

平成 30 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26248015

研究課題名(和文) 強相関電子系ナノワイヤー金属錯体における新奇非線形現象の創出

研究課題名(英文) Creation of novel nonlinear properties in nanowire metal complexes with strong electron correlation

研究代表者

山下 正廣 (Yamashita, Masahiro)

東北大学・材料科学高等研究所・教授

研究者番号：60167707

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,600,000円

研究成果の概要(和文)：申請者は、これまでに例のない400K以上で平均原子価状態をとるBr架橋Pd錯体の合成に成功した。また、擬一次元ハロゲン架橋金属錯体と呼ばれる物質系を中心にその熱電特性の評価を行った。擬一次元ハロゲン架橋金属錯体はNi, Pd, Ptを中心金属とした一次元電子系物質であるが、CoやCuなどをドーピングすることでその電子状態を連続的に制御できることが知られている。我々はNi錯体とPd錯体に対してCoをドーピングすることでどのように熱電特性が変化するかを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in synthesizing the novel Pd-Br chain compound with averaged valence state which is stable up to 400 K. We measured physical properties of this compound. This compound showed extremely high electrical conductivity (40 Scm⁻¹at room temperature), which is 10 higher than previous Pd-Br compound. The averaged valence state was stable up to 443 K(decomposition temperature). Such a stable averaged valence state has not been shown in the previous Pd-Br chains. This is because hydrogen bond between hydroxy group of the dabdOH ligand and Br⁻ ion made 1D chains far away each other, and resultantly compression of 1D chain direction occurred.

We also measured thermoelectric property of a series of MX chain compounds. We measured [Ni_{1-x}Co_x(chxn)₂Br]Br₂. The pure [Ni(chxn)₂Br]Br₂ showed negative Seebeck efficient, whereas the absolute value of that decreased with increasing Co ratio.

研究分野：錯体化学

キーワード：ナノワイヤー金属錯体 強相関電子系 平均原子価状態

1. 研究開始当初の背景

MX 錯体は、 $[M(L)_2X]Y_2$ という一般式で表され、10 族の遷移金属イオン ($M = Ni, Pd, Pt$) の d_z^2 軌道とハロゲン化物イオン ($X = Cl, Br, I$) の p_z 軌道が交互に重なりあって、理想的な一次元電子系を構築している (図 1a)。M や X だけでなく、面内配位子 L や対アニオン Y を替えることで、これまでに 400 種類を超える化合物が合成されてきた。M の種類に応じて電荷移動吸収、高次の Raman 散乱、三次非線形光学応答など、数多くの興味深い物性を示してきた。M の形式酸化数は +3 であるが、実際の MX 錯体の電子状態は、 $M = Ni$ では M(III) 平均原子価 (Averaged valence; AV) 相 (図 1b)、 $M = Pd, Pt$ では M(II/IV) 混合原子価 (Mixed valence; MV) 相 (図 1c) となることが知られている。なぜ金属イオンによって電子状態が異なるのかについては、一次元電子系に特徴的なエネルギー因子の競合として理解できる。MX 錯体の隣り合う M イオンのうち一方に架橋 X-イオンが近づき、もう一方の M イオンから離れると、前者の d_z^2 軌道のエネルギーは不安定化し、後者では安定化する。価電子は安定化した方の軌道に対を作って収まった方がエネルギー的に有利なので、形式的に $\cdots M^{2+} \cdots X-M^{4+} \cdots$ という価数配列になる。このように格子が歪むことによる電子系のエネルギーの安定化を電子格子相互作用 (S) と呼ぶ。一方で、同じ M イオンの d_z^2 軌道に 2 つの電子が収まると電子間のクーロン反発エネルギー (U) の分だけ不安定化する。 Ni イオンのように小さな d_z^2 軌道では $U > S$ となり、格子歪みのない AV 相が安定となるのに対して、 Pd, Pt イオンのように広がった d_z^2 軌道では $U < S$ となり、MV 相が安定となる。巨大な三次の非線形光学応答³⁾や超高速光変換⁴⁾といった有用な機能は、主に AV 相で現れるため、より小さなバンドギャップを有する Pd や Pt 錯体でも AV 相が実現できれば、Ni 錯体を超越する機能の発現が期待される。また、近年の MX 錯体の研究では、九州大学の君塚らによる脂溶性ナノワイヤーや京都大学の北川らによるナノチューブ型 MX 錯体に代表される超分子構造体にも注目が集

まっている。しかしこれらは置換不活性な Pt イオンを利用するために全て MV 相であった。もしこれらで AV 相を実現する手法が確立できれば、電子機能性に優れた超分子錯体の実現も夢ではない。そこで筆者らは、AV-MV 相境界に近く置換不活性な Pd イオンを用い、この 10 年ほど AV 相の実現を目指した研究に取り組んできた。なお、本稿における面内配位子 L 及び対アニオン Y の構造式と略称は図 2 に示している。

2. 研究の目的

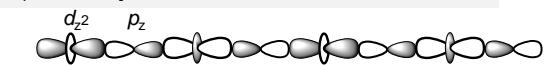
我々は Pd-Br-Pd 間距離を縮めることで、 $Pd^{2+} \cdots Br$ 結合距離と $Pd^{4+}-Br$ 結合距離の差が無くなり、Pd(III) の AV 相が実現できるのではと考えた。そこで対アニオンにアルキル鎖を導入することで、アルキル鎖間に働くファンデルワールス力を化学的圧力とする戦略をとった。2008 年には対アニオンとしてジベンチルスルホサクシネート (C_5-Y) を用いた Br 架橋 Pd 錯体 $[Pd(en)_2Br](C_5-Y)_2$ において、205 K 以下で世界初の Pd(III) AV 相を実現し、Pd-Br-Pd 間距離が 5.26 Å 以下で AV 相に転移することを明らかにした。その後も対アニオンの最適化を行った結果、2014 年には $[Pd(en)_2Br](C_7-Y')_2$ において、AV-MV 相転移温度を室温以上の 310 K まで上昇させることに成功した。しかしこの戦略では長いアルキル鎖を含有しているために薄板状のもろい結晶しか得ることができず、光学特性の測定が困難で、室温での電気伝導率も $10^{-5} S cm^{-1}$ と AV 相としては著しく低かった。これは同じ AV 相である Ni(III) 錯体の電気伝導率の 1/1000 以下に過ぎない。このような背景に基づき、本研究課題では、安定な Pd³⁺ の電子状態を有する新規 Br 架橋 Pd 錯体を開発し、その新奇な電子状態に基づいた物性を探索することを目的とした。

我々は、室温で AV 相をとる丈夫な結晶の合成を目指して新たな戦略の開拓に乗り出した。面内配位を弱めて軸配位を強めることで、M-X-M 間距離を短くする、という第二の戦略では、剛直な五員環構造によって面内配位子の二つのアミノ基間距離が長くなった配位子 cptn を用いて Br 架橋 Pd 錯体 $[Pd(cptn)_2Br]Br_2$ を合成した。このナノワイヤー錯体では Pd-Br-Pd 間距離を 5.222 Å (93 K) まで短縮することができ、興味深いことに、130 K から 50 K にかけて MV 相と AV 相のマクロドメイン相分離構造が出現し、温度低下に伴い AV 相のドメインが拡大していくことが明らかとなった。このドメイン構造は機械的刺激によっても変化することがわかっており、これについてはまた別の機会に紹介したい。しかし結局、第二の戦略では丈夫なブロック状単結晶を得ることはできなかった、室温での AV 相を実現することはできなかった。

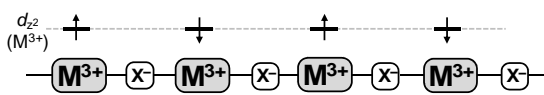
3. 研究の方法

我々は MX 錯体の基本に立ち返ってみることにした。MX 錯体のナノワイヤー構造は、面内配位子のアミノ基 (プロトン供与体) と対アニオン (プロトン受容体) 間の水素結合によって安定化している。第一の戦略におけるアルキル鎖同士の引力的相互作用は、この水素結合ネットワークの外側

a) d 軌道と p 軌道の重なりによる一次元電子系



b) 平均原子価 (AV) 相



c) 混合原子価 (MV) 相

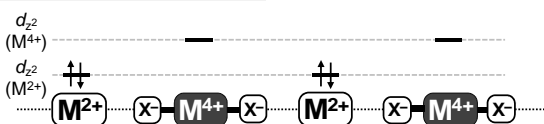


図 1 . a) MX 錯体における軌道の重なり の模式図
b) 平均原子価 (AV) 相及び c) 混合原子価 (MV) 相における構造と d_z^2 軌道のエネルギー準位図

で働いているため、影響は間接的なものに過ぎない。もしこの水素結合ネットワークを直接的に強めることができれば、効果的に M-X-M 間距離を短縮できるのではないだろうか。筆者らはこのような考えに基づき、第三の戦略として、面内配位子に別のプロトン供与基を導入して水素結合ネットワークをより強固にすることを試みた。

4. 研究成果

1-酒石酸から 8 段階の有機反応を経て、プロトン供与基であるヒドロキシ基 (-OH 基) を有するジアミン配位子 dabdOH を合成した。これを用いて合成した Br 架橋 Pd 錯体 $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]_n$ の構造を図 3 に示した¹⁰⁾。ヒドロキシ基の酸素原子と対アニオンである Br^- イオン (Pd イオン間の架橋 Br^- イオンと区別するため、以後 $\text{Br}_{(\text{Y})}^-$ と表記する) の間の距離は 3.16 Å と短く、確かに水素結合が形成されていることがわかる。この錯体の Pd-Br-Pd 間距離は 93 K で 5.182 Å、363 K でも 5.217 Å であり、AV 相と MV 相の境界である 5.26 Å よりも極めて短くなっていった (図 4a)。架橋 Br^- イオンは二つの Pd イオン間のほぼ中間に位置し、X 線結晶構造解析からは AV 相であることが強く示唆された。

MX 錯体の電子状態を決定する手法として、ラマンスペクトルは非常に有効である。MV 相では M^{4+} -X 結合の伸縮モードによる共鳴ラマン散乱が観測されるのに対し、M(III) AV 相では X イオンが 2 つの M イオンの中間に存在するためにラマン禁制となり、共鳴ラマン散乱は観測されない。図 4b に示したように、第一の戦略で合成した、205 K 以下で AV 相となる $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{C}_5\text{-Y})_2$ (黒色) のラマンスペクトルでは、293 K でシグナルが観測されるのに対して、100 K ではシグナルがほとんど観測されず、低温で MV 相から AV 相に転移している

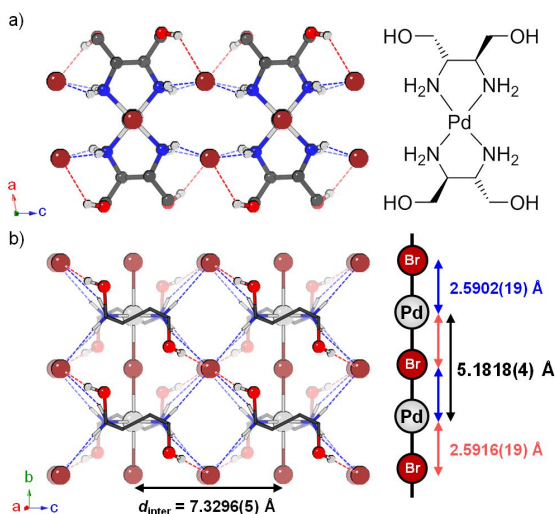


図 3. $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]_n$ の結晶構造 (93 K)

及び構造模式図 a) 一次元鎖方向 b) 横方向

青点線はアミノ基と $\text{Br}_{(\text{Y})}^-$ との水素結合、赤点線はヒドロキシ基と $\text{Br}_{(\text{Y})}^-$ との水素結合を示す。

ことを示している。一方、今回合成した $[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]_n$ のラマンスペクトルでは 300 K から 10 K に至るまでシグナルは観測されず、この温度領域で AV 相であることが裏付けられた。また、詳細は論文¹⁰⁾に譲るが、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いた直接観測によっても、AV 相であることを確認している。示差走査熱量測定 (DSC) も合わせると、この錯体は、分解温度である 443 K までの全ての温度領域で AV 相を保つ初めての Pd 錯体であることが明らかとなった。

$[\text{Pd}(\text{dabdOH})_2\text{Br}]_n$ の光学バンドギャップは 0.45 eV と小さく、高い伝導性が期待される。12 個の単結晶をそれぞれ四端子法を用いて測定したところ、室温電気伝導率は $3\text{-}38 \text{ S cm}^{-1}$ の範囲に達した。これはこれまでの常温常圧における MX 錯体の伝導度の最高記録 0.1 S cm^{-1} の約 100 倍、Br 架橋 Pd 錯体の最高記録 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の約 100 万倍の値であり (図 5)、Pd(III) AV 相本来の高い電気伝導性を発現させることに成功した。

その他の研究成果としては、1. Cl 架橋 Pd 錯体においても平均原子価状態を実現、2. Br を一部 Cl に置換した Pd 錯体においても平均原子価状態を実現、3. $[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]_n$ の熱電特性の評価、4. $[\text{Pd}_{1-x}\text{Co}_x(\text{chxn})_2\text{Br}]_n$ の合成、5. ReO_4^- を対アニオンに有する MX 錯体で MX 錯体史上もっとも M-M 間距離の長い錯体の合成、6. $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{Suc-C5})_2$ において物理的圧力と化学的圧力の相関の解明などの成果を挙げることができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 65 件)

- 1) Conducting Single Molecule Magnet Materials, G. Cosquer, Y. Shen, M. Almeida and M. Yamashita, Dalton Trans., in press (DOI:10.1039/C8DT01015C)
- 2) Slow Magnetic Relaxation in a Palladium-Gadolinium Complex Induced by Electron Density Donation from the Palladium Ion, D. C. Izuogu, T. Yoshida, H. T. Zhang, G. Cosquer, K. Katoh, S. Ogata, M. Hasegawa, H. Nojiri, M. Damjanovic, W. Wensdorfer, T. Uruga, T. Ina, B. K. Breedlove and M. Yamashita, Chem. Eur. J., in press (DOI:10.1002/chem.201800699)
- 3) Control of the Spin Dynamics of Single-Molecule Magnets by using a Quasi One-Dimensional Arrangement, K. Katoh, S. Yamashita, N. Yasuda, Y. Kitagawa, B. K. Breedlove, Y. Nakazawa and M. Yamashita, Angew. Chem. Int. Ed., Accepted (DOI:10.1002/anie.201803161)
- 4) MX-Chain Compounds with ReO_4^- Counterions : Exploration of the Robin-Day Class I-II Boundary, S. Kumagai, S. Takaishi, M. Gao, H. Iguchi, B. K. Breedlove and M. Yamashita, Inorg. Chem., 2018, 57, 3775-3781
- 5) Structural Study of Bromide-Bridged Pd Chain Complex with Weak CH...O Hydrogen Bonds, M. R. Mian, H. Iguchi, M. Miyata, S. Takaishi, H. Yamakawa, T. Terashige, T. Miyamoto, H. Okamoto and M. Yamashita, Z. Anorg. Allg. Chem., in press (DOI:10.1002/zaac.201700461)
- 6) Comparison of the Magnetic Anisotropy and Spin Relaxation Phenomenon of Dinuclear Terbium(III)

- Phthalocyaninato Single-Molecule Magnets Using the Geometric Spin Arrangement, T. Morita, M. Damjanović, K. Katoh, Y. Kitagawa, N. Yasuda, Y. Lan, W. Wernsdorfer, B. K. Breedlove, M. Enders and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140, 2995-3007
- 7) Novel Supramolecular Assemblies of Co(III) & Cu(II) with Diethylenetriamine and Azide: Synthesis, Structure, Spectroscopic and Magnetic Studies, P. Pandey, G. Cosquer, M. Yamashita and S. S. Sunkari, *Chemistry Select.*, 2018, 3, 2240-2244
- 8) Field-Induced Slow Magnetic Relaxation of Mono- and Dinuclear Dysprosium(III) Complexes Coordinated by a Chloranilate with Different Resonance Forms, R. Ishikawa, S. Michiwaki, T. Noda, K. Katoh, M. Yamashita, K. Matsubara and S. Kawata, *Inorganics.*, 2018, 6, 7
- 9) Photo-modulation of Single-Molecule Magnetic Dynamics of a Dysprosium Dinuclear Complex via a Diarylethene Bridge, G. Cosquer, M. Kamila, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Inorganics.*, 2018, 6, 7
- 10) Supramolecular Approach for Enhancing Single-Molecule Magnet Properties of Terbium(III)-Phthalocyaninato Double-Decker Complexes with Crown Moieties, Y. Horii, S. Kishiue, M. Damjanović, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Enders and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 4320-4327
- 11) Correlation between Chemical and Physical Pressures on Charge-Bistability in $[\text{Pd}(\text{en})_2\text{Br}](\text{Suc-C}_n)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, S. Kumagai, S. Takaishi, H. Iguchi, B. K. Breedlove, T. Kaneko, H. Ito, S. Kuroda and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2018, 57, 12-15
- 12) Low Coordinated Mononuclear Erbium(III) Single-Molecule Magnets with C_{3v} Symmetry: a Method for Altering Single-Molecule Magnet Properties by Incorporating Hard and Soft Donors, H. Zhang, R. Nakanishi, K. Katoh, B. K. Breedlove, Y. Kitagawa and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2018, 47, 302-305
- 13) Thermally Activated Electrical Conductivity of Thin Films of Bis(phthalocyaninato)terbium(III) Double Decker Complex, R. Murdey, K. Katoh, M. Yamashita and N. Sato, *Thin Solid Films.*, 2018, 646, 17-20
- 14) Changing Single-Molecule Magnet Properties of a Windmill-Like Distorted Terbium(III) α -Butoxy Substituted Phthalocyaninato Double-Decker Complex by Protonation/Deprotonation, Y. Horii, Y. Horie, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2017, 57, 565-574
- 15) The Molecular and Supramolecular Aspects in Mononuclear Manganese(III) Schiff-Base Spin Crossover Complexes, S. Wang, Y. Juan, F. Ju, W. Xu, K. Kagesawa, Y. Li, M. Yamashita and W. Huang, *Dalton Trans.*, 2017, 46, 11063-11077
- 16) Elucidation of Dual Magnetic Relaxation Processes in Dinuclear Dysprosium(III) Phthalocyaninato Triple-Decker Single-Molecule Magnets Depending on the Octacoordination Geometry, K. Katoh, Y. Aizawa, T. Morita, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 1-11
- 17) Elongation of Magnetic Relaxation Times in a Single-Molecule Magnet through Intermetallic Interactions: a Clamshell-Type Dinuclear Terbium(III)-Phthalocyaninato Quadruple-Decker Complex, Y. Horii, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 8561-8564
- 18) Multiple Magnetic Relaxation Pathways and Dual-Emission Modulated by a Heterometallic Tb-Pt Bonding Environment, T. Yoshida, D. C. Izougu, D. Iwasawa, S. Ogata, M. Hasegawa, B. K. Breedlove, G. Cosquer, W. Wernsdorfer and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 10527-10531
- 19) Molecular Orientation of a Terbium(III)-Phthalocyaninato Double-Decker Complex for Effective Suppression of Quantum Tunneling of the Magnetization, T. Yamabayashi, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Molecules.*, 2017, 22, 999
- 20) Three Dimensional Porous Hofmann Clathrate $[\text{M}^{\text{II}}\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4]_{\infty}$ (M = Co, Ni) Synthesized by Using Postsynthetic Reductive Elimination, T. Okamura, B. Wu, H. Iguchi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, W. Kosaka, H. Miyasaka and S. Takaishi, *Chem. Commun.*, 2017, 53, 6512-6515
- 21) Proton Control of the Lanthanoid Single-Ion Magnet Behavior of a Double-Decker Complex with an Indolenine-Substituted Annulene Ligand, Z. Liang, M. Damjanovic, M. Kamila, G. Cosquer, B. K. Breedlove, M. Enders and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 6512-6521
- 22) Multiple Hydrogen-Bond Approach to Uncommon Pd(III) Oxidation State: A Pd-Br Chain with High Conductivity and Thermal Stability, M. R. Mian, H. Iguchi, S. Takaishi, H. Murasugi, T. Miyamoto, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 6562-6565
- 23) Field-Induced Slow Magnetic Relaxation of Gd(III) Complex with Pt-Gd Heterometallic Bond, T. Yoshida, G. Cosquer, D. C. Izougu, H. Ohtsu, M. Kawano, Y. H. Lan, W. Wernsdorfer, H. Nojiri, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, 2017, 23, 4551-4556
- 24) Packing Structure Effects on the Slow Magnetic Relaxation Pathways of Dysprosium(III) Complexes, M. Kamila, G. Cosquer, Brian K. Breedlove and M. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2017, 90, 595
- 25) Slow Relaxation of the Magnetization Observed in an Antiferromagnetically Ordered Phase for SCM-based Two-Dimensional Layered Compounds, K. Kagesawa, Y. Nishimura, H. Yoshida, B. K. Breedlove, M. Yamashita and H. Miyasaka, *Dalton Trans.*, 2017, 46, 3170-3178
- 26) Hybrid Molecular Compound Exhibiting Slow Magnetic Relaxation and Electrical Conductivity, Y. Shen, G. Cosquer, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Magnetochemistry*, 2016, 2, 44
- 27) Heterometallic Cu(II)-Dy(III) Clusters of Different Nuclearities with Slow Magnetic Relaxation, R. Modak, Y. Sikdar, G. Cosquer, S. Chatterjee, M. Yamashita and S. Goswami, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 691-699
- 28) Metal-Organic Framework of Lanthanoid Dinuclear Clusters Undergoes Slow Magnetic Relaxation, H. Iwami, R. Nakanishi, Y. Horii, K. Katoh, Brian K. Breedlove and M. Yamashita, *Materials*, 2017, 10, 81
- 29) Weak Dy(III)-Dy(III) Interaction in Dy(III)-Phthalocyaninato Multiple-Decker Single-Molecule Magnetic Effectively Suppress Magnetic Relaxation, Y. Horii, K. Katoh, G. Cosquer, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 11782-11790

- 30) Dysprosium Acetylacetonato Single-Molecule Magnet Encapsulated in Carbon Nanotubes, R. Nakanishi, M. A. Yattoo, K. Katoh, Brian K. Breedlove and M. Yamashita, *Materials*, 2017, 10, 7
- 31) Surface-Confinement of TbPc₂-SMMs: Structural, Electronic and Magnetic Properties, E. M. Pinoda, T. Komeda, K. Kato, M. Yamashita and M. Ruben, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2016, 45, 18417-18433
- 32) A Scanning Tunneling Microscopy Study of the Electronic and Spin States of Bis(phthalocyaninato)terbium(III) (TbPc₂) Molecules on Ag(111), F. Ara, Z. K. Qi, T. Komeda, K. Kato and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 16644-16652
- 33) How Ions Arrange in Solution: Detailed Insight from NMR Spectroscopy of Paramagnetic Ion Pairs, M. Damjanovic, T. Morita, Y. Horii, K. Katoh, M. Yamashita and M. Enders, *Chemphyschem*, 2016, 17, 3423-3429
- 34) Field-Induced Single-Ion Magnetism Based on Spin-Phonon Relaxation in a Distorted Octahedral High-Spin Cobalt(II) Complex, R. Ishikawa, S. Ueno, S. Kawata, Y. Horii, R. Nakanishi, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 3233-3239
- 35) Temperature Dependence of Peierls-Hubbard Phase Transition in [Pd(cptn)₂Br]₂ Studied by Scanning Tunneling Microscopy, Y. Hosomi, S. Yoshida, A. Taninaka, T. Yoshida, S. Takaishi, O. Takeuchi, M. Yamashita and H. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2016, 55, 08NB16
- 36) Tuneable Mechanical and Dynamical Properties in the Ferroelectric Perovskite Solid Solution [NH₃NH₂]_{1-x}[NH₃OH]_xZn(HCOO)₃, G. Kieslich, S. Kumagai, A. C. Forse, S. Sun, S. Henke, M. Yamashita, C. P. Grey and A. K. Cheetham, *Chem. Sci.*, 2016, 7, 5108-5112
- 37) A highly Emissive Distyrylthieno[3,2-b]thiophene Based Red Luminescent Organic Single Crystal: Aggregation Induced Emission, Optical Waveguide Edge Emission, and Balanced Ambipolar Carrier Transport, S. Mu, K. Oniwa, T. Jin, N. Asao, M. Yamashita and S. Takaishi, *Organic Electronics*, 2016, 34, 23-27
- 38) 1D Chains of Lanthanoid Ions and a Dithienylethene Ligand Showing Slow Relaxation of the Magnetization, M. A. Yattoo, G. Cosquer, M. Morimoto, M. Irie, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Magnetochemistry* 2016, 2, 21.
- 39) Symmetry of Octa-Coordination Environment has a Substantial Influence on Dinuclear Tb^{III} Triple-Decker Single-Molecule Magnets, K. Katoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Chem. Sci.*, 2016, 7, 4329-4340
- 40) The Frontier of Molecular Spintronics Based on Multiple-Decker Phthalocyaninato Tb(III) Single-Molecule Magnets, K. Katoh, T. Komeda and M. Yamashita, *Chem. Rec.*, 2016, 16, 987-1016
- 41) Photo-Activation of Single Molecule Magnet Behavior in a Manganese-Based Complex, A. Fetoh, G. Cosquer, M. Morimoto, M. Irie, O. El-Gammal, G. A. El-Reash, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Scientific Reports*, 2016, 6, 23785
- 42) Structural Insights into the Counterion Effects on the Manganese(III) Spin Crossover System with Hexadentate Schiff-Base Ligands, S. Wang, W. T. Xu, W. R. He, S. Takaishi, Y. H. Li, M. Yamashita and W. Huang, *Dalton Trans.*, 2016, 45, 5676-5688
- 43) Direct Observation of Ordered High-Spin-Low-Spin Intermediate States of an Iron(III) Three-Step Spin-Crossover Complex, Z. Y. Li, H. Ohtsu, T. Kojima, J. W. Dai, T. Yoshida, B. K. Breedlove, W. X. Zhang, H. Iguchi, O. Sato, M. Kawano and M. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55, 5184-5189
- 44) Optically Visible Phase Separation between Mott-Hubbard and Charge-Density-Wave Domains in a Pd-Br Chain Complex, T. Yoshida, S. Takaishi, H. Iguchi, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda, Y. Hosomi, S. Yoshida, H. Shigekawa, T. Kojima, H. Ohtsu, M. Kawano, B. K. Breedlove, L. Guerin and M. Yamashita, *ChemistrySelect.*, 2016, 1, 259-263
- 45) Heterometallic Cu^{II}-Dy^{III} Clusters of Different Nuclearities with Slow Magnetic Relaxation, R. Modak, Y. Sikdar, G. Cosquer, S. Chatterjee, M. Yamashita, and S. Gosawami, *Inorg. Chem.*, 2016, 55, 691-699
- 46) Substituted Bis(octabutoxyphthalocyaninato)Terbium(III) Double-Decker Complexes: Preparation and Study of Protonation by NMR and DFT, M. Damjanovic, Y. Horie, T. Morita, Y. Horii, K. Katoh, M. Yamashita, and M. Enders, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 11986-11992
- 47) Role of Entropic Effects in Controlling the Polymorphism in Formate ABX₃ Metal-Organic Frameworks, G. Kieslich, S. Kumagai, K. T. Butler, T. Okamura, C. H. Hendron, M. Yamashita, A. Walsh and A. K. Cheetham, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 15538-15541
- 48) Tuning Interchain Interactions in Two-Dimensional Networks of Mn(III) Schiff-Base Complexes and Dicarboxylic Acids by Varying the Linker, Y. Aono, H. Yoshida, K. Katoh, B. K. Breedlove, K. Kagesawa and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 7096-7102
- 49) Ligand π -Radical Interaction with f-Shell Unpaired Electrons in Phthalocyaninato-Lanthanoid Single-Molecule Magnets: A Solution NMR Spectroscopic and DFT Study, M. Damjanovic, T. Morita, K. Katoh, M. Yamashita, and M. Enders, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21, 14421-14432
- 50) Effects of f-f Interactions on the Single-Molecule Magnet Properties of Terbium(III)-Phthalocyaninato Quintuple-Decker Complexes, Y. Horii, K. Katoh, N. Yasuda, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, *Inorg. Chem.*, 2015, 54, 3297-3305
- 51) Charge-Bistable Pd(III)/Pd(II,IV) Coordination Polymers: Phase Transition and Their Applications to Optical Properties, S. Kumagai, S. Takaishi, H. Iguchi and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 8590-8599
- 52) Photo-Control of the Magnetic Properties of Dy(III) and Ho(III) Homometal Coordination Polymers Bridged by a Diarylethene Ligand, G. Cosquer, M. Morimoto, M. Irie, A. Fetoh, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 5996-6002
- 53) Remote Control of SMM Behavior via DTE Ligands, G. Cosquer, B. K. Breedlove and M. Yamashita, *Dalton Trans.*, 2015, 44, 2936-2942
- 54) Continuous Control of Optical Gaps in Quasi-One-Dimensional Bromide-Bridged Platinum Complexes by Utilizing Chemical Pressure, S. Kumagai, H. Iguchi, S. Takaishi, B. K. Breedlove, M. Yamashita, H. Matsuzaki, H. Okamoto, K. Kato and M. Takata, *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 11764-11769
- 55) Bromide-Bridged Palladium(III) Chain Complex

Showing Charge Bistability Near Room Temperature, S. Kumagai, S. Takaishi, B. K. Breedlove, H. Okamoto, H. Tanaka, S. Kuroda and M. Yamashita, Chem. Commun., 2014, 50, 8382-8384

56) Double-Decker Phthalocyanine Complex; Scanning Tunneling Microscopy Study of Film Formation and Spin Properties, T. Komeda, K. Katoh and M. Yamashita, Progress and Surface Science, 2014, 89, 127-160

57) Recent Progress in MMX-Chain Complexes: Unique Electronic States and Characteristics Developed by Introducing Binary Counterions, H. Iguchi, S. Takaishi and M. Yamashita, Chem. Lett. (Highlight Review), 2014, 43, 69-79

58) Control of the Single-Molecule Magnet Behavior of Lanthanide-Diarylethene Photochromic Assemblies by Irradiation with Light, D. Pinkowicz, M. Ren, L. M. Zheng, S. Sato, M. Hasegawa, M. Morimoto, M. Irie, B. K. Breedlove, G. Cosquer, K. Katoh and M. Yamashita, Chem. Eur. J., 2014, 20, 12502-12513

59) Variation of Kondo Temperature Induced by Molecule-Substrate Decoupling in Film Formation of Bis(Phthalocyaninato)terbium(III) Molecule on Au(III), T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, K. Katoh and M. Yamashita, ACS Nano, 2014, 8, 4866-4875

60) Excitation-Photon-Energy Selectivity of Photoconversions in Halogen-Bridged Pd Chain Compounds: Mott Insulator to Metal or Charge-Density-Wave State, H. Matsuzaki, M. Iwata, T. Miyamoto, T. Terashige, K. Iwano, S. Takaishi, M. Takamura, S. Kumagai, M. Yamashita, R. Takahashi, Y. Wakabayashi and H. Okamoto, Phys. Rev. Lett., 2014, 113, 096403

61) Predominance of Covalency in Water-Vapor-Responsive MMX-Type Chain Complexes revealed by ¹²⁹I Mossbauer Spectroscopy, H. Iguchi, S. Kitao, M. Seto, S. Takaishi and M. Yamashita, Dalton Trans., 2014, 43, 8767-8773

62) Effect of f-f Interactions on Quantum Tunneling of the Magnetization: Mono- and Dinuclear Dy(III) Phthalocyaninato Triple-Decker Single-Molecule Magnets with the Same Octacoordination Environment, K. Katoh, R. Asano, A. Miura, Y. Horii, T. Morita, B. K. Breedlove and M. Yamashita, Dalton Trans., 2014, 43, 7716-7725

63) 4-Pyridyl-Substituted Azacycloalkanes with Multiple Donor Sites Prepared via a Solvent-Free, One-Pot Method for Use in Electrocatalysts, B. K. Breedlove, R. Kandel, H. Md. Ahsan and M. Yamashita, Dalton Trans., 2014, 43, 7683-7686

64) Solid-State Electrochemistry of a Semiconducting MMX-Type Diplatinum-Iodide Chain Complex, H. Iguchi, A. Nafady, S. Takaishi, M. Yamashita and A. M. Bond, Inorg. Chem., 2014, 53, 4022-4028

65) Fabrication of One-Dimensional Grating Structure on Organic Single-Crystal Surface, K. Maruyama, J. Li, W. Takahashi, S. Hotta, S. Takaishi and M. Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys., 2014, 53, 02BC19

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山下 正廣 (YAMASHITA, Masahiro)
東北大学・材料科学高等研究所・教授
研究者番号：60167707

(2) 研究分担者

高石 慎也 (TAKAISHI, Shinya)
東北大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：10396418

井口 弘章 (IGUCHI, Hiroaki)
東北大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：30709100

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()