

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05055

研究課題名(和文) ガス吸着・磁気相転移の協奏的応答を実現する多孔性磁石の創成

研究課題名(英文) Creation of Porous Magnet Realizing Concerted Responses between Gas Adsorption and Magnetic Phase Transition

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で目的としていた「多孔性配位高分子磁石化合物群の創製」および「ガス吸脱着による巨大磁化応答の可逆制御」を実現した。本研究を通じ、様々な機構による多孔性層状磁石の吸着・磁気応答性が明らかとなった。最も大きな成果の一つ、「酸素の電子スピン」を用いた磁石のON/OFF制御に加えて、身の回りにありふれたガスの一つである二酸化炭素もまた、磁石のON/OFF制御に使えるという事実は、予測していなかった驚きの結果だと言える。また、雰囲気制御下における単結晶構造解析測定法の確立や、得られた結晶構造を基にした量子化学計算との連携など、今後の相転移現象の研究における有用な技術や知見の蓄積も出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究にて創製に取り組んだ材料「多孔性磁石」は、従来からよく知られた電場・磁場・光・圧力などの物理的な刺激とは異なり、「分子吸脱着」という化学的な刺激により駆動する材料である。従って、化学物質の性質を磁化という物理量に換える、「化学物理変換」を可能にする材料と言い換えることもできる。酸素や二酸化炭素は極めてありふれた分子であるが、本研究の成果は、小分子を受け入れる側の材料のチューニングにより、様々な小分子の出し入れによる物性制御が可能であることを示唆しており、基礎・応用の両面から意義深いと考えられる。今後は「化学物理変換」の考えのもと、多成分認識などへと展開する予定である。

研究成果の概要(英文)：The primal objectives of this study, "creation of a series of compounds of porous coordination polymer magnets" and "reversible control of the long-range magnetic order by gas adsorption/desorption" have been achieved. Through this study, the magnetic response of layered porous magnet upon guest adsorption via various mechanisms were clarified. Especially, ON/OFF-switching of magnet using "electronic spin of oxygen" is one of the great achievements. In addition, the fact that carbon dioxide, one of the most common gases around us, can also be used for ON/OFF-switching of magnet is unexpected and surprising result. Useful techniques and knowledge in future research on phase transition phenomena, such as the method of single crystal structure analysis under controlled atmosphere and the cooperation with quantum chemistry calculation based on the obtained crystal structure etc., were established.

研究分野：固体物性化学

キーワード：多孔性配位高分子 多孔性磁石 吸着誘起物性変換 磁性変換 層状磁性体 分子磁性体 MOF 金属有機複合骨格

## 1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機配位子の複合化による「多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer, PCP)」が、有害物質やガス分子の選択的分離に有用な分子性の多孔性材料として注目を集めている。本材料では、細孔サイズや形状、更には化学的性質を分子レベルで設計可能なため、より戦略的な材料開発を展開できる。一方で近年、ガス吸蔵では無く、電子・磁気材料の観点から「ガスの吸脱着による PCP の物性制御」について論じられるようになってきた。吸着による物性制御は、従来とは異なる機構に基づく新規デバイス創製の重要な基礎であり、イノベーション創出の鍵となる。磁性材料に目を向けると、スピン転移錯体等の常磁性体が広く研究されてきたものの、より実用面では重要だと想定される、磁気秩序を持つ物質 (いわゆる「磁石」) に対しては、散発的な検討が数例行われるに留まっていた。配位高分子における「磁石」の構築には、格子を構成する分子ユニットの電子状態制御 (酸化還元能の制御) が肝要である。すなわち「ガス吸脱着による PCP の磁気物性制御」の研究を進展させるには、1) 酸化還元能の可制御性、2) 多孔性、3) 磁気相転移の存在、の全てを満たす一連の化合物群の創出と、それらを用いた系統的な物性検討が不可欠だと言える。しかしながら適当な材料が見いだされていないために、研究が停滞しているというのが、研究開始当初の状況であった。

我々は近年、水車型 Ru 二核錯体 ( $[Ru_2]$ ) を構築素子とする PCP 材料について精力的に研究を行ってきた。本ユニットは、 $[Ru_2^{III}] \leftrightarrow [Ru_2^{II}]$  間の可逆な Redox を有しており、1) 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精密に制御可能である。2) 有機配位子の形状に応じ、多様な次元性を持つ配位格子が設計可能であり、層状構造の構築により、層間に、ガス吸着に必要な空間を確保可能である。3)  $[Ru_2]$  ユニットが常磁性であり、100 K 付近で磁気相転移を示す配位高分子の合成法が確立されている。つまり、前段落にて挙げた 3 条件を全て満たす構築素子であり、PCP における磁気物性研究における現状の打開が期待できる状況であった。

PCP は有機物との複合体であるため構造の柔軟性を備えており、ガス吸着の際には分子の形状に応答して構造変化を起こし、磁気物性に変化をもたらすという点は容易に想像できる。一方で、本課題で最も学術的に興味深い点は、「常磁性種としての酸素」が持つ、物性制御手法としての可能性である。酸素は最も身近にある分子の一つであり、常磁性としての性質を持つが、我々は、どこまでこの酸素が持つ磁性・スピンを活用し得るのか？吸着酸素分子が配位骨格に及ぼす磁気相互作用は、かなり微弱だと予想される。しかし、例えばトランジスタでは小さなベース電流でエミッタ・コレクタ間の大電流を制御し得るように、磁化を持つ多孔性材料、すなわち多孔性磁石の活用により、酸素が媒介する微弱な磁気相互作用から巨大な磁気応答を引き出す事が実現するのではないだろうか？

## 2. 研究の目的

以上の背景をふまえ、本研究では  $[Ru_2]$  ユニットの構築素子とする多孔性配位高分子磁石の化合物群を創成し、ガス吸脱着による巨大磁化応答の可逆な制御の実現を目的とした。

電場・光・圧力等の外場による相転移の制御は、スイッチング素子開発の基礎という面のみならず、相転移現象の本質をより詳細に捉えるための手法として研究されてきた。一方で、ガス分子は (アルコール蒸気など、他の小分子の化学的外場に比べ) その小サイズ、高拡散性といった特徴に加え、スピンという性質を外場に付与可能という点で独自性・優位性を持っており、出し入れ自在な電子スピン源として相転移研究に新たな切り口を提供する。

## 3. 研究の方法

### (1) ガス吸着能を有する (多孔性) $[Ru_2]$ 配位高分子磁石の構築

我々の研究グループではこれまでに多種多様な  $[Ru_2]$  ユニットの合成法を開拓し、その電子ドナーとしての性質について検討を行ってきた (文献 1, 2)。これらの  $[Ru_2]$  ユニットと電子アクセプターである TCNQ 誘導体を、室温・嫌気下での液相拡散法を用い、配位結合により集積化させ、磁気秩序を示す配位高分子骨格を構築する (文献 3)。結晶構造、磁気特性、ガス吸着能について、単結晶 X 線構造解析、超伝導量子干渉計 (SQUID) による磁気測定、吸着等温線測定により検討し、化合物のスクリーニングを行う。また、より確実にガス吸着能を示す骨格を得るための戦略として我々のグループで報告している、層間への分子挿入による「スタック型ピラードレイヤー構造」(文献 4) 化合物についても検討を行う。

### (2) ガス吸着状態における $[Ru_2]$ 配位高分子磁石の構造、磁性、電子状態の検討

有望な物質から順次、ガス雰囲気下における構造・分光・物性の各測定 (結晶構造解析 (粉末 X 線回折 + Rietveld 解析)、赤外吸収スペクトル、磁気測定) を行う。特に SQUID 磁気測定用気密セルを用い、in situ で各種ガス ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NO$  etc) を導入し、ガス吸着下における配位骨格の磁化の温度・磁場依存性測定を行い、磁気秩序や相転移温度の変化などのガス吸脱着による巨大磁化応答現象を捉えることを主眼に実験を進める。これらの物性測定の結果をガス下での構造・分光測定の結果と併せ、磁化応答の機構を明らかにする。研究期間を通じ、上記の手法に加えて新たにガス雰囲気下での単結晶 X 線回折の測定系を立ち上げる。

#### 4. 研究成果

可逆な酸化還元能を持つ水車型二核錯体 ( $[Ru_2]$ ) を電子ドナー(D)とし、TCNQ を電子アクセプター(A)兼架橋配位子として用いることにより、 $D_2A$  型の組成を持つ二次元層状配位高分子磁石を多数合成し、その磁気特性やガス吸着特性について検討を行った。以下、顕著な特性が見られた化合物についてその概要を示す。

##### (1) 酸素分子の電子スピンを見分ける多孔性磁石 (文献5)

$\{Ru_2(3,5-F_2PhCO_2)_4[TCNQ(OMe)_2]\}$  は、合成直後の結晶溶媒を包含した状態では磁気相転移温度 83 K、脱溶媒後は 76 K のフェリ磁性体であり、既報の化合物同様、溶媒の可逆な吸脱着により磁気相転移温度を変化させる「スポンジ磁石」であった。一方で脱溶媒相は、窒素、二酸化炭素、酸素に対するガス吸着能を示した。各ガス雰囲気下における磁気測定の結果、非磁性のガスである窒素、二酸化炭素吸着状態では、磁気相転移温度はそれぞれ 88 K、92 K へと上昇した一方で、常磁性の酸素ガス雰囲気下では、酸素の圧力に応じてフェリ磁性から反強磁性体への連続的な変化が観測され(図 1a)、100 kPa の酸素雰囲気下では相転移温度 98 K の反強磁性体となった。粉末 X 線回折測定から、 $O_2$  下では低圧相と高圧相の 2 種類の構造が存在することが分かったが、詳細な検討の結果、この構造相転移と、磁気相の変化(フェリ磁性相と反強磁性相)は同期せず、無関係であることが明らかになった。加えて本研究にて構築した、雰囲気制御下での単結晶 X 線回折測定に基づくガス吸着相の構造解析結果より(図 1b)、窒素吸着型と低圧酸素吸着型の構造は同構造であるにもかかわらず、前者はフェリ磁性体、後者は反強磁性体であることが明らかとなった。従って両者の磁気秩序の違いは、酸素の持つ電子スピンの層間の磁気相互作用を媒介しているために生じているものと考えられる。すなわち、本化合物は酸素ガスの電子スピンを感知する全く新しい材料であり、酸素ガスの吸脱着による磁石の ON-OFF 制御を初めて実現した(図 1c)。酸素は極めて身近な気体分子であり、扱いやすい気体分子の中ではほぼ唯一の常磁性体である。本研究は、そのような唯一の性質“酸素の電子スピン”を利用した物性制御が可能であることを証明するものである。身近に存在し、且つ一般的な環境では“気体”である酸素分子の最も基礎的な特性の一つ、“常磁性”を、物質の出し入れにより物性制御に結合させるといふ本研究のコンセプトは、基礎・応用の両面から大変意義深い結果だと考えている。

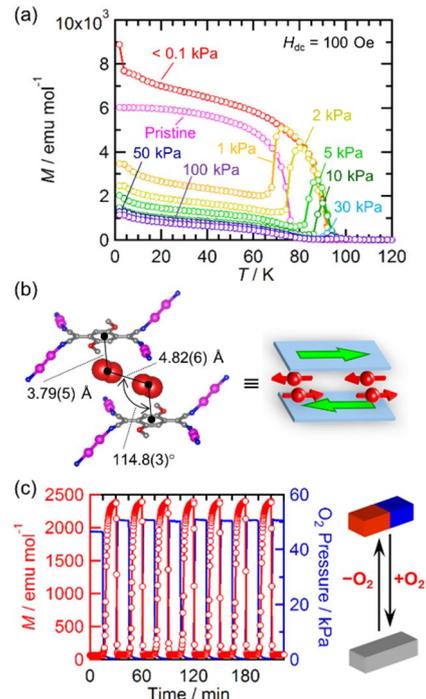


図 1. (a) 酸素雰囲気下における磁化の温度依存性 (100 Oe) (b) 酸素吸着相の結晶構造(吸着酸素にフォーカス)と磁化配列の模式図 (c) 酸素吸着による磁化の ON/OFF (85 K, 100 Oe)。

##### (2) ホスト・ゲスト間水素結合により大きな磁気相転移温度変化を示すスポンジ磁石(文献6)

$\{Ru_2(m-FPhCO_2)_4[TCNQ(OMe)_2]\}$  は、合成直後の結晶溶媒(ジクロロエタン, DCE)を包含した状態では  $[D^+A^2-D^+]$  の組成で表される、二電子移動状態をとっており、磁気秩序を示さないが、真空引きにより脱溶媒を試みると、程なく一電子移動状態  $[D^0A^1-D^+]$  へと不可逆に構造転移し、相転移温度 88 K のフェリ磁性体となる(図 2a, b)。さらに、脱溶媒が完全に進行すると、構造を維持したまま、電荷不均化状態  $[D^{0.5+}A^{1.5-}D^+]$  へと変化し、磁気相転移温度は 30 K へと低下した(図 2a)。以降は溶媒の吸脱着により、磁気相転移温度を 88 K と 30 K の間で可逆にスイッチすることに成功した。過去に報告した同様のスポンジ磁石では、溶媒の吸脱着に伴う構造変化が、系の電子状態変化を誘起する鍵となっていたが、本化合物の場合ホスト骨格の構造変化はほとんどなく、結晶溶媒と配位骨格間の水素結合の有無が鍵となっていることが、量子化学計算の結果から示唆された(図 2c)。本研究は、ホスト・ゲスト間の電子的な相互作用によるホスト骨格の物性制御が可能であることを示したという点で、非常に意義深いものである。

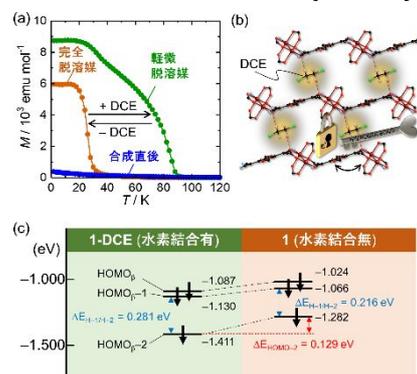


図 2. (a) 磁化の温度依存性 (100 Oe) (b) 結晶構造 (c) 計算により求めた分子軌道エネルギー (HOMO 周辺) 水素結合の有無により安定性が変化する。

### (3) 二酸化炭素の吸脱着により ON-OFF 可能な多孔性磁石 (文献7)

{[Ru<sub>2</sub>(2,4,6-F<sub>3</sub>PhCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[TCNQ(OEt)<sub>2</sub>]} は、合成直後の結晶溶媒を包含した状態(溶媒和相)と、脱溶媒相において、どちらも2つある[Ru<sub>2</sub>]ユニットの一方から TCNQ(OEt)<sub>2</sub> へと電荷移動が起きラジカル状態が生じた1電子移動イオン性状態 [D<sup>0</sup>A<sup>-</sup>D<sup>+</sup>]をとっており、溶媒和相は磁気相転移温度 88 K, 脱溶媒後は 110 K のフェリ磁性体であった(図3)。溶媒和相と脱溶媒和相の間の構造変換は溶媒蒸気の吸着により可逆に進行する。脱溶媒相は、窒素、二酸化炭素、酸素に対する吸着能を示した。窒素吸着下では磁気相転移温度にほとんど変化は見られなかった一方、酸素吸着下では磁気相転移温度が 88 K へと低下した。二酸化炭素に対しては、二段階のゲート型吸着挙動を示した。CO<sub>2</sub> 下での単結晶構造解析結果より、CO<sub>2</sub> の圧力に応じて結晶構造が段階的に変化していることが分かった。低压 CO<sub>2</sub> 吸着相の構造は溶媒和相と類似しており、電子状態も等しく、磁気相転移温度は 88 K であった。一方、高压 CO<sub>2</sub> 吸着相では格子の電子状態が TCNQ ラジカルから[Ru<sub>2</sub>]への電子移動により中性状態[D<sup>0</sup>A<sup>0</sup>D<sup>0</sup>]へと変化し、ラジカルの消失により格子全体の長距離磁気秩序が消失した(図3)。また、伝導性・誘電率なども CO<sub>2</sub> 吸着に誘起される電子状態変化に伴い大幅な変化が見られた。DFT 計算による検討の結果、吸着された CO<sub>2</sub> 分子が、格子中の[Ru<sub>2</sub>]サブユニットと TCNQ サブユニットの電子状態に影響を与え、中性状態を安定化することが示唆された。本成果は、身の回りのありふれたガスの一つであり、しかも非常に活性の低いガス、CO<sub>2</sub> の吸脱着により磁石の ON・OFF 制御・電気物性の変化を実現したものであり、ガス応答性材料として新たな方向性を示す結果だと言える。

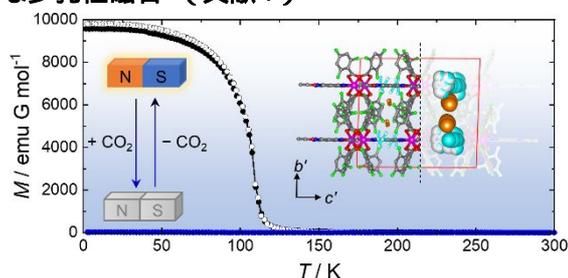


図3. 磁化の温度依存性(黒: He 雰囲気下, 青: CO<sub>2</sub> 雰囲気下, 100 Oe) CO<sub>2</sub> 雰囲気下では磁化が消失する。

### (4) π-スタック型層状磁性体における層間への分子挿入による磁気秩序制御 (文献8)

我々は近年、二次元層状構造を持つ[Ru<sub>2</sub>]-TCNQ 型集積体の層間に、常磁性分子[FeCp\*<sub>2</sub>]<sup>+</sup>を挿入することで、層状磁石の[Ru<sub>2</sub>]-TCNQ 中に鎖状磁石として知られる[FeCp\*<sub>2</sub>]<sup>+</sup>TCNQ<sup>-</sup> (Cp\*: pentamethylcyclopentadiene)が組み込まれたπ-集積型の擬三次元構造の分子磁石を構築し、二次元的な磁気的相互作用を三次元的に拡張する試みを報告している(文献4)。本研究ではこれを発展させ、異なるメタロセン常磁性種(MCp\*<sub>2</sub>: M = Co, Fe, Cr)の挿入が三次元的な磁気相互作用に及ぼす影響について検討を行った。得られた化合物[M(Cp\*<sub>2</sub>)<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[Ru<sub>2</sub>(2,3,5,6-F<sub>4</sub>PhCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>TCNQ<sup>-</sup> は全て[M(Cp\*<sub>2</sub>)<sup>+</sup>]<sub>2</sub>[Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>]<sub>2</sub>TCNQ<sup>-</sup>のアニオン二次元層の層間に挿入された構造をしており、挿入分子の種類に依らず同構造であった(図4a)。アニオン二次元層のスピンの状態は全ての化合物で同じであり([Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>]: S = 1, TCNQ<sup>-</sup>: 1/2), 化合物全体のスピン状態は層間に挿入された[M(Cp\*<sub>2</sub>)<sup>+</sup>]に依存する(M = Co: S = 0, Fe: S = 1/2, Cr: S = 3/2)。磁気測定の結果、挿入分子に応じて磁気秩序に顕著な変化が観測された。M = Co (S = 0)では 75 K において磁化にカスプを伴う反強磁性(AF)相転移が観測され、M = Cr (S = 3/2)では 70 K において磁化の急激な立ち上がりに伴う強磁性(F)相転移が観測された。一方、M = Fe (S = 1/2)では 69 K において磁化にカスプを伴う AF 相転移を起こした後、44 K において F 相へと変化するスピン再配列相転移が観測された(図4b)。

[Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>] (S = 1)と TCNQ<sup>-</sup> (S = 1/2)間には反強磁性的な交換相互作用が働き、[Ru<sub>2</sub><sup>II,II</sup>]<sub>2</sub>TCNQ<sup>-</sup> のアニオン二次元層はフェリ磁性的なスピン配列をとる。従って、化合物全体としての磁気秩序は二次元層の磁化(ML)同士が平行/反平行のいずれになるかで決まる。ここで挿入された[M(Cp\*<sub>2</sub>)<sup>+</sup>]のスピンと ML の間に磁気的相互作用が発生すると、この相互作用は ML を平行に揃えようとする為、本系のように二次元層間の相互作用が反強磁性的な場合、磁気的フラストレーションが発生する可能性がある。実際に本系では、[M(Cp\*<sub>2</sub>)<sup>+</sup>]のスピン値が大きくなるにつれて基底状態が AF 相から F 相へと変わる様子が観測されており、磁気フラストレーションの影響が示唆されている(図4c)。以上のように、磁性を持つ層状構造に常磁性種を挿入することで、分子系において磁気的相互作用同士を競合させたフラストレート状態を誘起し、磁気基底状態を顕著に変化させることに成功した。本研究のような層状磁性体に常磁性種を挿入するというアプローチ方法は、一般に分子間距離が大きく、磁気的相互作用の競合が起

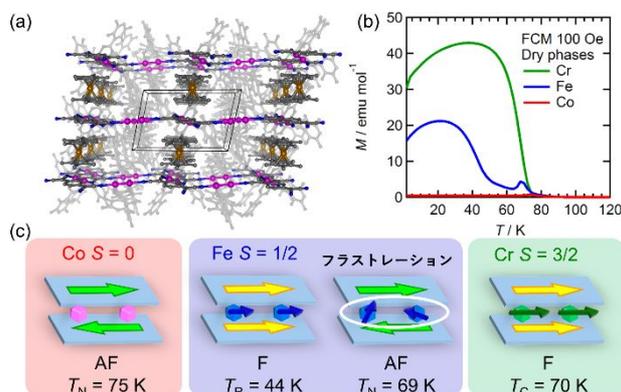


図4. (a) π-スタック型層状磁性体の結晶構造 (b) 磁化の温度依存性 (c) 磁気秩序と層間スピン相互作用の模式図

こりにくい分子磁性体に対し、スピンプラストレーションを導入する新しい指針となることが期待される。加えて、擬三次元構造を持つ本化合物はガス吸蔵能を備えていることが確認されており、新たなガス応答性多孔性磁石としての期待がもたれる。

### (5) 吸着分子種に依存した多重磁性相変換 (文献9)

{[Ru<sub>2</sub>(2,4-F<sub>2</sub>PhCO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[TCNQ(OEt)<sub>2</sub>]}は、脱溶媒状態では2つある[Ru<sub>2</sub>]ドナーから TCNQ(OEt)<sub>2</sub> へと電子移動が起き、TCNQ(OEt)<sub>2</sub><sup>2-</sup>ジアニオンを持つ二電子移動状態状態[D<sup>+</sup>A<sup>2-</sup>D<sup>+</sup>]だが、ベンゼンや、*p*-キシレン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、二硫化炭素など様々な溶媒蒸気を吸着させることで、ジアニオンから[Ru<sub>2</sub>]<sup>+</sup>への電荷移動が誘起され、TCNQ(OEt)<sub>2</sub><sup>-</sup>ラジカルを持つ一電子移動状態[D<sup>0</sup>A<sup>-</sup>D<sup>+</sup>]へと変化する柔軟な電子状態を持つ化合物である。脱溶媒相は、反磁性 TCNQ(OEt)<sub>2</sub><sup>2-</sup>ジアニオンの存在により磁気相転移を示さないが、溶媒を吸着させた化合物はいずれも磁気相転移を示し、その多くは磁気相転移温度が70-92 Kのフェリ磁性体へと変わる(図5)。その一方で、二硫化炭素を吸着させた場合では、磁気相転移温度78 Kの反強磁性体となった(図5)。本結果は小分子の吸着により、磁石でない化合物を磁石へと変換した初めての例であり、多孔性磁石と分子吸着による物性変換の自在性を強く裏付けるものである。さらには吸着させる化学種の種類に応じて、異なる磁気相転移温度、磁気秩序を持つ磁石へと変換した初めての例である。本結果は、化学物質の持つ多様性が直接その物理特性に反映される、すなわち「物質による物性制御」を実現したという点で、基礎・応用の両面から大変意義深い結果だと考えている。

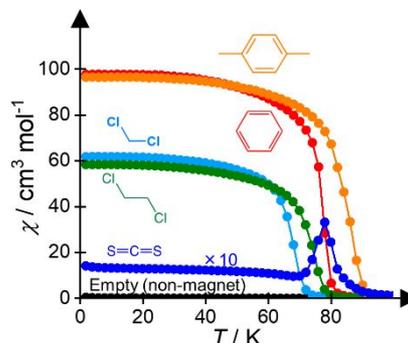


図5. 小分子の吸着下における磁化率の温度依存性(100 Oe)。小分子吸着前(黒)は磁化率がほぼゼロであり磁石としての性質を持たないが溶媒蒸気を吸着すると磁石になる。CS<sub>2</sub>を吸着した場合のみ、反強磁性相に変化する。

### (6) まとめと今後の展望

本研究にて目的としていた、「多孔性配位高分子磁石の化合物群の創製」、および「ガス吸脱着による巨大磁化応答の可逆な制御の実現」は、物質・現象の両側面において、当初期待していた以上の形で達成することができた。「常磁性種としての酸素」が持つ、物性制御手法としての可能性を実証できたのみならず、身の回りにありふれたガスの一つである二酸化炭素もまた、磁石のON/OFF制御に使えるという知見は、予測していなかった驚きの結果だと言える。本研究全体を通じ、様々な機構(酸素のスピンによる磁気相互作用の媒介、二酸化炭素と骨格の相互作用による骨格への電子的摂動、ホスト・ゲスト間水素結合など)による多孔性層状磁石の吸着・磁気応答性が明らかになり、これらの機構は、分子吸着を通じた1) 二次元層間磁気相互作用の変換、2) 二次元層内電子状態の変換、の2つに大別することができる事が分かってきた。また、雰囲気制御下におけるガス吸着相の単結晶構造解析測定法の確立や、ガス吸着相の結晶構造を基にした量子化学計算との連携など、今後の相転移現象の研究における有用な技術や知見を蓄積する事も出来たと考えている。今後は、複数の吸着物質(混合ガス等)や第3の外場(例えば光照射など)を駆使するとともに、これらの化合物群を、その物質吸着に対する物性の応答性まで含め予測・設計出来るよう追究していきたい。

#### <引用文献>

- [1] W. Kosaka, M. Itoh, H. Miyasaka, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8156–8168. [2] Y. Sekine, W. Kosaka, H. Kano, C. Dou, T. Yokoyama, H. Miyasaka, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 7427–7434. [3] W. Kosaka, T. Morita, T. Yokoyama, J. Zhang, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1518–1527. [4] H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 569–573. [5] W. Kosaka, Z. Liu, J. Zhang, Y. Sato, A. Hori, R. Matsuda, S. Kitagawa, H. Miyasaka, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 5420 (1–9). [6] J. Zhang, W. Kosaka, Y. Kitagawa, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7351–7356. [7] J. Zhang, W. Kosaka, Y. Kitagawa, H. Miyasaka, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 191–199. [8] H. Fukunaga, W. Kosaka, H. Nemoto, K. Taniguchi, S. Kawaguchi, K. Sugimoto, H. Miyasaka, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 16755–16766. [9] J. Zhang, W. Kosaka, H. Sato, H. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7021–7031.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計17件（うち査読付論文 17件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Zhang Jun, Kosaka Wataru, Kitagawa Yasutaka, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 A metal-organic framework that exhibits CO <sub>2</sub> -induced transitions between paramagnetism and ferrimagnetism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Chemistry	6. 最初と最後の頁 191 ~ 199
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41557-020-00577-y	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 Fukunaga Hiroki, Kosaka Wataru, Nemoto Honoka, Taniguchi Kouji, Kawaguchi Shogo, Sugimoto Kunihisa, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 26
2. 論文標題 Magnetic Correlation Engineering in Spin Sandwiched Layered Magnetic Frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 16755 ~ 16766
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202002588	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 Kamakura Yoshinobu, Hikawa Arata, Yoshikawa Hirofumi, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi, Tanaka Daisuke	4. 巻 56
2. 論文標題 Coordination distortion induced water adsorption in hydrophobic flexible metal-organic frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9106 ~ 9109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03772A	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 Sekine Yoshihiro, Nishio Masaki, Shimada Tomoka, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Ionicity Diagrams for Electron-Donor and -Acceptor Metal-Organic Frameworks: DA Chains and D2A Layers Obtained from Paddlewheel-Type Diruthenium(II,II) Complexes and Polycyano-Organic Acceptors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 3046 ~ 3056
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03335	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 Zhang Jun, Kosaka Wataru, Sato Hiroyasu, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 143
2. 論文標題 Magnet Creation by Guest Insertion into a Paramagnetic Charge-Flexible Layered Metal?Organic Framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7021 ~ 7031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c01537	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 Yoshino Haruka, Tomokage Narumi, Mishima Akio, Le Ouay Benjamin, Ohtani Ryo, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi, Ohba Masaaki	4. 巻 57
2. 論文標題 Guest-selective and reversible magnetic phase switching in a pseudo-pillared-layer porous magnet	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 5211 ~ 5214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC01526E	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 Zhang Jun, Kosaka Wataru, Kitagawa Yasutaka, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Host-Guest Hydrogen Bonding Varies the Charge State Behavior of Magnetic Sponges	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 7351 ~ 7356
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201902301	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 Kagesawa Koichi, Ichikawa Yuki, Iguchi Hiroaki, Breedlove Brian K., Li Zhaoyang, Yamashita Masahiro, Okazawa Atsushi, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 48
2. 論文標題 Water-vapor Sensitive Spin-state Switching in an Iron(III) Complex with Nucleobase Pendants Making Flexible Hydrogen-bonded Networks	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1221 ~ 1224
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190532	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 該当する

1. 著者名 Zhang Jun, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 48
2. 論文標題 Control of Gas Sorption Gate-opening in Solid Solutions of One-dimensional Coordination Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1308 ~ 1311
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.190557	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 Kusaka Shinpei, Nakajima Yasuaki, Hori Akihiro, Yonezu Akira, Kikushima Kenta, Kosaka Wataru, Ma Yunsheng, Matsuda Ryotaro	4. 巻 225
2. 論文標題 Molecular motion in the nanospace of MOFs upon gas adsorption investigated by in situ Raman spectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 70 ~ 83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0FD00002G	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 Chen Jian, Sekine Yoshihiro, Okazawa Atsushi, Sato Hiroyasu, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Chameleonic layered metal-organic frameworks with variable charge-ordered states triggered by temperature and guest molecules	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3610 ~ 3618
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0sc00684j	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 Nakaya Manabu, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi, Komatsumaru Yuki, Kawaguchi Shogo, Sugimoto Kunihisa, Zhang Yingjie, Nakamura Masaaki, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 59
2. 論文標題 CO <sub>2</sub> Induced Spin State Switching at Room Temperature in a Monomeric Cobalt(II) Complex with the Porous Nature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 10658 ~ 10665
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202003811	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 Zhang Jun, Kosaka Wataru, Sugimoto Kunihisa, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 140
2. 論文標題 Magnetic Sponge Behavior via Electronic State Modulations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 5644 ~ 5652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.8b02428	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 Kosaka Wataru, Liu Zhaoyuan, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 47
2. 論文標題 Layered ferrimagnets constructed from charge-transferred paddlewheel [Ru <sub>2</sub> ] units and TCNQ derivatives: the importance of interlayer translational distance in determining magnetic ground state	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 11760 ~ 11768
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01566J	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 Kosaka Wataru, Liu Zhaoyuan, Zhang Jun, Sato Yohei, Hori Akihiro, Matsuda Ryotaro, Kitagawa Susumu, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Gas-responsive porous magnet distinguishes the electron spin of molecular oxygen	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-018-07889-1	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 Huang Po-Jung, Natori Yoshiki, Kitagawa Yasutaka, Sekine Yoshihiro, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 48
2. 論文標題 Strong electronic influence of equatorial ligands on frontier orbitals in paddlewheel dichromium(ii,ii) complexes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 908 ~ 914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT04347G	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 Zhang Jun, Kosaka Wataru, Kitagawa Susumu, Takata Masaki, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 25
2. 論文標題 In Situ Tracking of Dynamic NO Capture through a Crystal-to-Crystal Transformation from a Gate-Open-Type Chain Porous Coordination Polymer to a NO-Adducted Discrete Isomer	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 3020 ~ 3031
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805833	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52件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 13件)

1. 発表者名 根本ほのか・高坂 亘・宮坂 等
2. 発表標題 スピンサンドウィッチ型層状磁性体のCO <sub>2</sub> 吸着による磁気変化
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡辺 祐大・高坂 亘・宮坂 等
2. 発表標題 安息香酸架橋Ru <sub>2</sub> 核(II, II)錯体の水酸基置換による電子状態変化
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会(オンライン)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 W. Kosaka, H. Nemoto, H. Miyasaka
2. 発表標題 Control of the Long-Range Magnetic Ordering via Gas Adsorption in a pi-stacked Pillered Layer Framework
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 J. Zhang, W. Kosaka, H. Sato, H. Miyasaka
2. 発表標題 Temperature- and Guest-Driven Electronic State Modulation in Molecular Magnets
3. 学会等名 The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism online (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 江口 尚輝 ・高坂 亘 ・谷口 耕治 ・関根 良博 ・宮坂 等
2. 発表標題 電気的中性型テトラオキソレン架橋鉄八ニカム層状集積体の 合理的設計と電子状態制御
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshie Hiwatashi, Wataru Kosaka, Jun Zhang, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Magnetic phase switch accompanied with the suppression of structural disorder by Gas-adsorption in a layered assembly of paddlewheel [Ru <sub>2</sub> ] units and TCNQ
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会(オンライン)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wataru Kosaka, Jun Zhang, and Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Gas-Responsive Porous Magnet Distinguishes the Electron Spin of Molecular Oxygen
3. 学会等名 Japan Adsorption 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jun Zhang, Wataru Kosaka, Hiroyasu Sato, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Solvent-Induced Multiple Magnetic Phase Switches in Porous Layered Magnets
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yinan Du, Yusuke Takahashi, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Doping Effect of redox-inert metal units in a one-dimensional donor-acceptor chain complex exhibiting one-step neutral-ionic phase transition
3. 学会等名 錯体化学会 第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高坂 亘
2. 発表標題 酸素分子の電子スピンを見分ける多孔性配位高分子磁石
3. 学会等名 日本結晶学会令和元年(2019年) 度年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Nemoto, H. Fukunaga, J. S. Mortensen, W. Kosaka, H. Miyasaka
2. 発表標題 Stepwise formation of magnetic order in a $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Stacked Pillared Layer Framework
3. 学会等名 第3回材料科学スピントロニクス拠点国際シンポジウム (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Wataru Kosaka, Du Yinan, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Flexible tuning of the electronic state by chemical doping in a one- dimensional chain frameworks showing neutral-ionic phase transition
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Sekine, J. Chen, W. Kosaka, H. Miyasaka
2. 発表標題 Multi-responsive charge state switching in tetraoxolene-bridged Fe two-dimensional honeycomb layered frameworks
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Wataru Kosaka, Zhaoyuan Liu, Jun Zhang, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Gas-responsive Porous Magnet of a Layered Assembly of Paddlewheel-type Diruthenium Unit and TCNQ
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Zhang, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Reversible Control of Intrinsic Spins by Guest Molecules in a Layered Ferrimagnetic Metal-Organic Framework
3. 学会等名 Intermag 2018 conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Zhang, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 CO <sub>2</sub> Adsorption-Induced Magnetic Phase Switch in a Layered Ferrimagnet Composed of Paddlewheel-Type [Ru <sub>2</sub> ] Units and TCNQ
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Po-Jung Huang, Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Unprecedented chain compound composed of a dichromium unit and a DCNQI derivative
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 永野 晃平, 福永 大樹, 高坂 亘, 宮坂 等
2. 発表標題 -スタック型ピラードレイヤー構造を有する三次元磁性体のガス吸着挙動
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Taniguchi, K. Narushima, H. Sagayama, W. Kosaka, N. Shito, H. Miyasaka
2. 発表標題 Electrochemical Magnetic Phase Switching in Donor/-Acceptor Metal-Organic Frameworks by a Li-Ion Battery System
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jun Zhang, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Magnetic phase control in a donor/acceptor metal-Organic framework by cooperative CO <sub>2</sub> adsorption
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Po-Jung Huang, Yoshiki Natori, Yasutaka Kitagawa, Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Experimental and Theoretical Studies on Frontier Orbitals of Carboxylate-bridged dichromium(II,II) complexes
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kohei Nagano, Hiroki Fukunaga, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Gas Adsorption Properties Quasi-3D Molecule-Based Magnets with $\pi$ -Stacked Pillared Layer Framework
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷口耕治、福永大樹、登内政徳、高坂亘、宮坂等
2. 発表標題 TTF-TCNQユニットを組み込んだ有機金属構造体におけるスピン二量体の電気化学的フィリング制御を介した可逆的磁性相スイッチング
3. 学会等名 日本物理学会 2018年秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Wataru Kosaka, Kohei Nagano, Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Control of Long-Range Magnetic Ordering via Gas Adsorption in a p-stacked Pillared Layer Framework
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 執筆者:87名	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 639
3. 書名 PCP/MOFおよび各種多孔質材料の作り方, 使い方, 評価解析	

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 多孔性配位高分子、吸着剤、ガス貯蔵装置およびガス吸着方法高分子金属錯体（テレフタル酸のヒドロキシ誘導体）	発明者 宮坂等、高坂巨、野村幸生、坂田直弥、齊藤弘樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-066675	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 多孔性配位高分子、吸着剤、ガス貯蔵装置およびガス吸着方法高分子金属錯体（テレフタル酸のオキソリチウム誘導体）	発明者 宮坂等、高坂巨、野村幸生、坂田直弥、齊藤弘樹	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-066673	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

<p>分子の吸着で磁石を創るー吸着分子に依存した磁気相変換の実現ー  <a href="https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2021/04/post-62.html">https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2021/04/post-62.html</a>            二酸化炭素の吸脱着による磁石のON-OFF制御に成功ー”二酸化炭素磁気センサー”への道筋  <a href="http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/12/press20201201-01-mof.html">http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/12/press20201201-01-mof.html</a>            二酸化炭素を吸着してスピン状態を変える金属錯体の合成に成功  <a href="https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/04/press20200416-02-CO2.html">https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/04/press20200416-02-CO2.html</a>            大きな磁気相転移温度変化を示す”スポンジ磁石”ー小分子の出し入れで磁石の磁気特性を変えるー  <a href="http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2018/05/press20180522-03-suponji.html">http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2018/05/press20180522-03-suponji.html</a>            酸素分子の電子スピンを見分ける多孔性磁石 酸素ガスの吸脱着による磁石のON-OFF制御に成功  <a href="http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2019/01/press20190116-01-NatComm.html">http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2019/01/press20190116-01-NatComm.html</a>            Miyasaka Laboratory  <a href="http://www.miyasaka-lab.imr.tohoku.ac.jp/index.html">http://www.miyasaka-lab.imr.tohoku.ac.jp/index.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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------