

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19050

研究課題名(和文)磁氣的に分子吸蔵を差別化する多孔性磁石の創製

研究課題名(英文)Development of porous magnets magnetically distinguish molecular sorption

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) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：同様なサイズと沸点を持つ窒素分子(N₂)と酸素分子(O₂)を分けることは非常に難しいが、i) N₂とO₂の最も顕著な性質の違いである磁氣的性質(N₂は反磁性、O₂は常磁性)を使って分子吸着状態を認識する、またii) この磁氣的性質自体が吸着現象を差別化する分子吸着材料を開発する、ことを目的とした。その結果、酸素の電子スピンを認識して磁氣相をフェリ磁性相から反強磁性相に変換する層状フェリ磁性体や酸素、窒素、二酸化炭素の吸着でそれぞれの磁氣相を特徴的に変換する層状反強磁性体を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、分子吸着の選択的制御を目的にした多孔性分子格子の設計が世界的に注目されている。分子レベルのボトムアップ法による分子設計であるため、吸着物質に指向したオーダーメイド的な格子設計が可能であり、様々な吸着材料の開発が行われている。一方で、ホスト-ゲスト相互作用を合理的に取り入れた格子設計や吸着情報を物理的な信号として捉えることを可能にする格子など、ボトムアップ設計に基づく新しい機能的分子格子の報告例は世界的にも非常に少ない。本研究は、吸着を磁氣的に認識する新しい多孔性分子磁石に関する研究であり、本研究領域における最先端研究に位置し、多孔性分子材料の新しい方向性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：It is very difficult to separate each other two kinds of molecules with their similar sizes and boiling points such as nitrogen (N₂) and oxygen (O₂) molecules even in a common way. In this project, we aimed two research directions of i) distinguishing these molecules using their magnetic characteristics, e.g., diamagnetic for N₂ and paramagnetic for O₂, and ii) developing porous magnetic materials that discriminate adsorption properties of these guest molecules. In conclusion, we found two types of new porous magnets: a layered ferrimagnet magnetically distinguishes O₂ molecules and a layered antiferromagnet changes its magnetic properties depending on guest molecules of O₂, N₂, and CO₂.

研究分野：化学

キーワード：多孔性磁石 ガス吸着現象 磁氣変換 分子ふるい 磁氣誘導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の“金属-有機骨格体 (Metal-Organic Framework; MOF) の化学”の発展は目覚ましく、世界的に著名な雑誌のほとんどのほぼ毎号に関係論文が掲載されるくらいである。しかし、それらの研究の多くは、“穴ありき”の化学であり、空孔利用に主な焦点が当てられている。一方で、ガス吸着などの物質移動を伴う相変換は、ホスト-ゲスト間の化学的相互作用の制御も期待でき、格子の物性興味の見点から眺めた場合、極めて興味深い“化学的摂動”として捉えることができる。これが、本研究の発想の原点である。本研究者は、これまで主に金属錯体を基軸とした低次元系の物性制御、特に磁気制御に関する研究を行ってきた。物性制御の手段として、(1)物理的外場、(2)化学的物質輸送、の2つに焦点を当てて行ってきたが、(2)の化学的物質輸送は、多くの場合構造変化を伴うため、その物性変換起源は“構造転移誘起”に特化されてきた。残念ながら、“構造転移”は非常にわかりやすい劇的な変化をもたらすが、変化の起源は明確であり、あまり面白くない。そのため、我々は真の“化学的摂動”として捉える“物質輸送”の探求のため、“多孔性低次元磁石における常磁性分子誘起のスルースペース磁気変換”を見出すべく研究を行ってきた。実は、常磁性分子が吸着して磁気変化を起こしても、その変化が“スピンの相互作用が起源である”ことを証明することは極めて難しい。言い換えれば、構造変位起源を完全に否定しなければならないという難しさがある。幸運なことに、これまで研究してきた本研究者の分子磁性化合物は、磁気相転移 T_C/T_N が 100 K 近くに達するため、酸素や窒素のようなガス分子をそのまま“ガス状態”として磁石に挿入することが可能である。このような材料としての基本的な条件が整ったことから、多孔性材料としての調査を行い、世界初のスルースペースで酸素のスピンを介した磁気秩序を見出すに至った。この現象は、層上の巨大磁気モーメントが酸素のスピンを磁気的に感じていることを意味しており、この発見を基に、「磁気空間に位置する分子をナノレベルで調べる」という次の段階への発想に至った。

2. 研究の目的

多孔性材料における物質の吸脱着を制御するには、大別して、(1)温度、圧力、光などの外部刺激により構造的な変位を生むことでゲストまたは格子を任意に活性化する方法(物理的外場を使用する方法)、(2)ホスト-ゲスト相互作用などの化学的相互作用を使う方法(化学的物質輸送を使用する方法)が考えられる。では、スルースペースで作用する“磁場”で物質の吸脱着を制御することは可能であろうか? 例えば、同様なサイズと沸点を持つ窒素分子(N_2)と酸素分子(O_2)を分けることは非常に難しく、現在巨大なクライオシステムで僅かな沸点と速度論的な違いによって分けている。しかし、そもそも、 N_2 と O_2 の最も顕著な性質の違いは、“ N_2 は反磁性、 O_2 は常磁性”の磁気的性質であり、このような正反対の性質を利用できれば、現在のような膨大なエネルギーを使う選別システムを変革できるかもしれないし、“スルースペースな磁場でガスを選別する”という全く新しい概念による革新的材料が創製できるかもしれない。本研究の目的は、「反磁性物質と常磁性物質を差別化する多孔性材料の創製」である。

このようなゲスト分子の磁気的性質を区別して吸蔵する多孔性材料を創るには、

ゲスト分子の磁性を感知する多孔性材料

反磁性物質と常磁性物質の吸蔵を差別化する多孔性材料を必要とする。材料という面からは、最終的に だけでは不十分で、 の“吸蔵”を磁気的に差別化のところまで到達する必要がある。ところが、 の“磁気的性質を区別する多孔性材料”ですら現在までに報告例はなかった。しかし、本申請者のグループは、これまでの層状磁性体の研究を発展させることにより、最近、反磁性 N_2 を吸着するとフェリ磁性体の相転移温度 (T_C) が 15 K 程度上昇し、常磁性 O_2 の吸着でフェリ磁性体が反強磁性体に相変換する材料を見出した(図1)。詳細な調査の結果、構造変位による磁性相変換ではなく、層間に吸着した酸素分子のスピンを介した磁気相変換であることが明らかになった。これは、スルースペースで酸素分子の固有スピンを介して磁気秩序を起こす磁性体の世界で最初の例であり、上記の の課題の材料に相当する。

このように、ナノレベルで個々のゲスト分子の磁気スピンを感知する多孔性低次元磁性体は、全く正反対な視点から考えると、ナノスケールの磁石(磁場)中に反磁性物質や常磁性物質を挿入していることになる。即ち、細孔内部(層間)の局所磁場 H の磁場勾配 dH/dz に対する挿入分子の磁化 M を考えれば、

$$F_z = M \frac{dH}{dz}$$

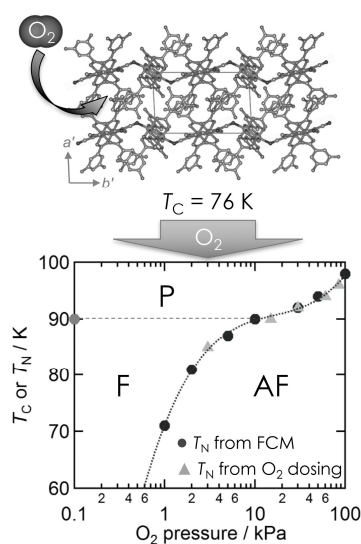


図1. 酸素分子のスピンを介して反強磁性体に相転移する多孔性フェリ磁性体。(上図)層構造。(下図)温度-酸素分圧の磁気相図(P:常磁性相、F:強磁性相、AF:反強磁性相)。

のように、挿入分子に係る力 F_z が存在することになる（図2）。このことは、常磁性酸素が細孔内に存在した状態で外部層格子が強磁性的に磁気転移した場合、細孔内により吸引され、逆に反磁性物質である窒素分子や二酸化炭素のような分子が存在した場合、細孔から排斥される方向に力が働く・・・と予想できる。この原理を利用できれば、この課題の“吸蔵に対して磁氣的に差別化する材料”が創造できると考えられる（図3）。

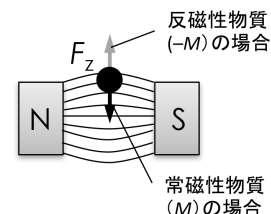


図2. 磁場中の物質引力・斥力模式図。

3. 研究の方法

本研究者らのグループは、水車型ルテニウム二核(II, II)錯体を電子ドナー (D) に用い、TCNQ のような有機電子アクセプター (A) を集積させた D₂A 型の MOF を開発し (D/A-MOF と呼ぶ) 選択的に二次元層状磁性体を構築する方法論を確立してきた^{2,3}。それらの幾つかは、層間の結晶溶媒を除いても結晶構造を維持したままの多孔性 D/A-MOF である。本研究で利用する化合物群は、多孔性磁性体であり、層内の一電子移動を伴う“イオン性状態(フェリ磁性体)”の D/A-MOF を開発して用いる。これらの層内電子移動の制御に関しては、これまでの知見により、D/A をそれらの HOMO/LUMO エネルギーレベルに照らし合わせて選択することで一義的に設計できる^{2,3}。ここで、多孔性強磁性体(正しくは、層間強磁性のフェリ磁性体)もしくは多孔性反強磁性体(層間反強磁性)が合成されるが、本研究では特に、後者の多孔性反強磁性体に着目する。本物質系は、比較的高い磁気相転移温度 ($T_C/T_N \sim 100$ K) を有しており、この高い相転移温度は、O₂ や N₂ の飽和蒸気圧曲線よりも高い温度にある。また、本物質系は、強い磁気異方性の影響で、反強磁性体を低温強磁場で一度磁化反転させることで、強磁性体に転移させることができ、その残留磁化消失温度も元の T_N 付近である。このような磁性体を磁場誘起強磁性体と呼ぶ。即ち、本研究で用いる化合物は、同一温度、同構造中で強磁性体と反強磁性体の両者を作ることができる物質である。これにより、反強磁性体であるときの吸着状態と強磁性体であるときの吸着状態を同一温度で比較でき、その時の吸着挙動と磁化変化を詳細に調査することにより、ナノレベルの層間磁場における常磁性もしくは反磁性ゲスト物質の貯蔵内部磁場効果を調べることができると考えられる(図3)。

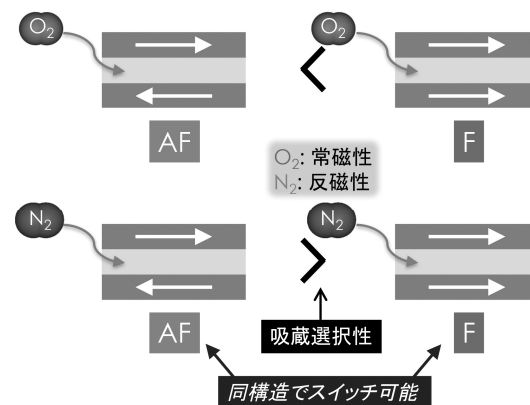


図3. 本研究のイメージ図. 同構造で反強磁性相と強磁性相を変換できる多孔性層状磁石において、同一温度での酸素・窒素の吸蔵現象、磁気秩序の変位を調べる。

実験は全て磁場下 *in situ* 測定出行い、米国カンタムデザイン社製 MPMS、PPMS 中で *in situ* ガス吸着測定、磁気測定、誘電応答測定などを行う。本装置に関しては、既に東北大学金属材料研究所の当該研究室にあり、*in situ* 測定セルの新規設計とシステムアレンジのみで使用可能である。ガス下構造解析に関しては、当研究室でも可能であるが、粉末 X 線回折を利用したリートベルト解析には、Spring-8 放射光施設(杉本邦久博士)に協力を得る。

4. 研究成果

(1) 酸素、窒素、二酸化炭素のような一般的なガス分子を吸着する多孔性磁石の合成・サーチ

これまでに本研究者が研究してきた水車型ルテニウム二核錯体と TCNQ 誘導体からなる電荷移動集積体のうち、2つのタイプの集積体に着目して“一般的なガス分子を吸着する多孔性磁石”の設計と合成を行った。1つは、電子ドナー (D) である水車型ルテニウム二核(II, II)錯体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}(\text{RCO}_2)_4]$) と有機電子アクセプター (A) である中性 TCNQ 誘導体からなる D₂A 型の層状 MOF のうち、磁石になり得る一電子移動型 D₂A (二次元層状磁性体) 他方は、 π -stacked Pillared Layer Framework (π -PLF) 構造を持つ水車型ルテニウム二核(II, III)錯体 ($[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}(\text{RCO}_2)_4]^+$) と TCNQ⁻ と金属デカメチルフェロセニウム錯体 ($[\text{MCp}^*_2]^+$; Z⁺) からなる ZD₂A 型磁石である⁴。一電子移動型 D₂A 層状磁石については、用いる D の HOMO と A の LUMO のエネルギー差から予想して合理的かつ一義的に設計し、それらの溶媒と化合物から脱溶媒することにより、結晶構造が安定な脱溶媒型層状磁石を合成した。そのうちのひとつで、酸素分子を2分子のみ吸着し、その酸素二量体の電子スピンを介して反強磁性相に転移する層状磁石を見出した(下記(2)に詳述)。一方、候補となる ZD₂A 型の磁石のうち、 $[\text{FeCp}^*_2]^+$ を持つ溶媒和した化合物の一つを報告しており⁴、その合成手順に $[\text{MCp}^*_2]^+$ (M = Co, Cr) を合成し、全ての化合物について脱溶媒化合物を調整した(下記(3)に詳述)。

(2) 酸素の電子スピンを感知する多孔性フェリ磁性体

本研究者らのグループは、酸素、窒素、二酸化炭素を吸着する層状フェリ磁性体 $[\{\text{Ru}_2(3,5\text{-F}_2\text{PhCO}_2)_4\}_2\text{TCNQ}(\text{MeO})_2]$ を報告したが¹、本磁性体の興味ある点は、酸素を吸着するとフェリ磁

性体が反強磁性体に相変換することである。低次元系の層状磁性体であり、層間に酸素分子が段階的に挿入され（最終的に 8 分子程度）それに伴って構造転移を起こし、低酸素分圧領域の相（O₂-I 相）と高酸素分圧領域の相（O₂-II 相）の 2 つの相が現れる。しかし、これらの構造相転移に関係なく、O₂-I 相でフェリ磁性相と反強磁性相が現れる。これは、常磁性の酸素分子が 2 分子あたかも二量体を形成するように層間の TCNQ(MeO)₂^{•-} の間に挿入され、TCNQ(MeO)₂^{•-} ··· O₂ ··· O₂ ··· TCNQ(MeO)₂^{•-} の磁気的な経路を介して反強磁性相転移を起こしたことによる。この結果を検証するため、大阪大学大学院基礎工学研究科の北河康隆博士と共同研究を行い、酸素導入構造を基にした DFT 計算を行った。その結果、TCNQ(MeO)₂^{•-} ··· O₂ 間に強磁性的相互作用、O₂ ··· O₂ 間に反強磁性的相互作用ははたらき、結果として層間 (TCNQ(MeO)₂^{•-} 間) が反強磁性的に磁気秩序を起こすことが証明された。このように、吸着された酸素分子の電子スピンを介した磁気的相互作用によりバルク磁気相が変換する初めての例が示された。本結果は、東北大学からプレスリリースされ、日本経済新聞 web 版に掲載された。

このような酸素分子のスピンを感知する低次元系多孔性磁性体について、2 例目となる化合物を見出すに至った。上記の同様な化合物であるが、酸素分子は最終的に 2 分子のみ吸着され、その 2 分子は TCNQ^{•-} 間に挿入されることが明らかとなった。同構造で 2 分子の CO₂ が挿入されたフェリ磁性体も見出され、明らかに O₂ スピンを介した反強磁性体転移である。しかし一方で、DFT 計算による磁気的相互作用評価では、TCNQ(MeO)₂^{•-} ··· O₂ と O₂ ··· O₂ 間の両者とも反強磁性的相互作用であることが明らかとなった（最終的には同様に反強磁性相転移を起こす）。これら 2 例による結果は、本層状磁性体の層間相互作用が酸素分子のような常磁性種に極めて敏感であることを明示した。

(3) 酸素、窒素、二酸化炭素を吸着する多孔性反強磁性体

本研究者の研究する水車型ルテニウム二核錯体と TCNQ 誘導体からなる層状反強磁性体 (層間反強磁性的相互作用) の多くが、磁場印可により反強磁性相からフェリ磁性相にスピン反転を起こすと、そのまま T_N 付近までフェリ磁性体として磁気固定できることが明らかとなっている (磁場誘起フェリ磁性体)。即ち、磁場を印加することで T_N 以下で層間反強磁性スピン秩序と層間強磁性スピン秩序を同構造で作り替えることができる (図 3 参照)。そのため、T_N 以下の温度で酸素や窒素を吸着する層状反強磁性体の開発が求められる。そこで、以前報告した π-PLF 構造を有する [FeCp₂][{Ru^{II}(2,3,5,6-F₄CO₂)₄}₂(TCNQ)]·2DCE に着目し⁴、同様な合成法により、同構造の [MCp₂][{Ru^{II}(2,3,5,6-F₄CO₂)₄}₂(TCNQ)]·2DCE (M = Co, Cr) を合成した。また、これら 3 種の化合物の脱溶媒化合物をそれぞれ合成し、[CoCp₂][{Ru^{II}(2,3,5,6-F₄CO₂)₄}₂(TCNQ)] が T_N = 78 K で反強磁性体転移を起こすことを明らかにした。対応する Fe 錯体、Cr 錯体は、それぞれの層間金属イオンのスピンの影響を受けたフェリ磁性体になることが明らかとなった。これらのガス吸着測定を行ったところ、酸素、窒素、二酸化炭素を吸着し、磁性を変化させることが明らかとなった。ただ、残念ながら、Co 錯体の T_N = 78 K は T_N < 90 K であり、酸素に対する磁場効果を検証するには相転移温度が低すぎることが判明した。しかし、他の化合物で現在 3 種の T_N > 90 K である反強磁性体候補を得ることに成功した。

1 W. Kosaka, Z. Liu, J. Zhang, Y. Sato, A. Hori, R. Matsuda, S. Kitagawa, H. Miyasaka, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, 5420(1–9).

2 H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 248–257.

3 World Scientific Reference on Spin in Organics: Volume 4 -Spin in Organics, Materials and Energy Vol. 10, Editors: Z. V. Vardeny M. Wohlgenannt; Volume Editor: J. S. Miller, Chapter 4: Hybrid Materials Composed of Organic Radicals and Ru Dimers, Hitoshi Miyasaka, **2018**, p169–205. World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd.

4 H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 569–573.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Huang Po-Jung, Taniguchi Kouji, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 141
2. 論文標題 Bulk Photovoltaic Effect in a Pair of Chiral-Polar Layered Perovskite-Type Lead Iodides Altered by Chirality of Organic Cations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 14520 ~ 14523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b06815	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, 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 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 -
1. 著者名 Taniguchi Kouji, Kishiue Shuhei, Kimura Shojiro, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 88
2. 論文標題 Local-Site Dependency of Magneto-Chiral Dichroism in Enantiopure One-Dimensional Copper(II)-Chromium(III) Coordination Polymers	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the Physical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 093708 ~ 093708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7566/JPSJ.88.093708	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 Taniguchi Kouji, Nishio Masaki, Kishiue Shuhei, Huang Po-Jung, Kimura Shojiro, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Strong magnetochiral dichroism for visible light emission in a rationally designed paramagnetic enantiopure molecule	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 045202 (1) ~ (8)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.045202	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 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 -

1. 著者名 Kosaka Wataru, Takahashi Yusuke, Nishio Masaki, Narushima Keisuke, Fukunaga Hiroki, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 5
2. 論文標題 Magnetic Sponge with Neutral-Ionic Phase Transitions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 1700526 ~ 1700526
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.201700526	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 Kosaka Wataru, Itoh Masahisa, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 2
2. 論文標題 Metamagnetism with TN = 97 K in a layered assembly of paddlewheel [Ru2] units and TCNQ: an empirical rule for interlayer distances determining the magnetic ground state	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 497 ~ 504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C7QM00534B	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, Tonouchi Masanori, Taniguchi Kouji, Kosaka Wataru, Kimura Shojiro, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 24
2. 論文標題 Magnetic Switching by the In Situ Electrochemical Control of Quasi-Spin-Peierls Singlet States in a Three-Dimensional Spin Lattice Incorporating TTF-TCNQ Salts	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 4294 ~ 4303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201704815	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 Taniguchi Kouji, Shito Nanami, Fukunaga Hiroki, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 47
2. 論文標題 Charge-transfer Layered Assembly of a trans-Heteroleptic Paddlewheel-type Diruthenium(II, II) Complex with a TCNQ Derivative: Electrochemical Tuning of the Magnetism	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 664 ~ 667
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180086	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, Aliyah Kinanti H., Shimada Tomoka, Zhang Jun, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 47
2. 論文標題 Hammett-law Correlation in the Electron-donation Ability of trans-Heteroleptic Benzoate-bridged Paddlewheel-type Diruthenium(II,II) Complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 693 ~ 696
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.180155	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, Sugimoto Kuniyoshi, 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 Huang Po-Jung, Natori Yoshiki, Kitagawa Yasutaka, Sekine Yoshihiro, Kosaka Wataru, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 57
2. 論文標題 One-Dimensional Chains of Paddlewheel-Type Dichromium(II,II) Tetraacetate Complexes: Study of Electronic Structure Influenced by π - and σ -Donation of Axial Linkers	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5371 ~ 5379
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b00352	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 ₂] 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 Sekine Yoshihiro, Shimada Tomoka, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 24
2. 論文標題 Ionic Donor-Acceptor Chain Derived from an Electron-Transfer Reaction of a Paddlewheel-Type Diruthenium(II,II) Complex and N,N'-Dicyanoquinonediimine	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 13093 ~ 13097
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201802630	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, Komatsumaru Yuki, Hayami Shinya, Miyasaka Hitoshi	4. 巻 57
2. 論文標題 Thermally Induced Valence Tautomeric Transition in a Two-Dimensional Fe-Tetraoxolene Honeycomb Network	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 12043 ~ 12047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201807556	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 Kurashima Koshi, Adachi Tadashi, Suzuki Kensuke M., Fukunaga Yasushi, Kawamata Takayuki, Noji Takashi, Miyasaka Hitoshi, Watanabe Isao, Miyazaki Masanori, Koda Akihiro, Kadono Ryosuke, Koike Yoji	4. 巻 121
2. 論文標題 Development of Ferromagnetic Fluctuations in Heavily Overdoped (Bi,Pb)2Sr2CuO6+ Copper Oxides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 057002 (1-6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.121.057002	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 5420(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 -

[学会発表] 計23件(うち招待講演 23件/うち国際学会 17件)

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Porous Magnets for Gas Sensing
3. 学会等名 4th BORDEAUX Olivier Kahn Discussions (4th BOOK-D) Bordeaux, France (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Porous Molecular Magnets with Dynamic Spins
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry (ICPAC) Yangon 2019 (招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮坂 等
2. 発表標題 Porous Magnets based on Dynamic Spins
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会(名古屋大学)(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Porous Magnets based on Dynamic Spins
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC7) (Putra World Trade Center, Kuala Lumpur, Malaysia)(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Electron-Donor and Acceptor Assemblies for Bulk Functional Materials and Surface Modifications
3. 学会等名 MOF-films Japan-Germany Bilateral Symposium (Hokkaido University) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮坂 等
2. 発表標題 動的スピンの基づく磁石設計 “変わる磁石”を創るー
3. 学会等名 九州錯体化学50周年記念懇談会(九州大学西新プラザ 福岡) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Phase Switchable Porous Magnets
3. 学会等名 Nature Conference on Physical Properties of Metal-Organic Frameworks (Nankai University, China) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Electronic State Modulation in M-Tetraoxolene Honeycomb Compounds
3. 学会等名 3rd Modan Trend of Molecular Magnetism (MTMM2019) (Bhopal, India) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Phase Switchable Porous Magnets
3. 学会等名 Spin in Molecules (SiM): Theory and Applications (Bangalore, India) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮坂 等
2. 発表標題 金属錯体格子で電荷とスピンを動かすー有機導体の知恵は金属錯体格子でも使えるかー
3. 学会等名 有機固体若手の会冬の学校2019 (伊東) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Phase Switchable Porous Magnets
3. 学会等名 2019 中日二国間配位化学交流会 (Dalian University of Technology, 大連中国) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮坂 等
2. 発表標題 動的スピンの基づく磁石設計 “変わる磁石” を創るー
3. 学会等名 日本化学会東北支部 ナノマテリアルコロキウム (東北大学多元研) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮坂 等
2. 発表標題 Charge-Transfer Control in Molecular Frameworks Toward the Design of Switchable Materials
3. 学会等名 Symposium on Materials Chemistry for Sustainable Energy in Chuo University (中央大学) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮坂 等
2. 発表標題 Guest-Sensitive Dynamical Magnets
3. 学会等名 日本化学会低次元系光機能材料研究会 第7回研究講演会「二次元構造を有する 電子系の光・電子機能」(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Charge-Transfer Engineering for Porous Magnets
3. 学会等名 The 10th International Symposium on Nano and Supramolecular Chemistry (ISNSC10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Porous Magnets for Gas Sensing
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Guest-Sensitive Dynamical Magnets
3. 学会等名 The 16th International Conference on Molecule-based Magnets (ICMM2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Magnetic Switching in Redox-Active MOFs Using LIB
3. 学会等名 M3E.CL 2018 The Multifunctional Materials based on Strategic Metals (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Porous Magnets for Magnetoionics and Gas Sensing
3. 学会等名 2018 Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling” (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Porous Magnets for Gas Sensing
3. 学会等名 SMS2018 (IMR) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Dynamical p -d Figuration Tuned by Gas Accommodations
3. 学会等名 -SYSTEM FIGURATION EUROPEAN-JAPANESE WORKSHOP 2018 (-EJ 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Porous Magnets for Gas Sensing
3. 学会等名 2018 Nankai International Symposium on Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hitoshi Miyasaka
2. 発表標題 Porous Magnets for Gas Sensing
3. 学会等名 Workshop on " Solid-State Electrochemistry for Coordination Complexes " (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Hitoshi Miyasaka	4. 発行年 2018年
2. 出版社 World Scientific Pub. Co. Pte. Ltd.	5. 総ページ数 36
3. 書名 World Scientific Reference on Spin in Organics: Volume 4 -Spin in Organics, Materials and Energy Vol. 10	

〔産業財産権〕

〔その他〕

宮坂研HP
<http://www.miyasaka-lab.imr.tohoku.ac.jp>

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