解 説

# 超分子カチオンを導入した分子性イオン結晶の 動的特性と物性

高橋 仁徳<sup>a</sup>, 芥川 智行<sup>b</sup>, 中村 貴義<sup>a</sup>

\*北海道大学 電子科学研究所
・東北大学 多元物質科学研究所

(受取日: 2020年10月26日, 受理日: 2020年12月18日)

# Dynamic Molecular Behavior and Physical Properties of Molecular Ionic Crystals with Supramolecular Cation Structure

Kiyonori Takahashi<sup>a</sup>, Tomoyuki Akutagawa<sup>b</sup>, and Takayoshi Nakamura<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University <sup>b</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

(Received Oct. 26, 2020; Accepted Dec. 18, 2020)

Molecular machine is one of the important fields in supramolecular chemistry. We are developing supramolecular systems exhibiting mechanical motions in the crystalline state. Since the molecules are anisotropically and densely arranged in the crystalline phase, molecular motions in a crystal can be easily extracted as an external output. Supramolecules are highly designable. A variety of combinations of inorganic or organic cations with crown ethers will exhibit diverse physical responses derived from dynamic feature of supramolecular systems. We have been combining the supramolecular cations with the anionic metal-coordination complex of  $[Ni(dmit)_2]^-$  (dmit<sup>2–</sup> = 1,3-dithio-2-thione-4,5-dithiolate<sup>2–</sup>) showing peculiar magnetic and conducting properties due to the open-shell electronic structure. In this review, we introduce a series of multifunctional  $[Ni(dmit)_2]^-$  supramolecular crystals exhibiting interplay between supramolecular motion and electronic functions.

Keywords: Supramolecule, Molecular Machine, Molecular Motion, Dithiolate Complex, Molecular Magnetism

# 1. はじめに

1967 年にペダーセンによって発見された分子中心に空 孔を持つ環状分子『クラウンエーテル』1)に端を発し、レー ンにより提唱された「超分子化学」は、今もなお新たな学 問の潮流を生み出し続けている。超分子化学の根幹は,分 子間相互作用により複数の分子が集合し、単一の分子では 実現できない新たな機能が発現することにある。例えば, 過マンガン酸カリウムの K<sup>+</sup>を[18]crown-6 が包接すると, 塩は有機溶媒に可溶化するため、溶媒中で良好な均一系酸 化剤としてはたらく。2)近年では、超分子の手法を用いて 設計された分子機械が、動的な特性を有する分子ユニット として注目されている。3)分子機械の代表例として、ロタ キサンがあげられる。4-8) 棒状分子が環状分子を貫通した 構造からなるロタキサンは、棒状分子の末端が嵩高い置換 基で修飾されているため、分子が互いに解離せずに超分子 構造を形成する。分子の中に2級 dialkylammonium (NH2+) と 4,4'-bipyridinium (bpy<sup>2+</sup>) ユニットを含む棒状分子と,環 状の dibenzo [24] crown-8 分子からなるロタキサンは, pH 変 化などの外場の変化に応じて,環状分子が棒状分子上を シャトルのように移動する運動機構を有し、分子シャトル と呼ばれている。4) また、複数の環状分子が鎖のように、 共有結合を介せずに繋がった分子集合体をカテナンと呼ぶ。 ロタキサン,カテナン構造に基づく分子機械研究が2016年 にノーベル賞を受賞したことは記憶に新しい。

分子機械が大きな注目を集めている理由として,生命活 動の多くの場面で分子機械が利用されているという事があ げられる。<sup>9</sup> 例えば生体分子機械の典型例である ATP 合成 酵素は,一方向回転をしながら極めて高い効率で ADP から ATP を合成している。<sup>10)</sup> ここで重要なのは,生物に見られ る多くの分子機械は,方向性を持った運動にもとづいて高 度な機能を発現していることである。実際,ATP 合成酵素 においても,1方向に120°ずつ回転することで,反応を触 媒している。一方向回転を人工系で実現する試みも,最近 盛んになっている。しかしながら,人工分子機械に関する 研究の多くは,溶液中の分散系を対象としている,仮に分 子自身が異方性を持った動きをしていた場合でも,系全体 で見た場合は分子運動の向きは平均化されてしまう。その ため,生物に見られる高度な機能を人工分子で実現した報 告例はなく,人工分子機械の研究は発展途上にある。

一方で、ランダムな回転運動を行うローターも、機能開 拓という側面からは極めて重要な系である。分子ローター 同士が向きの揃った高密度な運動を起こすことができれば、 分子の運動を"機能"として利用することが容易となる。 結晶相では分子が異方的かつ高密度に配列しているため、 分子ローターによる運動を外部出力として取り出し易いと 予想される。しかし,結晶中では分子が密に詰まるために, 分子運動に必要な空間を確保することが難しい。結晶内で の分子回転は,柔粘性結晶(plastic crystal)を特徴づけるも のとして古くから研究されており,<sup>11)</sup>分子運動の詳細につ いても熱容量測定,<sup>12)</sup> NMR<sup>13)</sup>等の手法を用いて精査され てきた。筆者らは,柔粘性結晶に見られるような結晶内で の分子運動を,超分子構造に基づく結晶設計により実現し, 分子運動に基づく新奇機能の開拓を進めてきた。具体的な 設計方針として,

1. Crown ether 誘導体と無機あるいは有機カチオンを組み合わせ,超分子カチオンを構築する。

2. 導電性,磁性等の電子機能を有する分子集合体をカウン ターアニオンとして組み合わせる。

という手法を用いて、結晶内分子運動を実現し、世界に 先駆けて分子の動的過程に基づく新奇な物性発現を実現 してきた。特に、S = 1/2 スピンを持つジチオレン錯体 [Ni(dmit)2] (dmit<sup>2-</sup> = 1,3-dithio-2-thione-4,5-dithiolate<sup>2-</sup>) を アニオンとして用い「クラウンエーテルの回転と磁性が結 合した (Cs<sup>+</sup>)2([18]crown-6)3[Ni(dmit)2]2 結晶」,<sup>14)</sup>「分子回転 に基づく強誘電体(*m*-fluoroanilinium<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6) [Ni(dmit)2] 結晶」<sup>15)</sup>等を報告してきた。本解説記事では、 これらの研究成果を紹介するとともに、近年取り組んでい る大環状 crown ether を用いた研究についても触れる。

# 2. 固相分子回転と磁気的相互作用との結合

[18]crown-6 の空孔サイズは, K<sup>+</sup> のサイズとフィットす るため, 平板型の 1:1 超分子カチオンを形成する。それよ りもサイズの大きな Cs<sup>+</sup>は, [18]crown-6 の空孔からはみ出 してしまい, 1:2 もしくは 2:3 の組成のダブルデッカーある いはトリプルデッカー型の超分子カチオンを形成する。Cs<sup>+</sup> と [18]crown-6 からなる超分子カチオンを導入した (Cs<sup>+</sup>)2([18]crown-6)3[Ni(dmit)2]2(1)の 100K における結晶構 造を Fig.1 に示す。(Cs<sup>+</sup>)2([18]crown-6)3 はトリプルデッカー 型の超分子カチオンを形成し (Fig.1(a)), [Ni(dmit)2]は, 二量体を形成し, b 軸方向に一次元的に配列していた

(**Fig.1(c)**)<sub>°</sub>

単結晶 X 線構造解析および<sup>133</sup>Cs,<sup>1</sup>H NMR 測定から, 195 K 以上で[18]crown-6 が回転運動していることが確認された

(Fig.2)。その回転運動は,斎藤らによる断熱型熱容量測定 により詳細に検討された。<sup>10</sup> 斎藤らによる熱測定の結果を Fig.3 に示す。Fig.3 に実線で示す正常熱容量を仮定して, 過剰熱容量を見積もると,過剰エントロピーは約 52 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>となった。これは、トリプルデッカー構造(Fig.1(a)) を形成する 3 つの[18]crown-6 が 8 つの独立した状態を取る と仮定した場合に予測される値である 3 *R*ln8  $\approx$  51.9 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> とおおよそ一致していた。結晶 1 において,超分子 カチオンは, b軸方向に一次元的に積層しており,(Fig.1(c)), 一次元イジングモデル<sup>17)</sup>を用いた解析から,[18]crown-6 分 子の協同的な分子運動の存在が示された。<sup>10</sup>

興味深いことに, [18] crown-6 の分子回転は S = 1/2 ス ピンをもつ[Ni(dmit)2]<sup>-</sup>の磁気挙動に影響を与えた。磁化率 ( $\chi$ m)の温度依存性を Fig.4 に示す。分子回転が凍結してい る低温では,結晶の示す磁性は,singlet-triplet (S-T) 熱励起 モデルで良く再現できる。一方,回転が熱的に励起される と、 $\chi$ m は S-T モデルから大きく逸脱する。[Ni(dmit)2]<sup>-</sup> 間 の磁気交換相互作用 (*J*) は、トランスファー積分(*t*) から 見積もることができる。<sup>18-20</sup>

$$|J| = \frac{4t^2}{U_{eff}} \tag{1}$$

ここで、Ueff は固体中での有効オンサイトクーロン反発エ



**Fig.1** Crystal structure of **1** at 100 K. (a) Supramolecular cation structure of  $(Cs^+)_2([18]crown-6)_3$ . (b) Packing structure of **1** viewed along the *b* axis. (c) One-dimensional arrangement of supramolecular cations and [Ni (dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anions.



**Fig.2** Temperature dependence of [18]crown-6 structure in crystal **1**. The ordered and disordered structures of [18]crown-6 at 100 and 300 K, respectively, indicated the rotation of [18]crown-6 at higher temperatures.



Fig.3 Molar heat capacity (open circle) and normal heat capacity (solid line).<sup>16</sup>

ネルギーである。100 K の結晶構造から決定した t 値は,二 量体内は 110 meV であるのに対し,二量体間では 0.1 meV 以下であった。従って, [Ni(dmit)2] 二量体は結晶内で孤立



**Fig.4** Temperature dependence of molar magnetic susceptibility  $(\chi_m)$  and  $\chi_m T$  for crystal **1**. The dotted line is the fitting by the S-T thermal excitation model for  $\chi_m$  at the lower temperatures.

しており、S-Tモデルで記述される磁性と矛盾しない。 $\chi_m$ の温度依存性がS-Tモデルから逸脱するのは、分子回転が[Ni(dmit)2]一記列に影響を与え、[Ni(dmit)2]一二量体内のJ値が変化するためであると考えられる。実際、各温度で測定した単結晶X線構造解析の結果を元にt値を決定し、Jの温度変化を再現すると、195K付近の $\chi_m$ の極大を良く再現した。結晶1の $\chi_m$ は、(Cs<sup>+</sup>)2([18]crown-6)3超分子カチオンが示す回転運動と密接に関係しており、分子回転と磁気物性が結合している興味深い系であると言える。

# 超分子ローターの flip-flop 運動による 強誘電性

(*m*-FAni<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]-(2)(*m*-FAni<sup>+</sup>=*m*-fluoroanilinium<sup>+</sup>) は強誘電転移を示す興味深い結晶である。 結晶の中で, *m*-FAni<sup>+</sup> と dibenzo[18]crown-6 は超分子ロー ターとステーター構造を形成し, *m*-FAni<sup>+</sup>が C–NH<sub>3</sub> 結合を 軸に flip-flop 運動することで, F 基の向きが 180°反転する。 C–F 結合に由来する双極子モーメントが外部電場により反 転し, 強誘電性の発現に必要な分極反転が生じる。

結晶 2 中のカチオンおよびアニオン配列を Fig.5(a),(b) に示す。dibenzo[18]crown-6は、V 字形のコンホメーション を採り, m-FAni<sup>+</sup>の NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 基と N-H•••O 水素結合により超分 子カチオンを形成している。超分子カチオン層内で,分子 回転軸である C-NH3 結合は、結晶の b 軸に一致する。 m-FAni<sup>+</sup>は左右2つの配向でディスオーダーしているため, F基の右および左配向の平均構造が観測される。173~400 K の温度域で,結晶2の空間群は中心対称性を有する C2/c であり、これは強誘電性の発現とは一致しない。C2/cの対 称性(x, y, x = -x, y, 0.5-z)では, 2 つのフッ素の配向(Fig.5(c) のF1とF2)は等価になる。しかしながら, 298Kにおける 結晶 2 は第二高調波(SHG)を示し、実際の結晶は中心対称 性を持たない。そこで、F1 と F2 サイトの占有率の相違を 調べるため、C2/cより対称性の低い P21/cの空間群を用い て結晶構造の温度依存性を最検討した。173 K における F1 および F2 サイトの最適化により、その占有率はそれぞれ 0.6 と 0.4 と決定され, m-FAni<sup>+</sup> の配向が低温において非対 称化していることが確認された。一方、常誘電相に対応す る 400 K の F1 および F2 サイトの占有率は, 0.5: 0.5 と等 価になった。さらに、400 K から 173 K に結晶を冷却し、 F1 および F2 サイトの占有率を最適化すると、誤差の範囲 内で1:1であった。外部電場無しの条件下では, F1とF2 の占有率が強誘電体の自発分極により変化し、結晶の対称



**Fig.5** Crystal structure of **2**. (a) Packing structure viewed along the *b* axis. Supramolecular cations formed two-dimensional layers, which alternately stacked with  $[Ni(dmit)_2]^-$  layers along the *c* axis. (b) Supramolecular cation arrangement in the *ab* plane. The F group of *m*-FAni<sup>+</sup> is disordered. (c) Schematic view of supramolecular rotor. The orientation of the F group can be reversed by outer electric field.

性が低下するはずであるが、構造解析では有意な相違を検 出できなかった。

X線構造解析から、ディスオーダーが静的か動的である かを区別するのは困難であるが、誘電率の温度-周波数依 存性測定から、分子の動的な挙動を明確に評価することが できる。Fig.6(a)は、結晶の a 軸方向に測定した誘電率の 温度-周波数依存性プロットである。250 K 以上の温度域で 大きな誘電応答が出現し、346 K に誘電率のピークが観測



**Fig.6** Dielectric response of single crystal **2**. (a) Temperatureand frequency-dependence of the real part of the complex permittivity ( $\varepsilon_1$ ). The AC electric field was applied along the *a*axis of the crystal. (b) *P-E* curve at room temperature measurement at 500 Hz.

された。高周波数の測定では、誘電応答が抑制されピーク も不明確となった。以上の結果は、a 軸方向の交流電場印 加に対し、遅い周波数に追随する分子運動が存在している 事に対応する。一方、結晶のb軸及びc 軸方向の誘電率の 測定では、明確な周波数依存は見られず、誘電ピークも確 認できなかった。誘電率の異方性は、回転軸である C-NH<sup>3+</sup> 結合に垂直に電場を印加する事で、*m*-FAni<sup>+</sup> の flip-flop 運 動が誘起されたことを明確に示しており、この運動による 極性反転が強誘電性の起源であることを示している。

誘電率の 346 K でのピークが,強誘電体一常誘電体転移 である事を確認するため,分極 (P) 一電場 (E) 曲線の測 定を行った。強誘電相では,電場の印加による分極反転に 由来する P-E ヒステリシスを示し,常誘電相では直線的な P-E 応答が観測される。Fig.6(b) に,室温における P-E 曲線 を示す。比較のため無置換 anilinium<sup>+</sup> を導入した同型結晶 (anilinium<sup>+</sup>)(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)2] も測定したとこ ろ,結晶は常誘電体特有の直線的な応答を示した。結晶 2 のヒステリシスは,一定以上の電場で分極値が飽和する理 想的な強誘電体の挙動からは逸脱している。これは試料が 有する伝導成分 (~10 MΩ) の寄与が重なったためと考えら れる。

次に,結晶中の *m*-FAni<sup>+</sup>の F 基の配向を外部電場で制御 する事を試みた。400 K において単結晶試料の *a* 軸方向に 直流電場(1.5 kV cm<sup>-1</sup>)を印加し, *m*-FAni<sup>+</sup>の配向に偏りを 生じさせた状態で 298 K まで冷却し,ポーリング前後の構 造を比較した。ポーリング前の結晶では,右配向と左配向 の占有率は,1:1 であるのに対し,電場を印加すると1:1.7 に変化した。単結晶への電場印加により,分子回転(配向) を制御できることが証明された。

## 4. 大環状 crown ether を用いた固相分子機械

[18]crown-6 よりも環サイズの大きなクラウンエーテル を用いると、ロタキサンなどの構造も結晶内で構築するこ とが可能になる(Fig.7)。そこで dibenzo[24]crown-8 (DB[24]crown-8)を用いて、多様な超分子構造を結晶内に実 現することを試みている。DB[24]crown-8 はヘテロ環カチ オンを直接包接できるだけで無く、ベンゼン環を介して π•••π、C-H•••π相互作用が可能であり、隣接する crown ether 間あるいは有機カチオンとの相互作用に基づき興味深い超 分子カチオン構造を与える。

**Fig.8** に, 4,4'-bipyridinium (bpy<sup>+</sup>) をカチオンとした結晶 (bpy<sup>+</sup>)(DB[24]crown-8)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>(**3**) の 298 K における構造 を示す。結晶 **3** の空間群は C2/c であり, 2 回回転軸が 4,4'-位の N 原子を通る bpy<sup>+</sup>分子軸と一致しているため, bpy<sup>+</sup>, DB[24]crown-8, [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> のそれぞれ半分の構造が結晶



**Fig.7** Molecular structure of [18]crown-6 (left) and dibenzo-[24]crown-8 (right). Compared to [18]crown-6, [24]crown-8 derivatives have a larger cyclic structure.



**Fig.8** Crystal structure of **3**. (a) Hydrogen-bonded pseudorotaxane structure. (b) Packing structure viewed along the *b* axis. The pseudo-rotaxane structure extends in the *b*-axis. The  $[Ni(dmit)_2]^-$  anions arranged two-dimensionally parallel to the  $(10\overline{1})$  plane, which alternately stacked with pseudo-rotaxane layers.

学的に独立である。DB[24]crown-8 とbpy<sup>+</sup> は交互にスタッ クし、一次元カラム構造を形成していた。bpy<sup>+</sup> の片方のピ リジル環とDB[24]crown-8 のベンゼン環の間には弱い π•••π 相互作用が見られた (Fig.8(a))。隣接する bpy<sup>+</sup> は比較的強 い N-H•••N 水素結合による一次元鎖を形成し、それが環状 分子を貫通した擬ポリロタキサン構造を与えた。<sup>21)</sup>

示差走査熱量測定 (DSC) から,結晶 3 は 235 K 付近で 1 次相転移を示した (Fig.9)。転移エントロピー変化と転移 エンタルピー変化はそれぞれ 5.8 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>,1.4 kJ mol<sup>-1</sup> だった。93 K での結晶 3 の空間群は *P*-1 であり,bpy<sup>+</sup>, DB[24]erown-8 がそれぞれ 5 分子,4 分子の[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> と, [Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> の半分構造 2 つが結晶学的に独立となった。低 温相への相転移により,bpy<sup>+</sup>のピリジル環同士の 2 面角, bpy<sup>+</sup> 間の水素結合距離,bpy<sup>+</sup>-dibenzo[24]erown-8 間の  $\pi$ ・・・・ π 間距離が不均一となった。室温で平均化され高い対 称性を持つ擬ロタキサン構造が,低温で構造歪みを伴う配 列様式に変化した (Fig.10)。

2 端子法により結晶 3 の直流伝導度を測定したところ, 室温付近で半導体的な挙動を示し,活性化エネルギーは 0.21 eV だった。DSC で熱異常が観測された 235 K 以下で は絶縁体に変化した。相転移に伴う[Ni(dmit)2]の配列変化 は僅かである事から DSC の熱異常は主に bpy<sup>+</sup> のコンホ メーション変化に起因すると考えられる。しかしながら, [Ni(dmit)2]-配列のわずかな変化が,伝導挙動に大きな変化 を及ぼした。結晶 3 の $\chi$ m の温度依存性は Curie-Weiss 則に 従った。キュリー定数は 0.386 cm<sup>3</sup> K mol<sup>-1</sup>,ワイス温度は +0.57 K となり,弱い強磁性相互作用が見られた。



**Fig.9** Differential scanning calorimetry of crystal **3**. The direction of temperature sweep is indicated by arrows.



**Fig.10** Crystallographically independent supramolecular cation structure at 93 K. The crystallographically independent  $bpy^+$  and DB[24]crown-8 increased from 0.5 molecules each at 293 K to five molecules each at 93 K with conformational changes.

# 6. まとめと今後の展望

超分子カチオンの分子運動が電子機能を持つカウンター アニオンに摂動を与える系,分子運動に基づく強誘電性を 示す分子性イオン結晶,また,最近見出した大環状 crown ether からなる擬ポリロタキサン構造を結晶に導入した系 について紹介した。

結晶内に超分子構造に基づく多様な分子機械構造を導入 することで,高度な運動を実現し,生物機能に肉薄・凌駕 するような新しいナノ材料・ナノデバイスの開拓が期待で きる。その実現のためには,分子機械の運動メカニズムの 解明と,精密評価を通した設計指針の提案が欠かせない。 分光学などでみられる選択律や選択性が存在しない熱力学 は,ほかの解析技術では可視化できない熱力学量を提示し, 物性評価に果たす役割は甚大である。結晶内での分子機械 研究が熱力学測定の力を借りて,さらに深化し発展してい くことを期待している。

## 謝 辞

研究を進めるに当たり,学内外多数の先生方,共同研究 者の博士研究員と学生諸君に御協力頂きました。この場を お借りして心から感謝を申し上げます。

# 文 献

- 1) C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 2495-2496 (1967).
- 2) G. W. Gokel and H. D. Durst, Synth. 1976, 168–184 (1976).
- S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, and A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* 115, 10081–10206 (2015).
- 4) P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, I. Baxter, A. Credi, M. C. T. Fyfe, M. T. Gandolfi, M. Gómez-López, M. V. Martínez-Díaz, A. Piersanti, N. Spencer, J. Fraser Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, and D. J. Williams, *J. Am. Chem.*

Soc. 120, 11932–11942 (1998).

- 5) S. J. Loeb and J. A.Wisner, *Chem. Commun.*, 845–846 (2000).
- N. Georges, S. J. Loeb, J. Tiburcio, and J. A. Wisner, Org. Biomol. Chem. 2, 2751–2756 (2004).
- S. J. Loeb and D. A. Tramontozzi, Org. Biomol. Chem. 3, 1393–1401 (2005).
- C. J. Bruns and J. F.Stoddart, Acc. Chem. Res. 47, 2186– 2199 (2014).
- D. Voet and J. G.Voet, "Biochemistry," 4th editio ed., John Wiley & Sons, Inc. (2011).
- 10) K. Nam and M. Karplus, Proc. Natl. Acad. Sci. 116, 15924– 15929 (2019).
- J. N. Sherwood, "The Plastically crystalline state: orientationally disordered crystals," John Wiley & Sons, 1979.
- 12) K. Adachi, H. Suga, and S. Seki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 1073–1087 (1968).
- M. Forsyth, T. Chimdi, A. Seeber, D. Gunzelmann, and P. C. Howlett, J. Mater. Chem. A 2, 3993–4003 (2014).
- 14) T. Akutagawa, K. Shitagami, S. Nishihara, S. Takeda, T. Hasegawa, T. Nakamura, Y. Hosokoshi, K. Inoue, S. Ikeuchi, Y. Miyazaki, and K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4397–4402 (2005).
- 15) T. Akutagawa, H. Koshinaka, D. Sato, S. Takeda, S.-I. Noro, H. Takahashi, R. Kumai, Y. Tokura, and T. Nakamura, *Nat. Mater.* 8, 342–347 (2009).
- 16) S. Ikeuchi, Y. Miyazaki, S. Takeda, T. Akutagawa, S. Nishihara, T. Nakamura, and K. Saito, *J. Chem. Phys.* 123, 044514 (2005).
- 17) A. Teramoto, Prog. Polym. Sci. 26, 667-720 (2001).
- 18) J. C. Scott, "Semiconductors and Semimetals: Highly Conducting Quasi One-dimensional Organic Crystals," ed. by Esther Marly Conwell, Academic Press, San Diego (1988).
- 19) T. Akutagawa, T. Nakamura, T. Inabe, and A. E. Underhill, *Thin Solid Films* 331, 264–271 (1998).
- T. Akutagawa and T. Nakamura, *Coord. Chem. Rev.* 226, 3–9 (2002).
- Y. Shirakawa, K. Takahashi, H. Sato, N. Hoshino, H. Anetai, S. Noro, T. Akutagawa, and T. Nakamura, *Chem. Eur. J.* 25, 6920-6927 (2019).



高橋 仁徳 Kiyonori Takahashi E-mail: ktakahashi@es.hokudai.ac.jp



芥川 智行 Tomoyuki Akutagawa E-mail: akutagawa@tohoku.ac.jp



中村 貴義 Takayoshi Nakamura E-mail: tnaka@es.hokudai.ac.jp