, 大塚 晃弘, 矢持 秀起
2. 発表標題 N-アルキル化 DABCOを対カチオンとする TCNQ誘導体のラジカルアニオン塩の構造と物性
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川村 泰喜, 橋本 顕一郎, 吉見 一慶, 石川 学, 中野 義明, 大塚 晃弘, 矢持 秀起, 小林 晃人
2. 発表標題 有機導体(EDO-TTF-I)2C104 の第一原理計算と秩序状態の解析
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	大塚 晃弘 (Otsuka Akihiro) (90233171)	京都大学・理学研究科・准教授 (14301)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 協力者	アンドロノフ ミハイル・G. (Andronov Mikhail G.)		
研究 協力者	パトフ ミハイル・S. (Batov Mikhail S.)		

6. 研究組織 (つづき)

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ブリードラブ ブライアン・K . (Breedlove Brian K)		
研究協力者	コスケル ゲールヴェン (Cosquer Goulven)		
研究協力者	ファラオノフ マクシム・A . (Faraonov Maxim A.)		
研究協力者	ゴルブノワ ユリア・G . (Gorbunova Yulia G.)		
研究協力者	橋本 顕一郎 (Hashimoto Kenichiro)		
研究協力者	ヘルマン カルメン (Herrmann Carmen)		
研究協力者	伊奈 稔哲 (Ina Toshiaki)		
研究協力者	石田 耕大 (Ishida Kohdai)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	石川 学 (Ishikawa Manabu)		
研究協力者	イスリヤイキン ミハイル・K. (Islyaikin Mikhail K.)		
研究協力者	伊東 裕 (Ito Hiroshi)		
研究協力者	イワノフ エフゲニー・N. (Ivanov Evgenii N.)		
研究協力者	イワノフ ウラジスラフ・V. (Ivanov Vladislav V.)		
研究協力者	片桐 誠宇 (Katagiri Seiu)		
研究協力者	川村 泰喜 (Kawamura Taiki)		
研究協力者	カサノフ サラバット・S. (Khasanov Salavat S.)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	北川 宏 (Kitagawa Hiroshi)		
研究協力者	小林 晃人 (Kobayashi Akito)		
研究協力者	古賀 大輝 (Koga Taiki)		
研究協力者	コイフマン オスカー・I . (Koifman Oskar I.)		
研究協力者	コナレフ ドミトリー・V . (Konarev Dmitri V.)		
研究協力者	クズミン アレクセイ・V . (Kuzmin Alexey V.)		
研究協力者	リュボフスカヤ リマ・N . (Lyubovskaya Rimma N.)		
研究協力者	マルティノフ アレクサンダー・G . (Martynov Alexander G.)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	松野 元紀 (Matsuno Motoki)		
研究協力者	ミハイレンコ マクシム・V. (Mikhailenko Maxim V.)		
研究協力者	中野 義明 (Nakano Yoshiaki)		
研究協力者	ナザロフ ドミトリー・I. (Nazarov Dmitry I.)		
研究協力者	オブラズツォフ オレグ・A. (Obraztsov Oleg A.)		
研究協力者	小川 凌平 (Ogawa Ryohei)		
研究協力者	岡本 尚大 (Okamoto Shota)		
研究協力者	オシポフ ニキータ・G. (Osipov Nikita G.)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ポロフコワ マリーナ・A. (Polovkova Marina A.)		
研究協力者	ロマネンコ ニキータ・R. (Romanenko Nikita R.)		
研究協力者	齋藤 軍治 (Saito Gunzi)		
研究協力者	沈 勇兵 (Shen Yongbing)		
研究協力者	シェスタコフ アレキサンダー・F. (Shestakov Alexander F.)		
研究協力者	ソボフ パベル・A. (Sobov Pavel A.)		
研究協力者	杉浦 達 (Sugiura Itaru)		
研究協力者	高田 凌太郎 (Takata Ryotaro)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	竹延 大志 (Takenobu Taishi)		
研究協力者	トーレス トマス (Torres Tomas)		
研究協力者	ツィヴァーゼ アスラン・Ｙｕ. (Tsivadze Aslan Yu.)		
研究協力者	ヴァルキン ドミトリー・Ａ. (Vyalkin Dmitriy A.)		
研究協力者	山下 正廣 (Yamashita Masahiro)		
研究協力者	吉田 健文 (Yoshida Takefumi)		
研究協力者	吉田 幸大 (Yoshida Yukihiro)		
研究協力者	吉見 一慶 (Yoshimi Kazuyoshi)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	吉名 真志 (Yoshina Shinji K.)		
研究協力者	ユダノワ エフゲニヤ・I. (Yudanova Evgeniya I.)		
研究協力者	ジャバノフ ユーリー・A. (Zhabanov Yuriy A.)		
研究協力者	章 海濤 (Zhang Haitao)		
研究協力者	ゾリナ レオカディヤ・V. (Zorina Leokadiya V.)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
	ロシア連邦	Institute of Solid State Physics, RAS	FRC Problem of Chem. Phys. MC, RAS