

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 16 日現在

機関番号：12612

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2022～2023

課題番号：22K19006

研究課題名(和文)スピントスオーバー高スピン相は磁気秩序相になりえるか？

研究課題名(英文)A Spin-Crossover High-Spin Phase Can Be a Magnetically Ordered Phase?

研究代表者

石田 尚行(Ishida, Takayuki)

電気通信大学・大学院情報理工学研究所・教授

研究者番号：00232306

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：成果を箇条書きにすると、(1) 温度ヒステリシスの幅を制御できるSCO、(2) 高温で実現する固相スピン転移：動的共有結合材料、(3) 高温で実現する固相スピン転移：新奇な環状N2O2官能基、(4) ピラジカルの三重項/一重項基底状態のスイッチング、(5) 希土類イオンを有する三次元系電子物性材料の開発、(6) ラジカル置換基を有するSCO配位子の開発。  
まとめると、ラジカル基を有するSCO配位子のいくつかは完成し、室温程度もしくはそれ以上の温度領域でスピン転移を見せる物質群をいくつか開発した。多次元的ネットワークの構築例を示すこともできた。多くの中間目標をクリアすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子磁性研究者にとって室温で動作する磁石の開発は悲願である。純有機/分子磁石は磁気転移温度が極低温であることが難点(例えば液体He温度以下)であったから、実用温度とするには、パラダイムシフトが必要であった。本課題では構造転移を用いて解決を図る。この構造変換が磁気転移を誘起するシナリオにより、室温で動作する分子磁性材料を得ることが目的である。分子磁性という学問分野は我が国が世界に誇れる基幹物理化学の一つであって、この分野発の新規材料群で、学界・産業界に貢献することは意義深い。これまでに有機強磁性体や超高スピン分子は開発済みであるが、分子磁性分野からの応用展開は、国内外でまだ実績がない。

研究成果の概要(英文)：The results are listed as follows. (1) Controllable hysteresis in iron(II) spin-crossover materials. (2) Solid-state organic spin transition as a dynamic covalent chemistry. (3) Intramolecular solid-state organic spin transition. (4) Singlet/triplet ground spin-state switch in bisnitroxide materials. (5) Two-dimensional coordination polymers of rare-earth coordination materials. (6) Development of spin-crossover ligands carrying a radical group. In conclusion, we developed several room-temperature spin-crossover complexes and room-temperature organic spin-transition compounds. Furthermore, we studied the possibility of control of magnetic interactions and cooperativities and extension to high-dimensional magnetic networks. Several checkpoints of the present project have been cleared.

研究分野：材料科学、錯化学、構造有機化学

キーワード：スピン転移 スピントスオーバー 構造相転移 MOF ラジカル

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分子磁性研究者にとって室温で動作する磁石の開発は悲願である。純有機/分子磁石は磁気転移温度が極低温であることが難点(例えば液体 He 温度以下)であったから、実用温度とするには、パラダイムシフトが必要であった。本課題では構造転移を用いて解決を図る。磁気転移はいわゆる二次転移であって、分子や結晶の幾何は維持される。一方、スピנקロスオーバー(SCO)は一次転移である(結合長等が変化)。この構造変換が磁気転移を誘起するシナリオにより、高温(例えば室温)で動作する分子性磁性材料を得ることが目的である。分子磁性という学問分野は我国が世界に誇れる基幹物理化学の一つであって、この分野発の新規材料群で、学界・産業界に貢献することは意義深い。これまでに有機強磁性体や超高スピン分子は開発済みであるが、分子磁性分野からの応用展開は、国内外でまだ実績がない。

### 2. 研究の目的

一般的に構造転移は過熱や過冷却という熱ヒステリシスを伴う(図1)。通常磁気相転移は熱ヒステリシスを持たないが、本課題の物質は相転移温度に双安定性を導入する新規材料となる。旧来の磁石は、磁化上向き/下向きという双安定性が情報記録として利用されている。本磁性材料は、磁石であるか磁石でないのかという双安定性を利用する。しかも低温側で磁石でなく、高温側で磁石になるという、通常の相転移原理とは完全に真逆の新奇素材を得ることを究極の目標とする。高スピン相は高温相だから、この温度領域で発現する交換相互作用の獲得が必要である。これまでの交換相互作用定数の実測と定量的考察から、この解決は可能である。さらに三次元系の構築が実現されれば「SCO-MOF」という概念に至る。

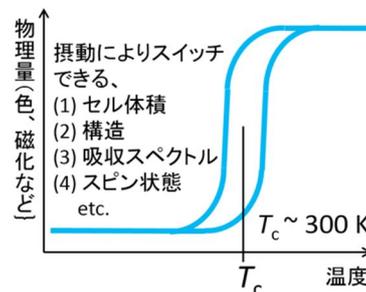


図1. 室温相転移材料の面白さ

### 3. 研究の方法

我々は本来有機化学出身であり、これまでにラジカルの合成と単離について豊富な経験を有する。ラジカルへの安定化置換基の導入が重要である。芳香族置換基へのラジカル導入ならびに SCO 配位子部分の構築においては、有機金属試薬を用いる方法、鈴木カップリングによる方法などを検討した。錯形成は自動集積法によった。

磁気測定は本学現有の量子干渉磁束計を用いた。結晶構造解析は二次元検出型迅速 X 線構造解析装置を用いた。構造物性相関の説明には必要に応じて量子化学計算を取り入れた。

研究組織としては、初年度には無機材料化学を専門とする本学の畑中信一助教を研究分担者としていた。2年目には畑中助教が宇都宮大学へ転出されたので、メスバウワー分光を専門とする本学の小林義男教授に分担者に加えた。それぞれ得意な分野で協力していただいた。

### 4. 研究成果

#### (1) 温度ヒステリシスの幅を制御できる SCO<sup>1)</sup>

構造相転移とスピン転移を同時に有する系を開発した。これは室温に近い構造変化を磁性材料に導入しようとする本研究課題において重要な意味をもつ。ここで報告した化合物は、2つのヒステリシスループが生じて、その熱ヒステリシス幅が温度掃引速度に大きく依存するというものである(図2)。ループの重なる領域があるために、二重の膨らみをもつ温度依存の曲線が見出される。この重なり領域では高温相の低スピン相と低温相の高スピン相が共存しており、適度な活性化エネルギーが存在するためにダイナミクスが出現する。配位子の有するピリジン環が分子間相互作用に寄与して、共同効果が発現したものと考察されている。

構造相転移は1次相転移であり、すなわち熱的ヒステリシスを必然的に有する。これを室温近くで実現すると、この複合機能性材料を室温で動作させられることを強く期待させるものとなる。構造相転移を利用する材料開発ストラテジーの妥当性を示すことができた。

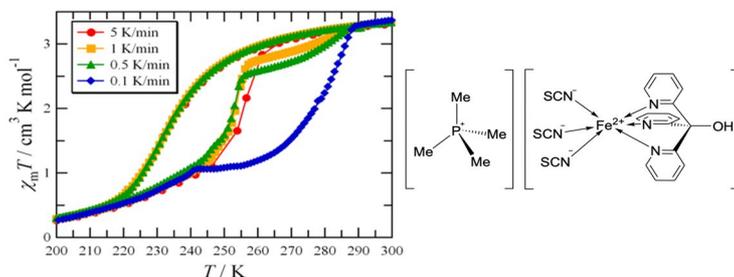


図2. 温度掃引速度に依存して生じる20~40 K幅クラスのSCOヒステリシス

### (2) 高温で実現する有機固相スピン転移：動的共有結合材料<sup>2)</sup>

本研究ではアダマンチル基を持つ基底三重項1,3-フェニレンビスニトロキドラジカル材料の開発を行った(図3)<sup>2)</sup>。磁気測定では360 K付近までの温度範囲ではほぼ反磁性を示し、それ以上の温度で $S=1$ の常磁性を示した。さらに、X線結晶構造解析によって室温において分子間N-O距離がファンデルワールス半径の76%程度となっており、共有結合とみなすことができた。この種の物質としては比較的高い転移温度であった。すなわち温度制御の常磁性・反磁性スイッチを行うことができた。

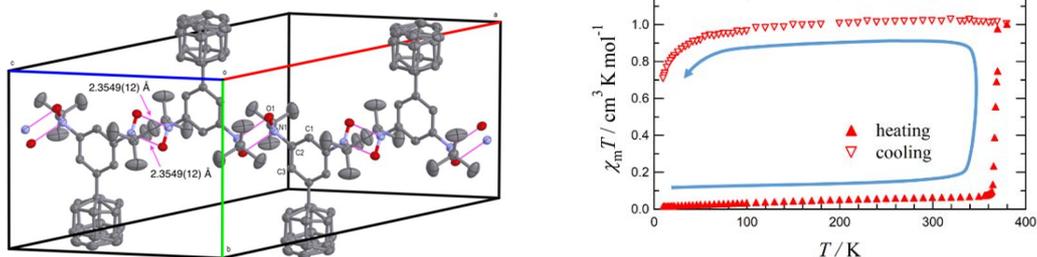


図3. 365 Kで共有結合-ピラジカルの官能基変換を起こす材料。室温における結晶構造(左)と370 Kまで昇温ついで降温させたときの磁化率の温度変化(右)

### (3) 高温で実現する有機固相スピン転移(その2)：新奇な環状 $N_2O_2$ 官能基<sup>2,3)</sup>

高温で実現するスピン転移(上述)を分子間ではなくて分子内で実現させることを目指し、実証した。図4のように、440 K以下では実質的な反磁性でありESR不活性であるのは、2つのニトロキドがhead-to-tailで化学結合性を有するためである。高温相における構造は未確認であるがESRと計算科学に基づいてピラジカル性を有すると判断される。すなわち、分子間反応のためには結晶設計が必要であるが、これは現状では難しい。一方、分子内反応のためには必要な分子設計は計算科学からの予言に基づいており、材料開発は洗練された有機合成手法によって実現できる。本研究では、世界で初めてとなるピラジカル前駆体官能基 $N_2O_2$ を開発した。

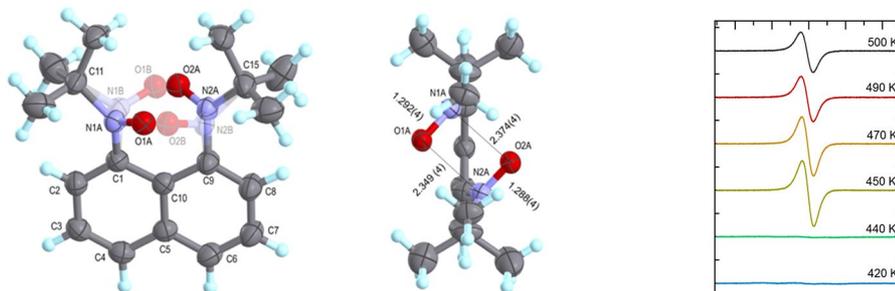


図4. 440 Kで分子内で共有結合-ピラジカル間で官能基を変換する材料。室温における結晶構造(左)と500 Kまで昇温させたときのESRスペクトルの温度変化(右)

さらに本研究では、より自由度の高い *o*-キシリレンジオキシ架橋を用いたピンセット型ピラジカルも研究対象とした。結晶構造解析および溶液 ESR の結果から、分子内で2つのニトロキシドが近接してくる描像が示された。<sup>4)</sup>

#### (4) ピラジカルの三重項/一重項基底状態のスイッチング<sup>5)</sup>

基底三重項ピラジカルである TFM2BN と  $[Y(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  から、配位水とラジカル酸素原子が水素結合した  $[Y(\text{hfac})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TFM2BN})]$  を得た (図5)。磁気解析から反応後の TFM2BN は  $2J/k_B = -128(2)$  K の基底一重項であることを示した。いくつかの既知の化合物で比較した結果、TFM2BN では強磁性および反強磁性的な結合の寄与が共存バランスしており、水素結合のような小さな構造摂動によって基底状態のスイッチングを可能にしていることがわかった。スピン転移において構造に敏感な材料を開発できるという端緒を得た。

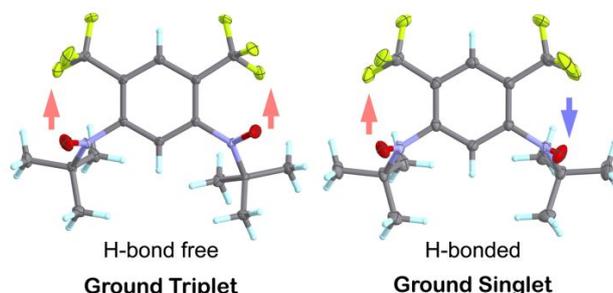


図5. TFM2BN 分子の (左) Y 添加前の X 線構造、分子内強磁性的結合が得られる。  
(右) Y 添加後の X 線構造、分子内反強磁性的結合が得られる。

#### (5) 希土類イオンを有する多次元系電子物性材料の開発<sup>6,7)</sup>

磁性材料においては希土類イオンの利用は不可欠である。また、三次元的ネットワークを導入することも望まれる。

特定の構造に対して Eu から Lu まで希土類イオンを置き換えた系統的研究が行われた例は少ない。そこで、我々は Eu から Lu まで同形となる四角酸塩の合成法を確立し、そのすべての磁気特性を評価した。理論的な考察を行うために CASSCF 計算による結晶場計算を実行した。これを報じた *Dalton Trans.* 誌の論文は当該号の内表紙に選ばれた (図6)。イオンの結晶場を直接測定するため、Tb, Ho, Er, Tm, Yb 化合物に対して J-PARC での中性子非弾性散乱測定が行われた。

円環状ヘテロスピン錯体も得られる<sup>8)</sup> という副次的研究も行われた。

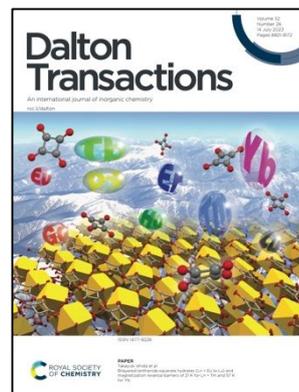


図6. ポリマー状希土類イオン四角酸塩を報じた論文誌表紙。

#### (6) ラジカル置換基を有する SCO 配位子の開発<sup>9)</sup>

この項の標的分子は、SCO とラジカル置換基との交換相互作用を兼ね備えた材料開発のための重要中間体である。本研究課題の根幹にある、SCO 基調磁性材料のビルディングブロックとなる。複素芳香族置換基では一般にはニトロキドラジカルに対して安定性が不十分だと考えられていた。今回我々は、ピリジン環やピラゾール環に *t*-ブチルニトロキシド基を導入して、それらが室温空気下で扱える物質であるかどうかという調査を目標とした。

鉄(II)イオンに配位したときに頻度高く SCO を与える配位子はいくつか知られている。ここでは dpp と呼ばれる骨格を検討した。図6のように、ピリジン環ならびにピラゾール環に *t*-ブチルニトロキシドを導入した配位子を実際に合成した。これらの合成中間体は安定に単離できることが示された。

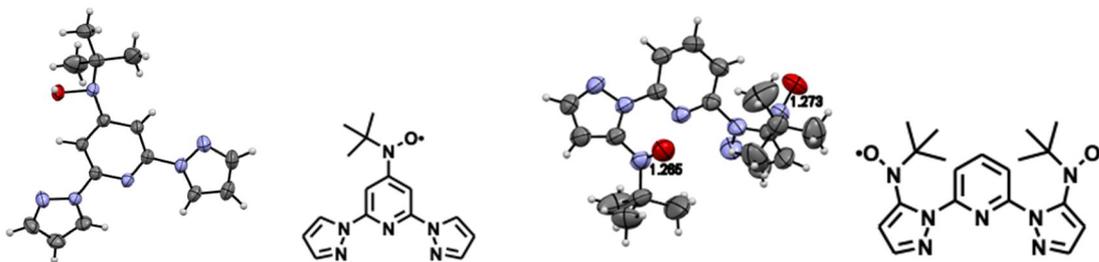


図6. 単離された常磁性配位子のX線結晶構造と分子構造図。

以上まとめると、究極目標に置く、低温側で磁石でなく高温側で磁石になるという新奇素材については、研究途上にとどまっている。しかしラジカル基を有するSCO配位子のいくつかは完成し、室温程度もしくはそれ以上の温度領域でスピン転移を見せる物質群をいくつか開発した。MOFを目指す方向付けの研究においては、多次元的ネットワークの構築の類例を示すことができた。すなわち、多くの中間目標をクリアすることができた。

### 参考論文

- 1) “Temperature-scan-rate dependent SCO hysteresis found in a tetramethylphosphonium tripodal ferrate(II) salt,” M. Yamasaki and T. Ishida, *Inorg. Chim. Acta*, in press. Doi: 10.1016/j.ica.2024.122112.
- 2) “Dia-/Paramagnetic Distinguishable Phases in Bisnitroxide Crystals,” S. Ueno, R. Uesugi, and T. Ishida, The 9<sup>th</sup> International Conference on Nitroxide Radicals (SPIN-2023), Sept. 24 - 28, 2023, Yokohama (Keio Univ.), Japan. (**Invited Lecture**)
- 3) “Naphthalene-1,8-diyl Bis(*tert*-butyl Nitroxide) for a Para-/Diamagnetic Switching Material,” R. Uesugi and T. Ishida, The 18<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023), Sept. 10 - 14, 2023, Nanjing, China.
- 4) “Biradical pincers involving two phenylene, biphenylene or terphenylene arms: Evidence for approach of two terminal nitroxides,” R. Uesugi, R. Takano, and T. Ishida, *Tetrahedron*, **156**, 133929 (2024).
- 5) “A Triplet/Singlet Ground-State Switch via the Steric Inhibition of Conjugation in 4,6-Bis(trifluoromethyl)-1,3-phenylene Bisnitroxide,” N. Haga and T. Ishida, *Molecules*, **29**, 70/1-14 (2024).
- 6) Bilayered Lanthanide Squarate Hydrates (Ln = Eu to Lu) and Magnetization Reversal Barriers 21 K for Ln = Tm and 57 K for Yb,” R. Takano, K. Masuda, K. Cho, Y. Kitagawa, and T. Ishida, *Dalton Trans.*, **52**, 8873-8882 (2023) (**Journal Inside Front Cover**).
- 7) “Synthesis, Crystal Structure, and Luminescent Properties of Europium(III) Carbonate Hemioxalate Hydrate,” R. Takano, T. Ishida, and B. Ay, *CrystEngComm*, **24**, 7786-7792 (2022).
- 8) “Ferromagnetic 2p-2p and 4f-2p Couplings in a Macrocyclic Complex from Two Biradicals and Two Gadolinium(III) Ions,” S. Ito, T. Yoshitake, and T. Ishida, *Molecules*, **27**, 4930/1-14 (2022).
- 9) 「常磁性スピנקロスオーバー配位子の開発」野口 義正・渡辺 聡美・石田 尚行, 第104回日本化学会春季年会, 令和6年3月18日~21日、船橋市。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Rina Takano, Takayuki Ishida and Burak Ay	4. 巻 24
2. 論文標題 Synthesis, crystal structure, and luminescence properties of a three-dimensional coordination polymer from europium(III) carbonate hemioxalate hydrate	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 7786-7792
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2ce01105k	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 S. Ito, T. Yoshitake, T. Ishida	4. 巻 27
2. 論文標題 Ferromagnetic 2p-2p and 4f-2p Couplings in a Macrocyclic Complex from Two Biradicals and Two Gadolinium(III) Ions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 4930/1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/molecules27154930	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 B. Ay, R. Takano, T. Ishida, E. Yildiz	4. 巻 226
2. 論文標題 Tricopper(II) Bis(2-((hydrogen Phosphonato)methyl)benzylphosphonate) as a Layered Oxo-bridged Copper(II) Coordination Polymer: Synthesis, Structure, Magnetic Property, and Catalytic Activity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 116038/1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.poly.2022.116038	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 R. Takano, K. Masuda, K. Cho, Y. Kitagawa, T. Ishida	4. 巻 52
2. 論文標題 Bilayered Lanthanide Squarate Hydrates (Ln = Eu to Lu) and Magnetization Reversal Barriers 21 K for Ln = Tm and 57 K for Yb	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 8873-8882
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2DT03878A	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 B. Ay , R. Takano , T. Ishida	4. 巻 96
2. 論文標題 Metal-organodiphosphonate chemistry: Hydrothermal syntheses and structures of two novel copper(II) coordination polymers with o-xylylenediphosphonic acid and 4,4'-bipyridine ligands	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1129-1138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20230160	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 . H. Badriyah , K. Hayashi , B. Sk , R. Takano , T. Ishida , S. Hirata	4. 巻 10
2. 論文標題 Continuous condensed triplet accumulation for irradiance-induced anticounterfeit afterglow	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2304374/1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202304374	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 Nagito Haga , Takayuki Ishida	4. 巻 29
2. 論文標題 A Triplet/Singlet Ground-State Switch via the Steric Inhibition of Conjugation in 4,6-Bis(trifluoromethyl)-1,3-phenylene Bisnitroxide	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 70/1-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules29010070	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 R. Uesugi , R. Takano , T. Ishida	4. 巻 156
2. 論文標題 Biradical pincers involving two phenylene, biphenylene or terphenylene arms: Evidence for approach of two terminal nitroxides	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Tetrahedron	6. 最初と最後の頁 133929/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tet.2024.133929	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 Masaru Yamasaki , Yoshimasa Noguchi , Takayuki Ishida	4. 巻 569
2. 論文標題 Temperature-scan-rate dependent SCO hysteresis found in a tetramethylphosphonium tripodal ferrate(II) salt	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Inorganica Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 122112/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ica.2024.122112	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28件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 R. Takano, Y. Kobayashi, and T. Ishida
2. 発表標題 Key to Tune Crystal Field for Spin Crossover in Dinuclear Iron(II) Helicates with Diimine Ligands
3. 学会等名 The 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Ishida, S. Ito, S. Ueno, and S.-i. Hatanaka
2. 発表標題 Chains and Macrocycles of Heavy Lanthanide Ions Bridged with a Triplet Biradical
3. 学会等名 The 44th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 R. Takano, T. Ishida
2. 発表標題 Magnetic Properties of Polymeric Bilayer Complexes of Heavy Lanthanide Ions Bridged with a Dianionic Squarate
3. 学会等名 第72回錯体化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上杉莉加・山口慶来・石田尚行
2. 発表標題 常磁性/反磁性スイッチング材料を目指したo-キシリレンジオキシにより架橋されたビスニトロキシドラジカル
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 上野隼弥・石田尚行
2. 発表標題 立体的に高い置換基を持つ1,3-フェニレンビスニトロキシドラジカルの反磁性・常磁性転移
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 B. Ay and T. Ishida
2. 発表標題 pH effect on hydrothermal synthesis of the copper organodiphosphonate polymers: Investigation of luminescence and magnetic properties
3. 学会等名 The 103rd CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Takano, B. Ay, and T. Ishida
2. 発表標題 Photoluminescence Properties of a Three-Dimensional Coordination Polymer from Rare Earth Ion and Small Ligands
3. 学会等名 The 103rd CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上杉莉加・石田尚行
2. 発表標題 o-キシリレンジオキンを蝶番に用いたピンセット型テトラニトロキシドラジカルの分子内ラジカル間相互作用
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Takano, M. Yoshida, B. Ay, N. Mochida, Y. Kobayashi, and T. Ishida
2. 発表標題 Stereoisomeric Effect on Spin Crossover in Iron(II) Bisdiimine Dithiocyanates
3. 学会等名 The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 B. Ay and T. Ishida
2. 発表標題 Mono- and Trinuclear Lanthanide Complexes Derived from Highly Symmetrical Ligand 2,4,6-Tris(2-pyrimidyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, Structure and Magnetic Properties
3. 学会等名 The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Takano, K. Masuda, Y. Kitagawa, M. Kofu, S. Ohira-Kawamura, and T. Ishida
2. 発表標題 Systematic Study on Magnetic Properties of Bilayered Heavy Lanthanide Squarate Hydrates
3. 学会等名 The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Uesugi and T. Ishida
2. 発表標題 Naphthalene-1,8-diyl Bis(tert-butyl Nitroxide) for a Para-/Diamagnetic Switching Material
3. 学会等名 The 18th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Ueno, R. Uesugi, and T. Ishida
2. 発表標題 Dia-/Paramagnetic Distinguishable Phases in Bisnitroxide Crystals
3. 学会等名 The 9th International Conference on Nitroxide Radicals (SPIN-2023) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高野 莉奈・AY, Burak・石田尚行
2. 発表標題 希土類イオンと含カルボニル有機配位子を用いたポリマー状錯体における発光特性
3. 学会等名 第34回配位化合物の光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 R. Takano, Y. Kitagawa, M. Kofu, S. Ohira-Kawamura, T. Ishida
2. 発表標題 Magnetically Diluted Systems of Bilayer Multinuclear Complex with Heavy Lanthanide and Squarate Ions
3. 学会等名 第73回錯体化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 飯田大智・京田幸也・石田尚行
2. 発表標題 t-butyl 5-trifluoromethyl-2-pyridyl nitroxide (cf3ppyNO)と銅( )イオンからなる錯体におけるスピン転移の可能性
3. 学会等名 第73回錯体化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野口 義正・嘉代 敦・石田 尚行
2. 発表標題 トリスピリジルヘキサンを配位子とする鉄(II)錯体にみられるスピントスオーバーの構造相関
3. 学会等名 第73回錯体化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 芳賀凧斗・伊藤沙紀・石田尚行
2. 発表標題 トリフルオロメチル基を有するピラジカル配位子を用いた鎖状希土類錯体の合成および磁気的性質
3. 学会等名 第73回錯体化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高野莉奈, 上杉莉加, 山口慶来, 石田尚行
2. 発表標題 o-キシリレンジオキシ架橋を含むピンサー型ビスニトロキシドラジカルの温度可変ESR挙動のシミュレーション解析
3. 学会等名 第62回電子スピンスイェンス学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上杉莉加, 石田尚行
2. 発表標題 分子内共有結合を持つニトロキシドの常磁性/反磁性スイッチング
3. 学会等名 第62回電子スピンサイエンス学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石田尚行, 芳賀凧斗
2. 発表標題 水素結合を利用した共鳴の立体禁止によるピラジカルの三重項/一重項基底状態のスイッチング
3. 学会等名 第104回日本化学会春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 高 海斗・井上 廉・益田晃希・岸 亮平・石田尚行・北河康隆
2. 発表標題 配位子にニトロキドラジカルを有するランタノイド錯体の磁気特性に関する理論研究
3. 学会等名 第104回日本化学会春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 上杉莉加・石田尚行
2. 発表標題 常磁性/反磁性スイッチングを目指した2つのニトロキシドからなる新奇な四員環反磁性官能基
3. 学会等名 第104回日本化学会春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 上野隼弥・石田尚行
2. 発表標題 基底三重項5-アダマンチル-1,3-フェニレンビスニトロキシドを架橋配位子に用いたヘテロ金属鎖状錯体
3. 学会等名 第104回日本化学会春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 飯田大智・三井允嵩・石田尚行
2. 発表標題 銅(II)やニッケル(II)のニトロキシド錯体における3d-2pヘテロスピンカップリングの置換基効果
3. 学会等名 第104回日本化学会春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 野口 義正・渡辺 聡美・石田 尚行
2. 発表標題 常磁性スピンクロスオーバー配位子の開発
3. 学会等名 第104回日本化学会春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 芳賀 凧斗・呂 良成・石田 尚行
2. 発表標題 一元鎖状希土類錯体の構成成分として設計された新規架橋性基底三重項ピラジカル配位子の開発と単鎖磁石への応用
3. 学会等名 第104回日本化学会春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 R. Takano, K. Masuda, Y. Kitagawa, T. Ishida
2. 発表標題 Structures and Magnetic Properties of Three Types of Complexes Prepared from Squarate and Erbium Nitrate
3. 学会等名 The 104th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>石田研究室ホームページ  <a href="http://tff.pc.uec.ac.jp/www.page/Ishida.html">http://tff.pc.uec.ac.jp/www.page/Ishida.html</a></p>
---

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	畑中 信一  (Hatanaka Shin-ichi)  (40334578)	宇都宮大学・大学教育推進機構・特任准教授   (12201)	
研究分担者	小林 義男  (Kobayashi Yoshio)  (30221245)	電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授   (12612)	

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			
トルコ	Cukurova University			
ニュージーランド	Massey University			