# 科学研究費助成事業 研究成果報告書



平成 29 年 5 月 17 日現在

機関番号: 1 1 3 0 1 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2014~2016

課題番号: 26810029

研究課題名(和文)酸化還元活性な多孔性配位骨格における特異的ガス吸着と電子・磁気物性の制御

研究課題名(英文)Selective Guest Absorption and Electronic/Magnetic Functionality on Redox-active Coordination Frameworks

#### 研究代表者

高坂 亘 (KOSAKA, Wataru)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号:70620201

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):電子ドナーである水車型ルテニウム二核(II,II)錯体を有機配位子で架橋した配位骨格では,吸着ガスとの間の電子的相互作用により,活性ガスに対する吸着選択性や,ガス吸着を摂動とする磁気・電気特性の変化が期待される.本研究ではその実証のために,ガス雰囲気・温度制御下において構造や磁気・電気物性測定を行うためのシステムを設計・構築し,ガス吸着に伴う構造変化や骨格との相互作用を,交流電場に対する応答や磁化率の変化として検出可能であることを明らかにした.特に,一酸化窒素(NO)下にて電気伝導度が大幅に増大する現象を見いだした.

研究成果の概要(英文): For coordination frameworks, where paddlewheel type diruthenium(II,II) complex as an electron donor is bridged by organic linker, selective gas adsorption toward active gas, and gas-adsorption-induced electric/magnetic property modulation are expected due to electronic interaction between gas and framework. To demonstrate them, we designed and developed the measurement systems for structural, magnetic and electric properties of coordination frameworks under controlled atmosphere and temperature, which revealed that the gas-induced structural change and electronic interaction between gas and framework can be detected as electric/magnetic signal. Especially, significant enhancement of the electric conductivity under nitric oxide (NO) gas was demonstrated.

研究分野:化学

キーワード: 配位高分子 多孔性金属錯体 誘電応答 吸着選択性 分子磁性体 ルテニウム 強磁性体 多孔性磁

石

### 1.研究開始当初の背景

電子ドナー(D)分子とアクセプター(A)分子からなる電荷移動型(CT)集積体は,伝導体,磁性体,誘電体のような機能性物質の構築において重要なターゲットである.これまでに,様々な D・A を組み合わせた化合物が合成され,中性-イオン性転移,金属-絶縁体転移といった興味深い現象が見出されてきた.これらの現象を発現させるためには,D,A分子の HOMO,LUMO といったエネルギーレベルの制御が肝要であり,元素置換や分子修飾,あるいは静水圧や光といった外場の印加により達成されてきた.

-方で近年 , Paddlewheel 型 Ru 二核錯体 [Ru2]が CT 集積体のドナー構築素子として 注目を集めている、このユニットは [Ru<sup>II/II</sup>2]↔[Ru<sup>III/II</sup>2]間の可逆な Redox を有し ており, Ru 間を架橋するカルボン酸の種類 によりその酸化還元電位を制御することが 可能である. さらに, 従来のD分子と大きく 異なる点は, A 分子と配位結合によるフレ-ムを形成する点である . [Ru2] ユニットは Ru-Ru 結合のアキシャル位がそれぞれ配位 受容サイトであるため2つのA分子に対し, シンプルな直線型架橋配位受容体として機 能する.従って,A分子の配位サイト数や形 状を考慮することで,配位結合フレームワー クの形状,次元性の設計が可能である.これ らの利点が活かされた例を挙げると,A分子 (TCNQ に  $TCNQ(OMe)_2$ 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethan)を用いた 2D ハニカム構造を持つ CT 集積体, [Ru<sub>2</sub>(o-Cl-PhCOO)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(TCNQ(OMe)<sub>2</sub>) solv で は,層間の溶媒分子の吸脱着に伴う磁気秩序 の可逆な変化が見出されている,磁気秩序の 発現は,配位子の設計により電荷移動量を制 御した結果,フレーム上に遍く不対スピンが 生じたことの帰結である.また,磁気秩序の 変化が溶媒の吸脱着で誘起されたことは,配 位結合フレームワークの"隙間"の活用によ る電子状態の制御,という観点から大変興味 深い.

### 2.研究の目的

本研究では[Ru2]を用いた CT 集積体の電 子状態を .O2 や NO といった活性ガスにより 制御可能な化合物の合成を目的とした、これ は,圧力や光とは異なる,新たな外場による 電子状態の制御方法を提示するものである. [Ru2]を用いた CT 集積体では ,配位結合によ り強く結ばれたフレームを持つため,フレー ム間の空間に,様々なゲスト分子を導入する ことが可能である.このような集積型金属錯 体の空間を利用したガス吸着や分離は,ここ 20年来,世界中で盛んに行われている研究分 野であるが,CT 集積体におけるガス吸着に 着目した研究は前例がなく,本研究で用いる [Ru2]のような特異な酸化還元能を有する高 次元格子における,挿入分子と格子間の電荷 移動相互作用についてはほぼ未解明であっ

た.配位結合フレームワークへのガス吸着制 御における最重要課題は,吸着ガスと細孔壁 面との相互作用の形成である、このような、 一般的な物理吸着ではない擬化学吸着(ここ では必ずしも化学結合を伴わない,相互作用 による分子の吸着を指す)するような環境は, 個々の構築素子の特性に基づいた配位高分 子の特性であり,配位高分子のガス吸着に対 して最も期待される機能である、しかしなが ら,ホストゲスト間の相互作用に基づくガス の選択的吸着についての報告は希少であっ た. 本研究では, 細孔内の小分子の活性を磁 気・電気信号で認知し,そのような相互作用 をしている状況を一つの摂動ととらえて,磁 化応答や電気的応答による出力として捉え るという, 化学的興味と電子磁気材料として の物理的興味の二つの方向性を合わせた斬 新なシステムの構築を目指した. 本システム を可能にするには磁場レスポンスの高い材 料であり、なおかつ電荷輸送能を持つ材料で なければならない.さらに,酸化還元活性, もしくは反応活性中心を有している材料で なければならない . その点 , [Ru2]からなる配 位結合フレームワークは高い磁気相転移温 度を示す物も見出されており,豊富な酸化還 元特性を示すという点で格好のターゲット であると考えた.加えて[Ru2]は,酸化体・還 元体ともに不対電子を有していることから、 その電子状態の制御は,磁性,伝導性の制御 に直結しており,吸着現象と同期した新奇な 磁気・電気物性の発現が期待される、ガスや 小分子の反応を磁気・電気的な応答としてモ ニター出来るような物質系の報告はなく,極 めて興味のある物質系である. 本研究におい て O2 や NO などの小分子の活性化が明らか になれば, さらに, その活性吸着種を利用し た反応場としての利用が期待される. あるい は、それらの小分子を界面摂動として、磁 気・電気的なアウトプットにより in situ モ ニターすることへの道筋がつくと期待され る.

## 3. 研究の方法

# (1) [Ru<sub>2</sub>]を用いた電荷移動型集積体の合成 およびガス吸着能の検討

本研究における重要な課題は,ガス分子と強い電荷移動相互作用を示す CT 集積体を合成することである.そのためには,1) 適切な酸化還元電位を持つ[Ru2]ユニットの選択,2) ガス分子がアクセスするための空間を備えたフレームワークの構築,が鍵となる.

1)については、申請者の所属する研究グループがこれまでに積み上げてきた電気化学的な知見や、DFT 計算等によって予見が可能である。ターゲットとなるガス分子の $0_2$ やNOが高い電子親和力を持つことを考慮すると、ガス分子との電荷の授受を誘起するために、 $[Ru_2]$ ユニットは高い電子ドナー性(低い酸化還元電位)を持つことが望ましいと考えられる。

2)の条件を達成するためにはまず,低次元 構造からアプローチしていく .3D 構造では必 ずしもガス分子が拡散可能な細孔空間が形 成されるとは限らないが, 2D では層間, 1D では鎖間にガス分子の進入に適した空間が 確保されやすいと考えられる.加えて,3D構 造にくらべ, 1D 鎖状構造や 2D 層状構造はよ り合理的に分子設計しやすい.特に,安息香 酸架橋型の[Rh2]や[Cu2]ユニットをピラジン で架橋した 1D 鎖状錯体については先行研究 があり,鎖間に存在する空間にガス分子が吸 着されることが報告されている.集積体が得 られたら,まずは X 線回折により結晶溶媒の 脱離前後における結晶構造を明らかにし、細 孔空間の存在や[Ru2]ユニットの電子状態に ついて確認する.結晶溶媒脱離後の化合物に ついては,結晶性の低下が起こる場合は粉末 X線回折パターンからのRietveld解析によっ て構造を明らかにする.その後, N2, CO2等の 不活性ガス, および 0,や NO といった活性ガ スの吸着等温線を測定し,違いを検討する. 場合によっては,対照となる[Rh2]集積体につ いても合成を行い,比較検討を行う.

# (2)ガス雰囲気下における[Ru<sub>2</sub>]集積体の電子状態および磁気・電気物性の検討 (測定用システムの立ち上げ)

ガスを吸着した状況下における物性測定 を実行するために,試料室の雰囲気制御能を 備えた温度制御系と,測定プローブの構築を 行う.前項(1)にて特異的なガス吸着挙動 を示した化合物に対して,電子状態の詳細な 検討を行っていく. [Ru2] ユニットは,  $[Ru^{|||||}_2]$  if S = 1,  $[Ru^{||||||}_2]$  if S = 3/2  $\bigcirc$   $\bigcirc$ ピンを持っているため,ガス吸着に伴う電子 状態の変化は,磁気特性の変化として検出す ることが出来る.また,各種ガス導入前後に おける直流伝導度測定,インピーダンス測定 を行う.一方,吸着ガス分子は,電荷を受け 取ることで原子間結合の強さが変化するた め,ラマンや赤外スペクトルのシフトから電 子状態に関する知見を得ることが出来る.以 上の情報を総合し,ガス分子による集積体の 電子状態制御に関する確証をつかむ.

### 4. 研究成果

# <u>(1)ガス雰囲気下における構造・磁気電気物性測定用システムの立ち上げ</u>

初年度には,ガス雰囲気制御下における誘電率,直流伝導度,複素インピーダンス測定を実現するために,既設のカンタムデザイン 社製物理特性測定装置 (PPMS)の He デュワーに挿入するための雰囲気制御系を備え,プローブを作製した.次年度にかけては、研究囲気制御下での磁化率測定を行うた場でがけては,研究室レベルを置けれる。最終年度にかけては,研究室レベル末では、最終年度にがけては,研究室レベスを設回折測定を行うためのシステムの設計・構

築を行った.本システムを用いることで,これまで放射光施設まで出向いて測定を行っていた,ガス雰囲気下における化合物の構造解析を,より効率的に行うことが可能となった.以下に示す成果は,これらのシステムを適宜利用して得られたものである.

# <u>(2)選択的 NO 吸蔵能を示す水車型 Ru 二核</u> 鎖状錯体における交流電場応答

本予算の申請後から採択までの間に,酸化還元活性である特徴を持つ Paddle-wheel型ルテニウム二核錯体ユニットと,架橋有機配位子,フェナジンからなる一次元鎖状錯体 [Ru₂(4-CI-20MePhCO₂)₄(phenazine)]が,NOに対して特異的な吸着能を示す事が見いだされたがス吸脱着 in-situ 赤外分光法により、空孔内には大きく分けて 2 種類の環境にある NO 分子が存在し、主に二次ゲート開口によって急激に吸着される NO 分子が、より強く空孔に吸着されていることが確認された。この結果は,ある種の NO 分子が格子との間で電子的な相互作用をしており,その相互作用によって空孔内に捕捉されていることを意味している.

上述の錯体について,自作したプローブに より,各種ガス(He, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO)雰囲気下 において, 複素誘電率の温度依存性について 検討を行った、その結果、ガスの種類や圧力 に応じて誘電率実部の値の急激な減少が観 測された.この誘電率実部の値の変化は,ガ ス吸着を示さない物質では観測されない.す なわち,誘電率実部の減少が起こる温度にお いて,ガス吸着が始まり,同時に構造変化が 誘起されていることが明らかとなった.一方 で誘電率虚部・あるいはインピーダンス測定 からは, NO 雰囲気下においてのみ, 他のガス 雰囲気下に比べて交流電気伝導度がおよそ 1000 倍上昇することが明らかとなった.本現 象は,酸化還元不活性なロジウム集積体では 観測されないことから,NOとルテニウム集積 体との間の電子的な相互作用に起因するも のと考えている.以上のように,ガス雰囲気 制御下において,物質の交流電場応答を検討 することで,1)ガス吸着に伴う構造変化, および2)ガス分子と材料の相互作用,に関 する温度や圧力への応答性を電気信号とし て検出可能であることを見いだした.

# <u>(3)高い電子供与性を持つ[Ru₂]ユニットドープによる NO 吸蔵能制御</u>

上述の一次元鎖状錯体 ( Comp - 0 とする ) に対し,より高い電子供与能を持つルテニウムユニット [ $Ru_2(2-MeOPhCO_2)_4$ ]をドープすることにより, NO 吸着能の制御・向上を試みた.後者のルテニウムユニットからなる一次元鎖[ $\{Ru_2(2-MeOPhCO_2)_4\}$ (phenazine)] (Comp - 1 とする) は,ガス吸着能を持たない事を既に報告しているが,50%程度まではガス吸着能を保ったまま, $[Ru_2(2-MeOPhCO_2)_4]$ ユニットをComp - 0 にドープ出来ることが分かった.また,

ドープの結果,NO 吸着量の増大が観測された. ルテニウムユニットでは,架橋カルボン酸を 変えることによりユニットの電子供与能を 自在に制禦する事が可能であるが,これらの ユニットを用いて得られた集積体が,気体分 子との相互作用を得る上で適した構造にな るとは限らない.しかしながら,本研究の" 固溶体アプローチ法"を用いることにより。 より柔軟に,吸着選択機能性の設計が実現可 能であることが示された.

# (4)ゲートオープン型選択的 NO 吸着を示 す鎖状錯体から NO 付加体への構造転移過程 の磁気・誘電・分光追跡

一次元鎖状錯体,[Ru2(2,4,5-Me3PhCO2)4 (phenazine)]が, CO<sub>2</sub>とNOについてのみゲー トオープン型吸着を示すことを見いだした. 同構造のRh一次元鎖においてはCO。吸着のみ が見られた.特に,NOは骨格と強く相互作用 しており,吸着温度(121 K)においては高真 空下においても取り込まれた NO の完全な脱 着は起こらなかった.この状態のサンプルを 昇温させていくと,NOの脱着よりも先にNO の[Ru<sub>2</sub>]ユニットへの配位が起こり,NO 付加  $[Ru_2(2,4,5-Me_3PhCO_2)_4(NO)_2]$ (phenazine)への構造変化が見られた.以上 の過程を分光・誘電・磁気測定によるその場 観測を行い追跡した.特に磁気測定からは, 吸着されたNOの大部分はNO同士でダイマー となり、磁気シグナルに寄与しないものの、 一部の NO との間にはフレームワークと強い 反強磁性的相互作用が働いていることが示 唆された.

# (5)フェニレンジアミン型架橋分子を水車 型ルテニウムジグザグー次元鎖における結 晶構造変化とガス吸着

水車型[Ru2]ユニットと N,N,N',N'-テト ラメチル-p-フェニレンジアミン(TMPDA)か らなるジグザグー次元錯体は,用いる[Ru2] ユニットの種類に応じて,結晶溶媒を含んで いる物(Comp-Iとする)と,合成直後から結晶 溶媒を含んでいないもの(Solvent-free, Comp-II とする)を与えた.前者の化合物も, 加熱真空引き処理により ,Solvent-free 体へ と活性化することが可能である.両者のガス 吸着能を検討したところ ,Comp-I は明瞭なゲ ート型吸着特性を示した一方, Comp-II は非 常に悪い吸着特性を示した .Rietveld 解析に より決定されたガス吸着下での結晶構造の 検討から,結晶溶媒を含む相の存在が,ガス 吸着能発現のためには重要であることが示 唆された.また,Comp-Iは,ゲート型吸着に 伴い,誘電率の実部に非常に明瞭な応答を示 した.一方で,両化合物とも,誘電率の虚部 にはガス雰囲気による応答の違いが見られ ないことから、ガスと鎖状骨格の間の電子的 な相互作用はほとんど無い事が示唆された. 相互作用を誘起するためには,用いる[Ru2] ユニットの電子供与性のみならず,[Ru2]ユニ

ットから架橋配位子への電荷移動 (MLCT)も また重要であることが示唆された.

# 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計9件)

1. In Situ Reversible Ionic Control for Non-Volatile Magnetic Phases in a Donor/Acceptor Metal-Organic Framework Kouji Taniguchi, Keisuke Narushima, Hajime Sagayama, Wataru Kosaka, Nanami Shito, Hitoshi Miyasaka Adv. Func. Mater. 2017, 27, 1604990 查読有

DOI:10.1002/adfm.201604990

2. Regulation of NO Uptake in Flexible Ru Dimer Chain Compounds with Highly **Electron-Donating Dopants** Jun Zhang, <u>Wataru Kosaka</u>, Hiroki Fukunaga, Susumu Kitagawa, Masaki Takata, Hitoshi Miyasaka Inorg. Chem. 2016, 55, 12085-12092 查読有 DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b02349

3. Trans-heteroleptic carboxylate-bridged paddlewheel diruthenium(II.II) complexes 2,6-bis(trifluoromethyl)benzoate ligands Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Hirohisa Kano, Changxiao Dou, Taiga Yokoyama, Hitoshi Miyasaka Dalton Trans. 2016, 45, 7427-7434

查読有

DOI:10.1039/c6dt00569a

4. Construction ofลท Artificial Ferrimagnetic Lattice by Lithium Ion Insertion into a Neutral Donor/Acceptor Metal-Organic Framework Kouji Taniguchi, Keisuke Narushima, Julien Mahin, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka

Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 5238-5242

查読有

DOI:10.1002/anie.201601672

5. Electron-Transferred Donor/Acceptor Ferrimagnet with  $T_{\rm C}$  = 91 K in a Layered Assembly of Paddlewheel [Ru<sub>2</sub>] Units and TCNQ Wataru Kosaka, Hiroki Fukunaga,

Hitoshi Miyasaka

Inorg. Chem. 2015, 54, 10001-10006 查読有

DOI:10.1020/acs.inorgchem.5b01776

6. Charge-disproportionate ordered state with  $\delta = 0.75$  in a chemically sensitive  $D^{\delta_{+}} A^{2\delta_{-}}$ donor/acceptor layered framework

Hiroki Fukunaga, Takafumi Yoshino,

Hajime Sagayama, Jun-ichi Yamaura, Takahisa Arima, <u>Wataru Kosaka,</u> Hitoshi Miyasaka

Chem. Commun. **2015**, 51, 7795-7798 查読有

DOI:10.1039/C5CC01633A

7. The effect of chlorine and fluorine substitutions on tuning the ionization potential of benzoate-bridged paddlewheel diruthenium(II, II) complexes

<u>Wataru Kosaka</u>, Masahisa Itoh, Hitoshi Miyasaka

Dalton Trans. **2015**, 44, 8156-8168 查読有

DOI:10.1039/C5DT00505A

8. Fully Electron-Transferred Donor/ Acceptor Layered Frameworks with TCNO<sup>2-</sup>

<u>Wataru Kosaka</u>, Takaumi Morita, Taiga Yokoyama, Jun Zhang, Hitoshi Miyasaka

*Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1518-1527 查読有

DOI:10.1021/ic502513p

 Gate-Opening Gas Adsorption and Host-Guest Interacting Gas Trapping Behavior of Porous Coordination Polymers under Applied Electric Fields <u>Wataru Kosaka</u>, Kayo Yamagishi, Jun Zhang, Hitoshi Miyasaka

J. Am. Chem Soc. **2014**, 136, 12304·12313 查読有

DOI:10.1021/ja504992g

# [学会発表](計29件)

1. <u>高坂 亘</u>・LIU Zhaoyuan・ZHANG Jun,・ 宮坂 等

Gas-responsive Porous Magnet of a Layered Assembly of Paddlewheel-type Diruthenium Unit and TCNQ 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年 3 月

16 - 19 日 , 慶応大学 , 神奈川

- 2. 高橋 優介・鳴島 佳祐・西尾 正樹・高坂 亘・関根 良博・谷口 耕治・宮坂 等 中性・イオン性転移を示す一次元鎖状錯体 におけるゲスト分子吸脱着による転移制 御
  - 日本化学会第 97 春季年会,2017 年 3 月 16 - 19 日,慶応大学,神奈川
- 3. 高橋 優介・鳴島 佳祐・西尾 正樹・<u>高坂</u> 亘・関根 良博・谷口 耕治・宮坂 等 新規一次元集積錯体におけるゲスト分子 に依存した中性・イオン性転移 錯体化学会第 66 回討論会, 2016 年 9 月 10 - 12 日, 福岡大学, 福岡
- 4. <u>Wataru Kosaka</u>, Jun Zhang, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

Selective guest adsorption and electric/magnetic functionality on redox-active coordination frameworks composed of paddlewheel-type Ruthenium dimer (招待講演)

The 1st Japan-Australia Joint Symposium on Coordination Chemistry (Joint symposium with Post-ICMM Symposium: State of the Art in Bistable Magnetic Molecules), September 8th -10th 2016, Fukuoka, Japan

 Wataru Kosaka, Jun Zhang, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

In situ Magnetic and Dielectic Monitoring of Selective NO adsorption from Gate-Open-Type Chain Bundle to an NO-adducted Isomers

The 15<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM), September 4<sup>th</sup> -8<sup>th</sup>, 2016, Sendai, Japan

6. Changxiao Dou, <u>Wataru Kosaka</u>, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

Desighn of metal-organic franeworks possessing a strong donor characteristic and the control of their physical properties

The 15<sup>th</sup> International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM), September 4<sup>th</sup> -8<sup>th</sup>, 2016, Sendai, Japan

7. Jun Zhang, <u>Wataru Kosaka</u>, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

Electronic State Modulation via Solvation/Desolvation Process in a Layered Ferrimagnet Composed of Paddlewheel [Ru<sub>2</sub>] Units and TCNQ The 15<sup>th</sup> International Conference on

Molecule-Based Magnets (ICMM), September 4<sup>th</sup> -8<sup>th</sup>, 2016, Sendai, Japan

- 8 Yusuke Takahashi, Keisuke Narushima, Masaki Nishio, Yoshihiro Sekine, <u>Wataru Kosaka</u>, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka Neutral-Ionic transition in a 1-D chain complex depending on guest molecules
  - complex depending on guest molecules Rising Star Pre-ICMM, September 3<sup>rd</sup> -4<sup>th</sup>, 2016, Sendai, Japan

9. Jun Zhang, <u>Wataru Kosaka</u>, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

Guest-induced modification of a ferrimagnetic coordination network composed of paddlewheel [Ru2] unit and TCNQ

Rising Star Pre-ICMM, September 3<sup>rd</sup> -4<sup>th</sup>, 2016, Sendai, Japan

10.Jun Zhang, <u>Wataru Kosaka</u>, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, Hitoshi

Miyasaka

A 2D Layered [Ru<sub>2</sub>]<sub>2</sub> TCNQ Magnet with solvent-Induced Tc switching from 9 to 99 K

Summit of Materials Science (SMS 2016), May 18<sup>th</sup> -20<sup>th</sup>, 2016, Sendai, Japan

11. Jun Zhang, <u>Wataru Kosaka</u>, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

Regulation of NO Uptake in Flexible Paddlewheel-Type Ru Dimer Chains with Highly Electron-Donating Dopants 2015 International Chemical Comgress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), December 15<sup>th</sup> -20<sup>th</sup>, 2015, Honolulu, USA

12. <u>Wataru Kosaka,</u> Jun Zhang, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka

Electric responses on gas adsorption processes in a porous paddlewheel-type ruthenium dimer chain

2015 International Chemical Comgress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), December 15<sup>th</sup> -20<sup>th</sup>, 2015, Honolulu, USA

13.ZHANG Jun・<u>高坂 亘</u>・関根 良博・谷口 耕治・宮坂 等

Tuning of the Gate Opening Pressure by Modulating Metal Ions in an Identical Paddlewheel-Type Dimetal Complex Chain

錯体化学会第 64 回討論会, 2015 年 9 月 21 - 23 日, 奈良女子大学, 奈良

14.<u>高坂 亘</u>・ZHANG Jun,・関根 良博・谷 ロ 耕治・宮坂 等

Dielectric responses on gate-opening adsorption behavior in paddlewheel-type Ru dimer chains 錯体化学会第 64 回討論会, 2015 年 9 月 21 - 23 日, 奈良女子大学, 奈良

15. Wataru Kosaka

Selective NO Adsorption in the Electronically Activated Coordination Framework (招待講演)

HeKKSaGOn University consortium 4<sup>th</sup> Gernam-Japanese University Presidents' Conference, September 28<sup>th</sup> -October 1<sup>st</sup>, 2015, Tohoku University, Miyagi.

16.ZHANG Jun・<u>高坂 亘</u>・関根 良博・谷口 耕治・宮坂 等

Electronically-activated

paddlewheel-type Ru dimer chains with a functionalized linker for enhancing NO capture

日本化学会第 95 春季年会, 2014 年 3 月 26 - 29 日, 日本大学, 千葉

17. Wataru Kosaka, Kayo Yamagishi,

Hitoshi Miyasaka

Selective NO Adsorption in Electronically Activated Coordination Frameworks

4<sup>th</sup> International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (MOF2014), September 28<sup>th</sup> -October 1<sup>st</sup>, 2014, Kobe, Japan

18.ZHANG Jun・<u>高坂 亘</u>・関根 良博・谷口 耕治・宮坂 等

Structural and Gas Adsorption Studies for Electronically Activated Porous Compounds Based on Methyl-substituted Benzoate-bridged Paddlewheel Ru dimer

錯体化学会第 64 回討論会, 2014 年 9 月 17 - 19 日, 中央大学, 東京

19.高坂 亘・ZHANG Jun・山岸 佳世・関根 良博・谷口 耕治・宮坂 等 多孔性鎖状錯体における細孔形状・酸化還 元活性の違いによる NO 吸着特性制御 錯体化学会第 64 回討論会,2014 年 9 月 17 - 19 日,中央大学,東京

### [図書](計2件)

- Molecular Magnetic Materials: Concepts and Applications (Barbara Sieklucka and Dawid Pinkowicz Ed.)
   Conductive Molecular Magnets, Yoshihiro Sekine, <u>Wataru Kosaka</u>, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka, Wiley-VCH, 2016, 512 (369-404)
- ナノ空間材料ハンドブック(有賀 克彦監修)

第2章 金属錯体系(MOF 類) 4 節 酸化 還元活性 MOF -選択的ガス吸着と物性制 御- <u>高坂 亘</u>・宮坂 等 エヌ・ティー・ エス 2016,548 (164-175)

### 〔その他〕

ホームページ Publication

http://www.miyasaka-lab.imr.tohoku.ac.j
p/cn3/publication.html

### プレスリリース

多孔性金属錯体におけるガス吸着挙動の電 気的検出に成功

http://www.imr.tohoku.ac.jp/ja/news/res ults/detail---id-524.html

### 6. 研究組織

(1)研究代表者

高坂 亘 (KOSAKA, WATARU) 東北大学・金属材料研究所・助教 研究者番号:70620201