科学研究費助成事業

今和

研究成果報告書

кЕ

6 年 6月 4 日現在 機関番号: 13901 研究種目: 基盤研究(B)(一般) 研究期間: 2021~2023 課題番号: 21H01901 研究課題名(和文)新奇電子状態の開拓と制御を目指した多孔性分子導体の創製 研究課題名(英文)Syntheses of Porous Molecular Conductors toward Creating and Controlling Novel Electronic States 研究代表者 井口 弘章(Iguchi, Hiroaki) 名古屋大学・工学研究科・准教授 研究者番号:30709100

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、バルクの分子性結晶全体の電子状態の制御を目指し、分子性導体と多孔 性配位高分子の特徴を併せ持つ多孔性分子導体(PMC)に着目し、分子吸脱着を繰り返しても結晶性が劣化しな い堅牢なPMCの開発と、電子状態や電子物性の制御に取り組んだ。 PMCの骨格構造の次元性制御の過程では、配位子の珍しい青色呈色や、分子性量子ビットに適用が期待される遅 い磁化緩和現象を示す。ラジカル結晶など、予想外の機能を見出すことにも成功した。PMCの骨格はゼロ次元か ら三次元まで多様な合成に成功し、既存のPMCよりも堅牢性を向上させることができた。また、酸化還元活性分 子との反応による電子状態や物性変化を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 導電性と多孔性を併せ持つ物質は、電池やスーパーキャパシタの電極材料、分子選択的センサー、電気化学触媒 等への応用が期待されている。PMCは結晶性が高く、規則的なナノ細孔構造を有している点や、分子設計によっ てナノ細孔の大きさや化学機能をチューニング可能な点で、炭素材料に代表される既存の物質系にはない特長を 有しており、特に高機能性が求められる局面で有用な導電性多孔質材料となりうる。本研究によって多様なPMC が開発できたことで、今後の応用展開への道が開けた。一方で、化学ドーピングによって自在に電子状態を制御 可能になることで、分子性結晶では困難であった新奇な電子状態や電子物性の探索が可能になりつつある。

研究成果の概要(英文):In this study, we focused on porous molecular conductors (PMCs), which have the characteristics of both molecular conductors and porous coordination polymers, in order to control the electronic states of the entire bulk molecular crystal. We worked on the development of robust PMCs whose crystallinity does not deteriorate even after repeated molecular adsorption and desorption. In addition, their electronic states and electronic properties were controlled by the guest adsorption and desorption.

During the research, we found unexpected functions, such as an unusual blue coloration of the ligand and a -radical crystal showing slow magnetic relaxation, which is applicable to molecular quantum bits. We synthesized various PMCs in a variety of framework dimensionality from zero to three. Their robustness were improved compared to reported PMCs. We also found changes in electronic structure and physical properties upon reaction with redox-active molecules.

研究分野: 錯体化学

キーワード: 多孔性配位高分子(MOF) 分子性導体 一次元電子系 電気伝導 ナフタレンジイミド ドーピング 分 子性量子ビット(Qbit) マクロサイクル

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

固体における新奇な電子状態や機能を見出すためには、その電子状態を制御する新たな手法 の開発が重要である。電子状態の制御法は2つに大別される。一つは外部刺激によって結晶構造 を変化させ、バンド構造自体を制御する方法である。この場合、圧力や熱が外部刺激としてよく 用いられる。もう一つは、結晶構造は不変のままバンド中の電子の詰まり方(バンドフィリング) を制御するという方法であり、これには固体中の電子やホールの濃度を制御するキャリアドー ピングが必要不可欠である。無機結晶においては、イオン置換や酸素欠損により結晶構造を維持 したまま比較的容易にキャリアドーピングが可能であるが、有機結晶では分子を置換・欠損させ ることは難しい。代わりに、対イオンとともに π 共役平面分子を結晶化することでキャリアドー ピングを行ったものが分子性導体と呼ばれる有機結晶である。分子性導体は多様な電子状態を とりうることから化学・物理両面にわたって多くの研究がなされてきたが、バンドフィリングを 制御するために対イオン数を変えると分子配列が変わり、固体の電子バンド構造も変化してし まう点が問題であった。言い換えれば、有機結晶では電子バンド構造を支配する結晶構造とバン ドフィリングを支配する対イオン数は切っても切れない関係にあり、純粋にバンドフィリング のみを制御することは極めて困難である。このような事情から、有機結晶におけるバンドフィリ ング制御は専らトランジスタ構造を用いた界面近傍における電界効果ドーピングに限られてお り、バルクの有機結晶全体の電子状態を自在に制御する手法は確立されていない。

2. 研究の目的

有機結晶にナノ細孔を導入し、そこへの分子・イオンの吸脱着を利用することで、電子状態制 御が可能になると期待される。我々は、分子性導体と多孔性配位高分子 (MOF)の特徴を併せ持 つ多孔性分子導体 (PMC)という物質群を独自に開発しており、本研究ではこれを対象に、分子 吸脱着を繰り返しても結晶性が劣化しない堅牢な PMCを開発し、電子状態や電子物性の制御を 目指す。

3. 研究の方法

本研究ではまず骨格構造の次元性制御による PMC の柔軟性・堅牢性の制御に取り組み、並行 して、得られた PMC に対して分子吸脱着によるバンド構造・バンドフィリング制御を試みた。 さらに、PMC を基盤とした分子応答デバイスの足掛かりとするべく、ガス応答特性について調 査した。

4. 研究成果

(1-1)PMC に適した配位子合成および関連した分子機能に関する研究

(A) ナフタレンジイミド(NDI)骨格を有する配位子合成と特異な発色機構の解明

PMC に導入可能な π 共役有機配位子として、これまではピリジル基を有するナフタレンジイ ミド (NDI) 誘導体 NDI-py を主に用いてきたが、金属イオン間を架橋できるような配位部位を 導入するべく、図 1a,b に示した NDI-trz、NDI-(OH)₂ の合成を行った。NDI-(OH)₂ は黄色結晶とし て得られるが、配位能を高めるために塩基により脱プロトン化すると、予想外に NDI 誘導体で は極めて珍しい青色を呈することが明らかとなった。この原因を明らかにするため、塩基として テトラブチルアンモニウムヒドロキシド (Bu4NOH) 水溶液を用いて NDI-(OH)₂ との混合比を変 えながら合成を行ったところ、Bu4NOH と NDI-(OH)₂が等量関係となる溶液から結晶化した場合 には青色ではなく茶色結晶が得られた。Bu4NOH の比率を増やしていくと、茶色結晶と青色結晶 の混合物が得られ、最終的には 2 個のヒドロキシ基が脱プロトン化されたジアニオン体からな る青色結晶(Bu4N)₂(O-NDI-O)•6H₂O だけが生成することが明らかとなった。茶色結晶の単結晶 X 線構造解析を行うと、(Bu4N)(HO-NDI-O)•2H₂O という組成式であり、2 個のヒドロキシ基のうち ー方が脱プロトン化されたモノアニオン体と考えられたが、実際には隣り合う分子のヒドロキ



図1PMCへの導入を目指した π 共役骨格を有する有機配位子

シ基の酸素原子間距離は2.425Åと非 常に短く、水素原子は酸素原子間の中 間位置で共有された状態になってい ることが強く示唆された。NDI-(OH), に関連した研究は最近盛んであるが、 モノアニオン体として報告されてい るものも、実際にはNDI-(OH)。とジア ニオン体(O-NDI-O)2-に不均化したも のであり、強い水素結合によってモノ アニオン体のみを単離したのは、本研 究が初めてである。電荷の異なるそれ ぞれの結晶について BaSO4 を用いて 拡散反射スペクトル測定を行った結 果を図2に示す。いずれの結晶におい ても 380 nm 付近に π-π*遷移に由来す る大きな吸収帯が確認された。さら に、モノアニオン体では 500 nm 付近、



図2 電荷の異なる結晶の拡散反射スペクトル

ジアニオン体では 650 nm 付近に幅広い吸収帯が現れた。これらの結晶における色の違いや電子 状態を調べるために DFT 計算を行ったところ、モノアニオン体及びジアニオン体では、NDI-(OH)2 の最高被占軌道 (HOMO) と最低空軌道 (LUMO) に相当する軌道のエネルギーの間に脱 プロトン化された酸素原子に局在性が強い HOMO 軌道が現れ、その軌道から LUMO への遷移 により可視光領域の吸収が現れることが明らかとなった。これらのことから、脱プロトン化が NDI の電子状態を大きく変え、特異な発色を引き起こすことを明らかにできた。

(B) ベンゼントリイミド(BTI)誘導体の合成及び有機 π ラジカルとして初の遅い磁化緩和の観測 NDI とは異なる π 共役平面型骨格を有する有機配位子として、図 1c に示した BTI-py の合成 を試みた。ベンゼントリイミド (BTI) はベンゼン環に三つのイミド基が結合した三回対称性を 有する電子受容性分子である。BTI の N-メチル化体である BTI-Me を合成し、コバルトセン等に よって還元することでいくつかの電荷移動錯体を得た。予想外にこの電荷移動錯体の物性は興 味深く、(Me4N)(BTI-Me)2は 130 K 以上では図 3a に示すようにダイマー構造(AA, BB) が積層し た構造となった。この時、ダイマー当たりの電荷は-1 であり、このラジカルスピンはダイマー 間 (AB) で反強磁性的な相互作用を示した。より低温では構造相転移が起こってダイマー間の 相互作用が 1/3 程度に減少し、強磁性的な相互作用へと変化した。このような反強磁性から強磁 性への相転移はπ積層した電荷移動錯体系では極めて珍しい現象である。また、このダイマー間 の重なり積分は 359~380 meV と計算され、軽元素からなるπ共役系分子としては極めて大きな 値であることが明らかとなった。この電荷移動錯体は室温で 2.3×10⁻⁴ S cm⁻¹ の電気伝導性を示 す半導体であり、いわゆるダイマーモット絶縁体と位置付けられる。また、(CoCp2)(BTI-Me)•MeCN は孤立したダイマー構造を有し、

ダイマー当たりの電荷は-2と非磁性であった。この物質の分子間の重なり積分は 442 meV とさらに大きく、 π 積層距離が約 3.1 Å と極めて短いことが明らかとなった (図 3b)。

さらに、本研究では様々な条件で N-ピリジ ル化を試みたものの、残念ながらこれまでに BTI-pyの合成には至らなかった。アリール基 の導入がそもそも困難である可能性を確か めるため、N-フェニル化、N-(2,6-ジメチルフ ェニル)化を試みたところ、これらの合成には 成功した。したがって、電気陰性度の高い窒 素原子を含むピリジル基の導入は、電子吸引 性が高いために反応が進行しなかったもの と考えられる。当初の目的とは外れるが、こ の時得られた N,N',N"-トリス(2,6-ジメチルフ ェニル)ベンゼントリイミド (BTI-xy) を還 元して得られた結晶について、π ラジカルを 含む有機結晶では我々の知る限り初めてと なる遅い磁化緩和現象が観測されたので詳 細を以下に報告する。

a) (Me₄N)(BTI-Me)₂







BTI-xy の N,N-ジメチルアセトアミド (DMA) 溶液にコバルトセン (CoCp₂) やデカメチルコバ ルトセン (CoCp^{*}₂) を加えて還元し、ジエチルエーテルを貧溶媒として拡散させることで結晶化 を行い、1 価のラジカルアニオン結晶である CoCp₂BTI-xy (1) 及び CoCp^{*}₂BTI-xy (2) を得た。単 結晶 X 線構造解析を行い、BTI-xy ラジカルアニオン同士の距離に注目すると、1 では BTI 骨格 の中心同士の距離は垂直方向におよそ 5.6 Å (図 4a)、水平方向におよそ 8.0 Å となった (図 4b)。

また、2 でも同様に垂直方向におよそ 4.2 Å (図 4c)、水平方向におよそ 11 Å となった (図 4d)。 したがって、BTI 骨格間は十分に孤立しており、ラジカルアニオン間のスピン-スピン相互作用 は極めて小さいと予想される。これは3方向に存在するキシレン部位の立体障害によって、BTIxyのπ共役平面間のπ積層相互作用が妨げられた結果であると考えられる。実際に、直流磁化 率の測定からは4K以下で磁化率と温度の積が低下した。これはごく弱いラジカルスピン間の 反強磁性的な相互作用が原因と考えられるが、一般的なラジカル分子結晶で見られるスピン間 相互作用に比べれば極めて小さいといえる。このようにスピン間の相互作用が非常に弱い系は、 分子性量子ビット (Qubit) としての活用が期待されている。量子ビットとして利用するためには 量子状態を長く維持する必要があるため、電子スピンの緩和時間をできる限り長くする必要が あり、緩和を早めるスピンースピン相互作用やスピンー軌道相互作用、核スピンとの相互作用は 弱い方が良いと言われている。1、2はスピン-スピン相互作用が小さいだけでなく、πラジカル が存在する BTI 骨格上に核スピンをもった水素原子が存在せず、さらに軽元素のみからなる点 でスピン-軌道相互作用も小さいことが期待され、有利な点が多くある。ESR スペクトルから は、これらの結晶のg値が自由電子の2.0023に非常に近い値となっており、スピン-軌道相互作 用が顕著に抑制されていることが支持された。多結晶試料のスピン-格子緩和時間(T)を調べる ために交流磁化率測定を行ったところ、1は0.5Tの磁場下で最も緩和時間が長く、0.025 ms で あった。2は1よりも比較的長い緩和時間を示し、1.0Tの磁場下で最も緩和時間が長く、0.33ms となった。両者の電子状態やスピン間の相互作用は同程度であったため、この T₁の違いから、 低エネルギー領域の振動が大きな影響を与えていることが示唆された。続いて、位相緩和時間 (T₂)を調べるために溶液希釈した試料に対してパルス ESR による測定を行ったところ、1、2 と もに同程度の T₂を示し、10 K においては 1.4 μs、50 K においては 0.6 μs となった。T₂は周囲の 溶媒の核スピンにも大きな影響を受けるため、同様の溶媒を用いた系においてこの値を他の系 と比較すると、この T₂は分子性量子ビットとして研究されてきた磁性体の中でも磁化緩和を抑 えるように設計された金属錯体に匹敵する長さである。金属錯体と同様にマイクロ秒オーダー の Toが得られたことはπラジカルイオンの有用性を示す結果といえる。



図 4 a,b) CoCp₂BTI-xy (1), c,d) CoCp^{*}₂BTI-xy (2)の結晶構造と BTI 骨格の中心間距離

(C) ジヒドロインドロカルバゾール(ICZ)誘導体およびその電荷移動錯体の合成

NDI とは異なり π ラジカルの大気安定性がより高いと考えられる電子供与性骨格をもつ有機 配位子として、図 1d に示した ICZ 誘導体の合成を試みた。配位性置換基の導入の前駆体までの 合成には成功した。また、並行して ICZ 骨格が導電性の π 積層構造を構築しやすいかどうかを 確かめるため、N-メチル化体である ICZ-Me の電荷移動錯体の合成を行った。種々の電子アクセ プター (TCNQ、TCNE、クロラニル) との反応により、ICZ 系としては初めての交互積層型電荷 移動錯体の合成に成功した。いずれの電荷移動錯体も 10⁻⁹ S cm⁻¹ オーダーの室温電気伝導率を 示した。

(1-2) 様々な次元性を有する骨格を用いた PMC の開発

金属イオンと有機配位子からなるリング状の環状大分子(メタロサイクル)を集積化し、これまでよりも堅牢な PMC 結晶を合成する手法を新たに開発した。この物質は[Ni₆(NDI-Hpz)₆(dma)₁₂(NO₃)₆]·5DMA·nH₂O (dma: N,N-dimethylacetamide)という分子式で表され、図5のよう

に六角形のメタロサイクルが ABCABC...と積層した構造と なっていた。この積層によりメ タロサイクルの内部空間は減 少するが、一次元ナノ細孔が残 って多孔性骨格を構築してい た。この中に取り込まれた水分 子を加熱して取り除いても 120 ℃まで結晶構造は不変であ った。これは、メタロサイクル 同士がうまくかみ合い、さらに NDI-Hpz ラジカル間に強いπ 積層相互作用が働くことで、比



図 5. メタロサイクルの集積化による多孔性結晶の構築

較的堅牢な多孔性骨格が構築されたものと考えられる。電気伝導率はペレット試料にもかかわ らず室温で2×10⁻⁴ S cm⁻¹ と高く、既報の NDI を含む導電性結晶を含めても、最も伝導性の高 い NDI 関連物質の一つである。この研究により、配位「高分子」ではないゼロ次元骨格であっ ても安定な PMC 結晶を得る新たな手法を提示することができた。

また、1,2,4-トリアゾリル基を有する有機配位子と金属ハライドを反応させてできる三次元 MOF が、一般的な π 積層距離の2倍の周期性を有するということに着想を得て、この骨格を相 互貫入させて π 積層カラムを構築することを試みた。NDI-trz と CdCl₂から合成した新しい PMC (PMC-3D)を合成し、単結晶 X線構造解析を行ったところ、予想通り二種類の三次元骨格が相互 貫入して π 積層カラムを形成していることが明らかになった。また、温度可変粉末 X線回折測 定からもこの PMC 骨格の堅牢性が確かめられた。単結晶は室温で2×10⁻⁴ S cm⁻¹の電気伝導率 を示した。

(2) PMC への分子吸脱着による電子状態制御及びガス応答特性の評価

これまでに合成してきた PMC の劣化をできる限り抑えながらナノ細孔を利用できるようにす るため、ナノ細孔中の高沸点溶媒を低沸点溶媒に交換し、ハロゲンやコバルトセンなどの酸化還 元剤を用いたドーピングに取り組んだ。コバルトセンとは有意な反応を確認することができな かった。これはおそらくコバルトセンの分子サイズが大きいからであり、よりナノ細孔の大きな PMC の合成によって解決できるものと考えられる。一方、溶媒浸漬条件でのハロゲンとの反応 では固体の退色と伝導率の減少が観測され、酸化によるキャリア数の減少が示唆された。顕微鏡 観察により、反応が不均一に起こりやすいことが明らかとなり、今後の精密なキャリア量制御の ためにはこの不均一性の改善が課題となる。

また、合成した堅牢な PMC-3D を種々のガス雰囲気に置くことで酸化還元による化学ドーピングやこの伝導率変化を用いたセンシングに取り組んだ。酸化性ガスとの反応では電気伝導率が数ケタ減少することが明らかとなった。また、この PMC は電解還元法で合成可能なため、くし形電極を原料溶液中で通電することで PMC 薄膜を形成させ、洗浄後に電流-電圧特性の測定を行いながら酸化性ガスを流すことで、数+ ppm という低濃度でも電気伝導率が数+%減少することを見出した。これらの結果から、PMC がガスセンシングに適用可能な物質であることが明らかになった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件(うち査読付論文 10件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件)

1.著者名 Koyama Shohei、Horii Yoji、Sato Tetsu、Takaishi Shinya、Hoshino Norihisa、Akutagawa Tomoyuki、	4.巻 ²³
Iguchi Hiroaki	
2. 論文標題	5.発行年
Benzenetriimide Based Molecular Conductor with Antiferro to Ferromagnetic Switching Induced	2022年
by Structural Change of stacked Array	
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
ChemPhysChem	e202200322
掲載論文のD01(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/cphc.202200322	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名	4.巻
Nakajima Hirotaka, Iguchi Hiroaki, Takaishi Shinya, Sato Tetsu, Breedlove Brian K., Ishikawa	35
Ryuta, Kawata Satoshi, Wan Qingyun, Wakizaka Masanori, Yamashita Masahiro	
2.論文標題	5 . 発行年
Orthogonal Grade-Separated Nanowiring of Molecular Single Chains	2022年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry of Materials	116 ~ 122
「掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1021/acs.chemmater.2c02720	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名 Koyama Shohei、Sato Kazunobu、Yamashita Masahiro、Sakamoto Ryota、Iguchi Hiroaki	4.巻 25
2.論文標題	5 . 発行年
Observation of slow magnetic relaxation phenomena in spatially isolated -radical ions	2023年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Physical Chemistry Chemical Physics	5459 ~ 5467
掲載論文のD01(デジタルオプジェクト識別子)	査読の有無
10.1039/D2CP06026D	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1.著者名 Fuku Kentaro、Yoshida Takefumi、Sato Tetsu、Iguchi Hiroaki、Takaishi Shinya、Sakamoto Ryota、 Abe Hitoshi	4.巻 ₅₂
2 . 論文標題	5 . 発行年
Data Mining from XANES Spectra of Nickel Complexes for Structure Estimation	2023年
3.雑誌名	6 . 最初と最後の頁
Chemistry Letters	289~291
掲載論文のD0I(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1246/cl.230028	有
オープンアクセス	国際共著
オープンアクセスとしている(また、その予定である)	

1	
Tanabe Tappei、Sato Tetsu、Fuku Kentaro、Takaishi Shinya、Iguchi Hiroaki	4.巻 -
2.論文標題 Deprotonation Induced Color Modulation in N,N Dihydroxynaphthalenediimide Based Organic Crystals	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名 ChemPlusChem	6 . 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI(デジタルオプジェクト識別子) 10.1002/cplu.202300140	査読の有無 有
オープンマクセフ	国際共革
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	· 四际六名
1.著者名 Tanabe Tappei、Sato Tetsu、Fuku Kentaro、Uchida Kaiji、Yamauchi Tamon、Takaishi Shinya、Iguchi Hiroaki	4 . 巻 50
2.論文標題 Bluish Hydrochromic Naphthalenediimide Salt: Change of Hydrogen-bond Interactions as the New Mechanism of Vapochromism	5.発行年 2021年
3.雑誌名 Chemistry Letters	6.最初と最後の貞 1479~1482
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210275	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	4.巻
Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro	
 Takaishi Shinya、Yamashita Masahiro 2.論文標題 Interdigitated Pt-Br chains with -stacking: an approach toward Robin-Day class I mixed valency in MX-chain complexes 	。 5 . 発行年 2021年
Takaishi Shinya、Yamashita Masahiro 2.論文標題 Interdigitated Pt-Br chains with -stacking: an approach toward Robin-Day class I mixed valency in MX-chain complexes 3.雑誌名 Dalton Transactions	5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125 ~ 14129
Takaishi Shinya、Yamashita Masahiro 2.論文標題 Interdigitated Pt-Br chains with -stacking: an approach toward Robin-Day class I mixed valency in MX-chain complexes 3.雑誌名 Dalton Transactions	5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125 ~ 14129
Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro 2.論文標題 Interdigitated Pt-Br chains with -stacking: an approach toward Robin-Day class I mixed valency in MX-chain complexes 3. 雑誌名 Dalton Transactions 掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt02996g	5 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125 ~ 14129 査読の有無 有
Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro 2.論文標題 Interdigitated Pt-Br chains with -stacking: an approach toward Robin-Day class I mixed valency in MX-chain complexes 3. 雑誌名 Dalton Transactions 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt02996g オープンアクセス オープンアクセス	5 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125~14129 査読の有無 有 国際共著 -
Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro 2.論文標題 Interdigitated Pt-Br chains with -stacking: an approach toward Robin-Day class I mixed valency in MX-chain complexes 3. 雑誌名 Dalton Transactions 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt02996g 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	5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125~14129 査読の有無 有 国際共著 -
Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro 2.論文標題 Interdigitated Pt-Br chains with -stacking: an approach toward Robin-Day class I mixed valency in MX-chain complexes 3. 雑誌名 Dalton Transactions 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt02996g オープンアクセス オープンアクセス 1.著者名 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tappei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki	5 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125~14129 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 13
Arrin on Jina, Puck kertato, cur weigying, igden inteakt, what wohammad kaset, wakanishi kyo, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro 2. 論文標題 Interdigitated Pt-Br chains with -stacking: an approach toward Robin-Day class I mixed valency in MX-chain complexes 3. 雑誌名 Dalton Transactions 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1dt02996g オープンアクセス オープンアクセス オープンアクセス 2. 諸者名 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tappei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki 2. 論文標題 An electrically conductive metallocycle: densely packed molecular hexagons with -stacked radicals	5 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125~14129 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 13 5 . 発行年 2022年
1.著者名 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tappei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki 1.著者名 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tappei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki 2. 論文標題 An electrically conductive metallocycle: densely packed molecular hexagons with -stacked radicals 3. 雑誌名 Dalton Transactions	5 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125 ~ 14129 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 13 5 . 発行年 2022年 6 . 最初と最後の頁 4902 ~ 4908
1. 著者名 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tapei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki 1. 著者名 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tapei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki 2. 論文標題 1. 著者名 Cui Mengxing, Murase Ryuichi, Shen Yongbing, Sato Tetsu, Koyama Shohei, Uchida Kaiji, Tanabe Tapei, Takaishi Shinya, Yamashita Masahiro, Iguchi Hiroaki 2. 論文標題 An electrically conductive metallocycle: densely packed molecular hexagons with -stacked radicals 3. 雑誌名 Date Chemical Science 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sc00447j	5 5 . 発行年 2021年 6 . 最初と最後の頁 14125 ~ 14129 査読の有無 有 国際共著 - 4 . 巻 13 5 . 発行年 2022年 6 . 最初と最後の頁 4902 ~ 4908 査読の有無 有 査読の有無 有

1.著者名 Chiba Yuta、Tanabe Tappei、Koyama Shohei、Yamanaka Shuntaro、Takaishi Shinya、Sakamoto Ryota、 Iguchi Hiroaki	4.巻 ₅₂
2.論文標題 Structure and Physical Properties of Alternately Stacked Donor-acceptor Complexes with 5,11- Dimethyl-5 11-dibydroindolo[3 2-blcarbazole	5 .発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6.最初と最後の頁 488~491
	本はった何
掲載調文のD01(デジダルオフジェクト識別子) 10.1246/cl.230175	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 Mian Mohammad Rasel、Afrin Unjila、Takaishi Shinya、Breedlove Brian K.、Yamashita Masahiro、 Iguchi Hiroaki	4.巻 ₅₂
2.論文標題 Hexagonal crystalline Magnus'green salt analogues prepared from hydroxy-functionalised Pt and Pd complexes	5 . 発行年 2023年
3.雑誌名 Dalton Transactions	6 . 最初と最後の頁 15503~15509
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3dt01700a	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 -
_〔学会発表〕 計19件(うち招待講演 12件 / うち国際学会 7件)	
1.発表者名 Hiroaki Iguchi	
2.発表標題 Porous Molecular Conductors: Self-Assembly of Coordination Networks by -Radicals	
3.学会等名 4th IRTG Munster–Nagoya Joint Symposium(招待講演)(国際学会)	
4.発表年 2023年	
1.発表者名 Hiroaki Iguchi	
2.発表標題 Porous Molecular Conductors: Electron-Conductive Coordination Networks Assembled by -Radicals	
3、学会等名	
Functional Porous Materials & Reticular Chemistry of Porous Polymers Workshop(招待講演)(国際	学会)
4 . 発表年	

. 発表者名

1

Hiroaki Iguchi, Tappei Tanabe, Mengxing Cui, Ryuichi Murase, Liyuan Qu, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita

2.発表標題

Porous Molecular Conductors Constructed from Naphthalenediimide-based Coordination Networks and Metallocycles

3 . 学会等名

14th Japan-China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena(招待講演)(国際 学会) 4. 発表年

2023年

1.発表者名 Hiroaki Iguchi

2.発表標題

Controlling Electronic Properties of Coordination Polymers by Guest Desorption

3 . 学会等名

Mini-Symposium on Innovative Visualization for Materials Science(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2023年

1.発表者名

井口弘章、Qu Liyuan、田邉辰平

2.発表標題

ナノ細孔と 積層骨格を併せ持つ導電性配位高分子の開発

3 . 学会等名

第6回固体化学フォーラム研究会

4.発表年 2024年

1.発表者名

井口弘章

2.発表標題

電子状態の自在制御を目指した多孔性分子導体の開発

3 . 学会等名

日本化学会第104春季年会(招待講演)

4.発表年 2024年

. 発表者名

1

井口弘章

2.発表標題

ナノ細孔を有する分子性導体の開発

3 . 学会等名

ISSPワークショップ「デバイス活用で臨む有機伝導体の未来」(招待講演)

4.発表年 2024年

1.発表者名

Hiroaki Iguchi

2.発表標題

Electrically conductive metallocycle: densely packed molecular hexagons assembled by -radicals

3 . 学会等名

8th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC8)(招待講演)(国際学会)

4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名

Hiroaki Iguchi

2.発表標題

Crystal Structure and Conductive Properties of Porous Molecular Conductors

3 . 学会等名

The 17th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA2022)(招待講演)(国際学会)

4.発表年

2022年

1.発表者名 井口 弘章

2.発表標題

配位結合で構築する多孔性 積層骨格とその電子物性

3 . 学会等名

第3回錯体化学会フロンティアセミナー(招待講演)

4 . 発表年 2022年

1.発表者名

Hiroaki Iguchi

2.発表標題

Design of Electrically Conductive Nanowire Metal Complexes and Porous Molecular Conductors

3 . 学会等名

Nankai Symposium on Advanced Functional Materials(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2022年

1.発表者名 井口弘章

2.発表標題 配位結合を用いた多孔性分子導体の開発

3.学会等名

分子系の複合電子機能 第181委員会 最終研究会(招待講演)

4.発表年 2023年

1.発表者名 井口弘章

2.発表標題 ナノサイズの孔を持つ分子性導体を創る

3 . 学会等名

ITbM/GTRコンソーシアムワークショップ GTR Seeds Seminar

4 . 発表年 2022年

1.発表者名

Hiroaki Iguchi, Mengxing Cui, Ryuichi Murase, Shinya Takaishi, MasahiroYamashita

2.発表標題

Porous Molecular Conductor Constructed from Densely Packed Hexagonal Metallocycle

3 . 学会等名

錯体化学会第72回討論会

4.発表年 2022年

1.発表者名

井口弘章、Mengxing Cui、村瀬龍一、Yongbing Shen、佐藤鉄、小山翔平、内田海路、田邊辰平、高石慎也、山下正廣

2.発表標題

大環状金属錯体が稠密に積層した多孔性分子導体の合成と物性

3.学会等名 第30回有機結晶シンポジウム

4 . 発表年 2022年

1.発表者名 井口弘章

2.発表標題 多孔性分子導体の開発

3.学会等名 錯体物性科学研究会 分子・ナノ・量子が拓く未来材料

4.発表年 2023年

1.発表者名 井口弘章

2.発表標題

堅牢な多孔性分子導体の開発とゲスト分子による電子物性制御

3.学会等名

2022年度量子ビームサイエンスフェスタ

4.発表年

2023年

1.発表者名 井口弘章

2.発表標題

多孔性分子導体の開発:現況と問題点

3.学会等名

2021年度物性研究所短期研究会・分子性固体研究の拡がり:新物質と新現象(招待講演)

4.発表年 2021年

1 . 発表者名

Hiroaki Iguchi, Mengxing Cui, Yongbing Shen, Shohei Koyama, Shinya Takaishi

2.発表標題

Syntheses and Physical Properties of Robust Porous Molecular Conductors with 1,2,4-Triazole Group

3.学会等名日本化学会第102春季年会

4 . 発表年

2022年

〔図書〕 計1件

1 . 著者名	4 . 発行年
山下正廣,小西克明 編著	2022年
2 . 出版社	5 . 総ページ数
三共出版	⁴³⁵
3.書名 錯体化学会フロンティア選書 フロンティア ナノ金属錯体化学	

〔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

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

共同研究相手国相关的研究機関	共同研究相手国
----------------	---------