

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620041

研究課題名(和文)電荷移動DA鎖への不活性種ドーピングによる磁気・電子物性制御

研究課題名(英文)Control of magnetic and electronic properties of charge-transfer DA chains by doping of insulator species

研究代表者

宮坂 等 (MIYASAKA, Hitoshi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：50332937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：「N-I転移を示すDA化合物に、反磁性且つ電子移動不活性である種WをDの代わりにドーピングした[D1-xPxA]の組成を持つ化合物では、W・・・W間のドメインはWの量に関わらず混合原子価状態をとるため、電子・磁気相関が増大する」、という、今までにない全く新しい現象を予想し、paddlewheel型[Ru<sub>2</sub>]錯体とTCNQとのイオン性一次元鎖に不活性種である[Rh<sub>2</sub>]をドーピングすることで実験的に証明した。

研究成果の概要(英文)：The doping of a redox-inert (insulator) dopant (P) into a D+A- chain in place of neutral D enables the creation of mixed valency A<sup>0</sup>/A<sup>-</sup> domains between P units: P-(D+A<sup>-</sup>)<sub>n</sub>A-P, where n is directly dependent on the dopant ratio, and charge transfer through the P units leads to electron transport along the framework. This hypothesis was experimentally demonstrated in an ionic DA chain synthesized from a redox-active paddlewheel [Ru<sub>2</sub>] complex and TCNQ derivative by doping with a redox-inert [Rh<sub>2</sub>] complex.

研究分野：化学

キーワード：電荷移動錯体 電子ドナー・アクセプター ドーピング 磁性 伝導性 一次元鎖 中性 イオン性転移

## 1. 研究開始当初の背景

近未来材料として特に注目されている物質群は、伝導電子に磁気ベクトルの概念を持たせたスピントロニクス材、構造転移とスピンの協動であるマルチフェロイック材などである。それらを期待する有力な候補の一つが、外場により電荷状態の中性-イオン性転移 (*N-I* 転移) を起こす化合物群であるが、残念ながら有機物ドナー・アクセプター (D/A) 系でのみ見出されてきた<sup>[1]</sup>。しかし、本研究者は電子ドナー (D) に paddlewheel 型ルテニウム二核(II, II)錯体 ( $[\text{Ru}_2^{\text{II}}]$ と省略)、電子アクセプター (A) に DCNQI (= *N,N'*-dicyanoquinodimimine)誘導体を用いた DA 交互一次元共有結合鎖化合物の一つに、温度依存の *N-I* 転移を起こす化合物を発見した<sup>[2]</sup>。この化合物は、三次元的な Coulomb 相互作用により、エネルギー的に安定な *N* 鎖と *I* 鎖が交互に配列した中間相 (*IM* 相) を経由して二段階で転移する。このような金属錯体を使った DA 共有結合鎖では、有機物 D/A では存在しないキャンセルされないスピン多重度の結合を介した超交換相互作用が期待でき、実際に、*I* 相では、 $S=3/2$  と  $S=1/2$  の反強磁性的に相関したフェリ磁性鎖を構築する。この *N-I* 転移を示す DA 化合物に、反磁性且つ電荷移動不活性である種(Pとして記述)を D の代わりにドーブしたらどのようなになるか? 化合物の一般組成は  $[\text{D}_{1-x}\text{P}_x\text{A}]$  である。予想する挙動と現象は、(1) 中間相での隣り合う Coulomb 反発は軽減され、中間相の温度範囲が pure 化合物に比べて狭くなる<sup>[3]</sup>。そのため、(2) ドープ量に応じて、相転移温度と *N*、*IM*、*I* 相状態を制御できる<sup>[3]</sup>。そして、本研究で取り上げる最も興味ある現象が、(3) ドープ量に関係なく、必ず *I* 相の P...P 間のドメインは  $\text{A}^0$  と A が動く Class II~III の混合原子価状態になる、というものである。この現象により、*N-I* 転移と同時に、磁気秩序と共に、電気伝導性や、もしくは P が電気を流さない場合は、電荷の双極子を使った誘電応答を協奏的に制御できる可能性が極めて高い。

## 2. 研究の目的

本研究では、「*N-I* 転移を示す DA 化合物に、反磁性且つ電荷移動不活性である種 P を D の代わりにドーブした  $[\text{D}_{1-x}\text{P}_x\text{A}]$  の組成を持つ化合物では、P...P 間のドメインは P の量に関わらず混合原子価状態をとるため、電子・磁気相関が増大する」という、今までにない全く新しい現象を実験的に証明し、磁気秩序と電気伝導性や誘電性を制御する新しい方法論として確立することを目的とする。

## 3. 研究の方法

## ● 物質設計と合成

基本となる *N-I* 転移 DA 化合物は、最近報告した一次元鎖化合物、 $[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4(\text{DMDCNQi})] \cdot 2(p\text{-xylene})$  (2,3,5,6-F<sub>4</sub>PhCO<sub>2</sub><sup>-</sup> =

2,3,5,6-tetrafluorobenzoate; DMDCNQi = 2,5-dimethyl-*N,N'*-dicyanoquinodimethane) であり、D は  $[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4]$  サブユニット、A は、DMDCNQi である<sup>[2]</sup>。次に、100%P からなる PA 一次元鎖 (電子移動不活性参照化合物) は、置換基の異なる  $[\text{Ru}_2(\text{F}_3\text{PhCO}_2)_4(\text{DMDCNQi})] \cdot 2(p\text{-xylene})$  と異種金属同構造の  $[\text{Rh}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4(\text{DMDCNQi})] \cdot 2(p\text{-xylene})$  を用いる。原料となる D と P の混合比を変えることで、*x* の異なる  $[\text{D}_{1-x}\text{P}_x\text{A}]$  の組成を持つ化合物を合成する。組成比 *x* は、Ru と Rh 金属を ICP-MS により決定し、置換基の違いは単結晶 X 線構造解析による置換基占有率から求める。

● *N-I* 転移の判別法

ドーブ化合物の *N-I* 転移は、最も簡単且つ精度良く判断できる磁化の温度変化により判断する。本系は *N* 相と *I* 相でスピン多重度が増えるため、相転移は明確に判断できる。また、各温度で構造解析をすることにより、転移を判別可能であるため、磁化率測定と照らし合わせて行う。

## ● 物性測定と制御法

磁気相関は、*I* 相低温域の一次元相関の発達で解釈できる。相関長は温度に対して指数関数的に伸びるため、 $\ln(\chi T)$  vs. *T* プロットの傾きは、磁気相関に比例し、 $\ln(\chi T)$  の最大値は有限ドメインの長さの平均値を示す。そのため、この2つをドーブ量 *x* に対して比較することで、本研究の予想を実験的に証明することができる。また、P を介したトンネリングに関しては、単結晶を用いた電気伝導度測定により考察できる。一次元鎖方向に端子を付し、比抵抗の温度変化を測定する。オリジナルの *N-I* 転移化合物では、*N-I* 転移直前に電荷のゆらぎにより急激に比抵抗が減少する (その後 *N-I* 転移で構造転移を伴って絶縁化) 挙動が見られた<sup>[2]</sup>。①ドーブサンプルでどのような違いが出るか、②構造転移後でも混合原子価状態は保持されるため、絶縁化が妨げられるか、③その時の磁場依存性は? について調べる。また、P のドーブで絶縁体になった場合、ドメインの双極子モーメントの変換に着目し、交流電場による誘電応答について調査する。

● *N-I* 転移化合物への不活性  $[\text{Ru}_2]$  体のドーピングとその化合物群の調査

既報の *N-I* 転移を起こす一次元鎖化合物  $[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4(\text{DMDCNQi})] \cdot 2(p\text{-xylene})$ <sup>[2]</sup> を基準 ( $[\text{D}_{1-x}\text{P}_x\text{A}]$  Pith  $x=0$ ) とし、不活性種  $[\text{Ru}_2(\text{F}_3\text{PhCO}_2)_4]$  をドーブすることには成功した<sup>[3]</sup>。よって、最初にこの化合物群について電気比抵抗を単結晶サンプルについて測定する。また、この化合物群の電荷移動の状況 (F5 ユニットも相転移しているか?) については未だ不明な点が多いため、単結晶顕微 IR や反射スペクトルなどの分光学的手法により温度変化を測定し、電荷移動の様相を明らかにする。それによって、P が一次元鎖で

実際にどのような電子状態をとっているか判断できる。

● **[Rh<sub>2</sub><sup>III</sup>]体のドーピングとその化合物群の調査**

D/A集積反応で[Rh<sub>2</sub><sup>III</sup>]を各比率で加えていくことにより、{[Ru<sub>2</sub><sup>III</sup>]<sub>1-x</sub>[Rh<sub>2</sub><sup>III</sup>]<sub>x</sub>(DMDCNQI)}の化合物を合成する。組成比 *x* は、Ru と Rh 金属を ICP-MS により決定し、*N-I* 転移の温度は、磁化率測定により決定する。各単結晶サンプルは、*N-I* 転移の転移温度を挟んで、Lab レベルで単結晶 X 線構造解析を試みる。場合によっては、*IM* 相の構造解析については、放射光実験施設の利用により決定する。

● **[Mo<sub>2</sub><sup>III</sup>]体の合成とドーピングの試み**

[Mo<sub>2</sub><sup>III</sup>]ユニットは、Mo-Mo 結合の分子軌道は反結合性軌道にないため、[Ru<sub>2</sub>]や[Rh<sub>2</sub>]とは電子的に異なる。しかし、構造的には極めて類似しているため、金属イオンの電子状態による変化をモニターでき、極めて興味ある物質群である。[Mo<sub>2</sub><sup>III</sup>]ユニットを用いて同様のドーピング制御ができるか検討する。

P を介した有機πラジカル間の超交換相互作用が有効に働いている場合は注意しなければならない(強い反強磁性的相互作用の場合、かなり複雑な挙動となる)。実際に、[Rh<sub>2</sub><sup>III</sup>]を介したπラジカルの強い反強磁性的相互作用の報告がある<sup>[4]</sup>。この場合、[Mo<sub>2</sub><sup>III</sup>]に変えることにより磁気的な相互作用を変えることができる。

● **固体電気化学的測定**

ドーパされたサンプルの電気的性質について調査を行う。もし、P を介した A<sup>0/-</sup>…A<sup>0/-</sup>の状態間の電荷のトンネリングが起こる場合、各ドメインを越えて、長距離電子輸送が起こると考えられる。そのため、単結晶に対して、電気伝導度測定を行う。この場合、磁気秩序と電子輸送の相関(二重交換相互作用、磁気抵抗効果)が期待できる。一方、もし、P を介した電荷のトンネリングが困難である場合、電子輸送が妨げられるため、電荷移動は有限なドメイン内で起こることになる。その場合、電荷移動(電荷の交換)は、双極子モーメントを発生させるため、電荷交換が遅い場合、誘電応答を示すと予想される。このドメイン内の電荷の交換は、直接磁気挙動に関係するため、磁気秩序と誘電応答の相関(マルチフェロイック)を期待させる。この様に、P を介した電荷の効果の評価することは極めて重要であり、高エネルギー軌道まで電子の詰まった[Rh<sub>2</sub><sup>III</sup>]と、π性の軌道が空いた[Mo<sub>2</sub><sup>III</sup>]両者を使ったドーピングを試みる。

● **イオン性鎖へのドーパ及び中性鎖へのイオン性種ドーパによる外場相転移**

イオン性一次元化合物である、[Ru<sub>2</sub>(2-MeO-4-ClPhCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(BTDA-TCNQ)]·2.5benzene (2-MeO-4-ClPhCO<sub>2</sub><sup>-</sup> = 2-methoxy-4-chlorobenzoate; BTDA-TCNQ = bis(1,2,5-thiadizolo)tetracyanoquinodimethane) について、[Rh<sub>2</sub><sup>III</sup>]のドーパを試みる。この化

合物は、結晶溶媒である 2.5 個のベンゼンを脱離すると、構造の相転移を起こし、新たな無空孔の結晶に変位する。この構造変位により磁気挙動がどのように変化するか、未だ定かではないが、極めて興味ある化合物である。ただ、本化合物は、自己集積と同時に電荷移動が起こり、Coulomb 引力による集積化である可能性が高いため、上記の *N-I* 転移化合物のようにうまく[Rh<sub>2</sub><sup>III</sup>]などの中性種をドーパできるか分からない。もし、仕込み量に対してある程度のドーパができれば、化合物の幅が広がるため、最終年度に検討したい。中性鎖は幾つか見出しているため、その中性鎖によりドナー性の高い[Ru<sub>2</sub>]ユニットを僅かにドーパし、電荷ソリトンを創り出し、圧力や光によるドメインの制御を行う。

4. 研究成果

● **ドーパ鎖で混合原子価ドメインが生成する機構(新提案)**

一般に、D…A 間がただ一種類である場合、DA 交互一次元鎖は、図 1a のように D→A への電子移動相転移により *N* 鎖から *I* 鎖に転移する(ここでは、中間相 *IM* 相は無視する)。即ち、鎖内に欠陥がない理想的な DA 無限鎖であり、*I* 相で Peierls 転移を起こさない場合、理想的な一次元バンド(Mott 状態)を形成し、その価電子帯は満たされる。しかし、この D

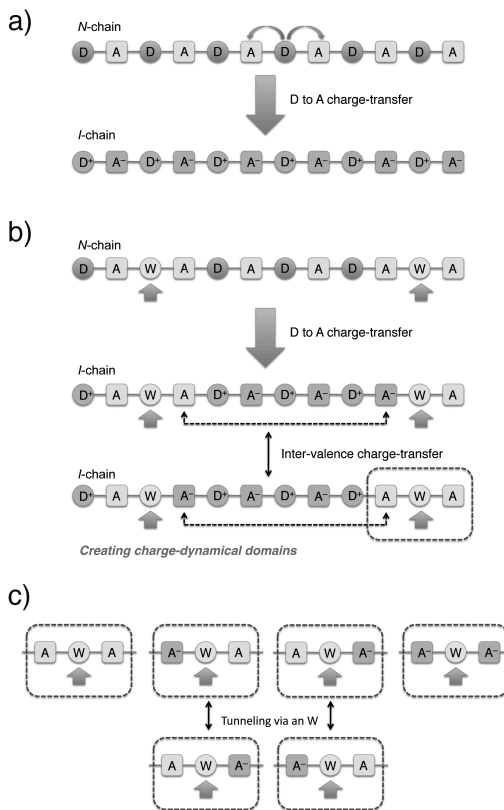


図 1. 反磁性種ドーパによる磁気相関増幅に関するスキーム。a) 一般的な DA 鎖における *N-I* 転移。b) 反磁性種 P をドーパしたときの P…P 間のドメインにおける A<sup>0</sup> と A<sup>-</sup> の混合原子価状態。c) P を介した、A<sup>0/-</sup>…A<sup>0/-</sup> の状態と電荷のトンネリング。

の代わりに、電荷移動にも関与せず、結合形態も変化しない不活性な同一種（仮に、ここでは P とする）を複数ドーブした場合、図 1b のように、N-I 転移を起こした後の P...P 間のドメインは、 $\{D^+A\}_n$  を介して、 $A^0$  と  $A^-$  の混合原子価状態に必ずなる。混合原子価状態の存在は P のドーブ量 ( $x$ ) に無関係で、 $x$  は、ドメイン内の  $\{D^+A\}_n$  の長さ、即ち、 $n$  のみに依存する。実際の化合物では、熱ゆらぎが大きいため、 $n$  は実験データに大きく関わるだろうが、もし、熱ゆらぎを解消するに足りるほどに混合原子価のエネルギーギャップが小さい場合（Class III である場合）、このドメイン内では、二重交換相互作用によるスピン配列が起こると期待される。本系では、 $[Ru_2^{II,III}]^+$  と  $DMDCNQI^-$ （または  $TCNQ^-$ ）は、それぞれ  $S=3/2$  と  $S=1/2$  を持つため、フェリ磁性配列になり  $N\mu_B = 2$  が立つが、ドメイン量  $x$  の増大により反磁性種が増大するのにもかかわらず、 $\{D^+A\}_n$  の長さが短くなり、より磁気相関が強くなる現象が予想される。また、反磁性種 P を介した  $A^{0/-} \cdots A^{0/-}$  間の相互作用は、4 種類考えられるが（図 1c）、電荷のトンネリングや、P を介した  $A \cdots A$  間の超交換相互作用が期待されるなら、一次元鎖に沿ったより大きな磁気相関が期待でき、電子輸送との協奏が期待できる。

さらに、P が完全に電荷移動を妨げる場合（絶縁体である場合）、P...P 間のドメインは、必ず双極子モーメントを持つことになる。P により長距離電子輸送が妨げられるため、このドメインのモーメントの交換（Class I~III）が電場依存、即ち、誘電応答する可能性があり、磁性と誘電の協奏が考えられる。

### ● 結果

本研究のターゲット物質は、不活性種をドーブされた、(1) イオン性 DA 鎖、(2) 温度などの外場による N-I 転移 DA 鎖、の 2 種類の化合物である。このうち前者のイオン性 DA 鎖は、以前から単結晶による単離が試みられてきたが、paddlewheel 型  $[Ru_2^{II,III}]$  と DCNQI や TCNQ から合成される DA 鎖では、未発表であった。しかし、今回初めて単離に成功した<sup>[5]</sup> ( $[Ru_2(2-MeO-4-CIPhCO_2)_4(BTDA-TCNQ)] \cdot 2.5$  benzene ( $2-MeO-4-CIPhCO_2^- = 2-methoxy-4-chlorobenzoate$ ; BTDA-TCNQ = bis(1,2,5-thiadizolo)tetracyanoquinodimethane))。さらに、このイオン性 DA 鎖に酸化還元不活性（同構造）の  $[Rh_2^{III}]$  を合成時に混合ドーブ（ドーブ量  $x$ ）することにより、 $[(Ru_2)_{1-x}(Rh_2)_xTCNQ]$ （注：BTDA-TCNQ は、簡易的に TCNQ と略して記述している。以下同様）の組成をもつ一次元鎖を同構造で合成することに成功した<sup>[5]</sup>。本研究者の予想では、これらの化合物は  $[Rh_2]$  種で挟まれたドメイン内には、ドメイン長に因らず、中性 TCNQ とアニオン TCNQ ( $TCNQ^-$ ) が必ず 1 セット存在し、ドメイン内を自由に移動していることになる。もし、 $[Rh_2]$  種を介して隣接のドメ

インと電子移動が可能であるなら、たとえ酸化還元不活性種であっても、ドーブ量の増大に依存して導電性が増加するはずである。これは、キャリアー（TCNQ の混合原子価種）が増えることによる。実際に、酸化還元不活性種である  $[Rh_2]$  をドーブした化合物について交流インピーダンス法、及び直流伝導度測定法により確認したところ、予想通り、ドーブ量  $x$  が増大するにつれ、電気抵抗が小さくなる現象が確認された<sup>[5]</sup>。この電気伝導性の制御法は全く新しい方法論であり、イオン性 DA 鎖への不活性種ドーブが可能なる場合には、汎用性がある。 $[Rh_2]$  をドーブによるドメイン長変化については、ドーブ化合物の磁性変化により相関を明らかにした<sup>[6]</sup>。

しかし、上記の化合物は未だ半導体であり、およそ 100 K 以下では絶縁体である。そこで、2 つ目の仮説「電子が P を越えることができない低温領域では、P 間の電気双極子モーメントの交換は、誘電応答として感知できる？」を打ち立て、その仮説を証明する物質群の開発を行った。第一候補は上記の一次元鎖であるが、混合原子価の  $D_2A$  型化合物なども候補になる（だろう）と予想しているため、安定な混合原子価  $D_2A$  型化合物の合成を行った。今後、これらの化合物の誘電応答を調べる予定である。

[1] a) S. Horiuchi *et al. Chem. Phys.* **2006**, 325, 78. b) F. Kagawa *et al. Nature Phys.* **2010**, 6, 169. [2] H. Miyasaka *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5338. [3] a) 第 62 回錯体化学会討論会 2Fb-20 発表. b) K. Nakabayashi *et al., Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5121. [4] a) T. R. Felthouse *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8201. b) A. Cogne *et al. J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3230. [5] M. Nishio *et al., J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 17715. [6] M. Nishio *et al., Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4716.

### 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 15 件）

1. Magnet Design via the Integration of Layer and Chain Magnetic Systems in a  $\pi$ -Stacking Pillared Layer Framework  
H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 569–573. 査読有
2. Fully Electron-Transferred Donor/Acceptor Layered Frameworks With  $TCNQ^{2-}$   
W. Kosaka, T. Morita, T. Yokoyama, J. Zhang, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 1518–1527. 査読有
3. Gate-Opening Gas Adsorption and Host-Guest Interacting Gas Trapping Behavior of Porous Coordination Polymers under Applied AC Electric Fields  
W. Kosaka, K. Yamagishi, J. Zhang, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 12304–12313. 査読有
4. Coordination Programming in the Design of Porous Coordination Polymers: Tuning of the

- Electronic Activity of Frameworks for Selective NO Trapping  
W. Kosaka, K. Yamagishi, R. Matsuda, S. Kitagawa, M. Takata, H. Miyasaka, *Chem. Lett.* **2014**, 43, 890-892. 査読有
5. Magnetic Sponge Phenomena Associated with Interchain Dipole–Dipole Interactions in a Series of Ferrimagnetic Chain Compounds Doped with Minor Diamagnetic Species  
M. Nishio, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4716-4723. 査読有
6. Doping Effect in a Three-Dimensional Donor/Acceptor–Magnet: Percolated Magnetic Pathways Formed Dependent on Local Electron Transfers from Dopant to Acceptor  
H. Fukunaga, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 541-543. 査読有
7. Systematic Tuning and Switching of Neutral and Ionic Phases in a Donor/Acceptor Chain Compound by Doping Dummy Donors and Pressure Application  
K. Nakabayashi, H. Miyasaka, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 5121-5131. 査読有
8. Selective NO Trapping in the Pores of Chain-Type Complex Assemblies Based on Electronically Activated Paddlewheel-Type [Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>]/[Rh<sub>2</sub><sup>III,III</sup>] Dimers  
W. Kosaka, K. Yamagishi, A. Hori, H. Sato, R. Matsuda, S. Kitagawa, M. Takata, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 18469-18480. 査読有
9. Carrier Concentration Dependent Conduction in Insulator-Doped Donor/Acceptor Chain Compounds  
M. Nishio, N. Hoshino, W. Kosaka, T. Akutagawa, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 17715-17718. 査読有
10. Modification of charge transfer in a two-dimensional donor/acceptor framework by the insertion of another donor-type molecule into electronegative interlayer pockets  
M. Nishio, N. Motokawa, M. Takemura, H. Miyasaka, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15898-15901. 査読有
11. Axial-Site Modifications of Paddlewheel Diruthenium(II, II) Complexes Supported by Hydrogen Bonding  
W. Kosaka, N. Yamamoto, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 9908–9914. 査読有
12. Polyoxometalate-based frameworks with a linker of paddlewheel diruthenium(II, III) complexes  
A. Hashikawa, Y. Sawada, Y. Yamamoto, M. Nishio, W. Kosaka, Y. Hayashi, H. Miyasaka, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 4852-4859. 査読有
13. Donor/acceptor neutral aggregation of a paddlewheel-type [Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>] complex and TCNQ  
W. Kosaka, Y. Ishii, H. Miyasaka, *Polyhedron*, **2013**, 52, 1213-1218. 査読有
14. Control of Charge Transfer in Donor/Acceptor Metal–Organic Frameworks  
H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 248–257. 査読有
15. CO<sub>2</sub> superabsorption in a paddlewheel-type Ru dimer chain compound: Gate-open performance dependent on inter-chain interactions  
W. Kosaka, K. Yamagishi, H. Yoshida, R. Matsuda, S. Kitagawa, M. Takata, H. Miyasaka, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1594-1596. 査読有
- [学会発表] (計 22 件)
1. ACS 249<sup>th</sup> National Meeting (Denver, Colorado USA) 2015年3月22-26日  
「Functional MOFs toward the Synergistic Control of Electrons, Spins, Structures, and Chemical Interactions」 Hitoshi Miyasaka (招待講演)
  2. 未来研究イニシアティブ「分子技術とスピン」 (大阪大学 豊中キャンパス) 2015年3月17-18日  
「多次元格子内電子移動制御による機能創発」 宮坂 等 (招待講演)
  3. 第2回東北大学リーディング大学院研究会  
「金属錯体の固体物性最前線 — 金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して —」 (東北大学理学部化学第4講義室 (大学院講義室)) 2015年2月20-22日  
「ドナー・アクセプター集積体における機能制御」 宮坂 等 (依頼講演)
  4. 9<sup>th</sup> Joint Conference on Chemistry a International Conference (JCC-9) (Semarang, Indonesia) 2014年11月12-13日  
「Functional MOFs: Tuning of Charge Transfer toward the synergistic control of electrons, spins, structures, and chemical interactions」 Hitoshi Miyasaka (Plenary Lecture)
  5. 日英錯体化学ジョイントシンポジウム (中央大学) 2014年9月17-19日  
「Design of functional MOFs toward the synergistic control of electron, spins, structure, and chemical interactions」 Hitoshi Miyasaka (依頼講演)
  6. 研究会「配位シナジー：コンポジット錯体の創成と化学エネルギー操作」(筑波大学 東京キャンパス 文京校舎2階 講義室9) 2014年8月2日  
「化学的相互作用／物理応答変換を目指した分子設計とデバイス化への試み」 宮坂 等 (依頼講演)
  7. 2014年錯体化学若手の会夏の学校 (サンシャイン白子・千葉県長生郡白子町) 2014年8月1-3日  
「錯体物性化学：電子・スピン・構造・化学反応を協奏制御する」 宮坂 等 (講師・招待講演)
  8. The 41<sup>st</sup> International Conference on Coordination Chemistry (ICCC-41) (Singapore) 2014年7月21-25日  
「Functional MOFs: Design by Tuning of Charge Transfers in Frameworks and

- Host/Guest Chemistry」 Hitoshi Miyasaka (招待講演)
9. 首都大学東京 化学セミナー (首都大学東京) 2014年7月18日  
「Functional MOF: 電子・スピン・構造・化学反応を協奏制御する」 宮坂 等 (招待講演)
  10. The 14<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2014) (Saint Petersburg, Russia) 2014年7月5-10日  
「Functional MOFs – Design by Tuning of Charge Transfers on Frameworks Using D/A Combinations and Host/Guest Chemistry」 Hitoshi Miyasaka (招待講演)
  11. 第3回日本ーカナダ錯体化学二国間会議 (カナダ ウィスラー・バンクーバー) 2014年5月31日–6月6日  
「Functional MOFs: How can we obtain electric responses from specific gas adsorption behavior?」 Hitoshi Miyasaka (依頼講演)
  12. 5<sup>th</sup> Workshop on “Current Trends in Molecular and Nanoscale Magnetism” (Larnaca, Cyprus) 2014年5月26-29日  
「Functional MOFs: Rational Tuning of Spin State for the Design of Molecular Magnetic Materials」 Hitoshi Miyasaka (招待講演)
  13. 分子研研究会「金属クラスター錯体・高分子状金属錯体を舞台とした構造・機能化学の最前線」(分子研・岡崎) 2014年3月12-13日  
「Functional MOFs: 電子・スピン・化学反応を制御する」 宮坂 等 (招待講演)
  14. 第1回東北大学リーディング大学院 (物質) 研究会「金属錯体の固体物性最前線—金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域をめざして—」(仙台、東北大学理学部化学(第4講義室) 2014年2月21-23日  
「Functional MOFs: 電子・スピン・化学反応を制御する」 宮坂 等 (依頼講演)
  15. International Symposium on Coordination Programming 2014 (ISCP2014) (東京大学 伊藤国際学術研究センター) 2014年1月20-22日  
「Functional MOFs – Design by Tuning of Charge Transfers on Frameworks Using D/A Combinations and Host/Guest Chemistry」 Hitoshi Miyasaka (依頼講演)
  16. 第126回東北大学金属材料研究所講演会 (東北大金研) 2013年11月28-29日  
「錯体格子上での電荷制御—金研で分子固体物性に挑戦する」 宮坂 等 (依頼講演)
  17. 平成25年度金研テクニカルセンター研修講演会 (東北大金研) 2013年11月22日  
「錯体格子上での電荷制御—分子固体物性科学へのアプローチ」 宮坂 等 (依頼講演)
  18. 4<sup>th</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC4) (Jeju, Korea) 2013年11月4-7日  
「Manipulation of Charge in Coordination Frameworks: Control of N-I Phase Transitions by Chemical Doping and Applying Pressure」 Hitoshi Miyasaka (招待講演)
  19. 第2回日本ーカナダ錯体化学二国間会議 (沖縄) 2013年11月1-2日  
「Manipulation of Charge in Coordination Frameworks: Discovery of a Novel Charge Ordered State with  $D^{0.75+}_2A^{1.5-}$  by a Rational Tune of Donor/Acceptor Characters」 Hitoshi Miyasaka (依頼講演)
  20. 新学術領域研究会「配位シナジー: 柔軟な構造と電子状態による機能統合」(つくば国際会議場) 2013年8月1日  
「状態スイッチ・相転移の精密制御に立脚した電子・スピン協奏現象の開拓」 宮坂 等 (依頼講演)
  21. NIMS Conference2013 (つくば) 2013年7月1-3日  
「Manipulation of Charge in Coordination Lattices」 Hitoshi Miyasaka (招待講演)
  22. 第30回無機分析コロキウム (宮城、川渡温泉セミナーハウス) 2013年5月31日–6月1日  
「錯体格子上での電荷マニピュレーション」 宮坂 等 (依頼講演)
- 〔図書〕 (計 1 件)
1. CSJ カレントレビュー16 スピン化学が拓く分子磁性の新展開: 設計から機能化まで (日本化学会編集)  
フロントランナーに聞く (座談会) 分子磁性研究の新しい潮流の方向性  
Chapter 11 金属錯体一次元磁性鎖: ナノワイヤーから相転移化合物まで  
宮坂 等  
化学同人, **2014**, 2–11, 124–131.
- 〔その他〕  
ホームページ等  
<http://WWW.miyasaka-lab.imr.tohoku.ac.jp/>
6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
宮坂 等 (MIYASAKA Hitoshi)  
東北大学・金属材料研究所・教授  
研究者番号: 50332937