

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24245012

研究課題名(和文) 導電性分子磁石における協奏的多重機能の創出

研究課題名(英文) Control of synergistically working multi-functions designed in conductive molecular magnets

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) 36,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究プロジェクトは、“物理的応答”としての磁気秩序、電子輸送、誘電応答のみならず、“化学反応”としてのガス・小分子の化学的吸脱着をも物性の一つに加えた、マルチな協奏的多重機能を、D/A系の導電性分子磁石や高酸化還元能を有する分子格子で実現することを目的としている。その一つの結果として、電子ドナー性を高めたpaddlewheel型ルテニウム二核(II, II)錯体を基にしたドナー型鎖状化合物で、一酸化窒素(NO)に対し、ホスト・ゲスト相互作用に基づく選択的な吸脱着を見出した。また、その相互作用による電気伝導性の向上やゲート閉鎖型の吸脱着を構造変化に起因する誘電応答として捉えることに成功した。

研究成果の概要(英文)：The aim of the research project is to establish multi-functional molecular materials using electron-donor/-acceptor-based conductive molecular magnets or highly redox-active molecular framework compounds, in which not only ‘physical responses’ such as magnetic ordering, electron transporting, and dielectric responses resulted from their frameworks, but also ‘chemical reactions’ involving chemical adsorption/desorption of gaseous molecules in nano-sized pores are synergistically functioned. We discovered tunable selective NO adsorption behavior in a series of electron-donor-type chain compounds based on paddlewheel-type diruthenium(II, II) complexes, and succeeded to capture modifications involving gas adsorptions as gate-opening gas adsorption transitions and chemical interactions caused by host-guest interactions as electric signals by applying ac electric fields in situ gas handling.

研究分野：化学

キーワード：電子ドナー・アクセプター 金属 有機物骨格体 導電性分子磁石 電荷移動 協奏的多重機能

1. 研究開始当初の背景

「分子性の格子によりできるナノ空間」を特異な“場”として捉え、物質の“貯蔵”、“反応場”、“認識場”などに利用するアイデアは、瞬く間に世界的なレベルで分子化学者の試行錯誤の場となり、現在、材料開発も含めて大きな研究分野の一つとなっている^[1]。2003年～2008年までのサイエンスの動向を知ることができる文部科学省による「サイエンスマップ2008」を参考にすると^[2]、この分野に密接に関係する「配位空間・配位格子の設計と機能」の研究領域は、世界の被引用論文数及び回数や研究内容の広がりを見ても、既存の分野を超えて多方面で研究され、日本の貢献度も増しつつある。最近では、例えば、*JACS*にはほぼ毎号関係論文が掲載され、世界的な注目度は非常に高い。しかし、このような注目の研究分野でありながら、未だに発表論文の多くは“物理吸着”を基にした結果であり、分子であるが故の柔軟性と反応性のうち、後者の“反応性”に着目した報告はごく僅かである。上述したように、「分子性の格子によりできるナノ空間」の最大の特徴は、その微調整可能なサイズと反応性、そしてその多様性（即ち、“柔軟な反応場”）にあり、この反応性に即した材料設計とナノ空間での反応過程の追跡、ナノ界面での電荷移動制御が特化的に喫緊に求められる最大のブレイクスルーである。しかし、この“反応性”を重視すると、“ガスを入れる穴”ありきの従来の結晶工学による格子設計、空間設計重視の分子設計では極めて困難を極めてるのが現状である。一方で、「分子固体物性材料」として注目される“導電性分子磁石”は、分子スピントロニクス分野で高温磁気抵抗などの実現が期待される新しい分子材料として注目を集めており、本研究者は、現在までの研究主題の一つとしてその物質開発を行ってきた^[3]。本研究者は分子物性材料を設計する上で、これまで物理的視点から電子やスピン、物理応答を考えてきたが、しかし、この導電性分子磁石について見方を変えれば、電子物性やスピン物性は酸化還元や電荷移動と密接に関係しており（むしろ根本である）、これらの物性材料サイドからの物質注視は、極めて化学的反応場の創製に有効である、という着想に至った。さらに、これら分子材料は、(1) 高次の配位格子・超分子格子からなり、配位空間を有するものが多い、(2) 酸化還元反応が、直接格子の性質を変え、物性に敏感に影響する、(3) 電子物性、スピン物性、誘電応答は、構造変位にも極めて敏感である、という特徴を持つため、“化学反応”と“物理的応答”の両者を協奏的に制御できる新しい物質材料になり得る。本研究では、全く新しい発想で、化学的な分子反応を一つの外場応答として物性を制御する方法を提案し、酸化物などのハードな材料では成し得ない、ソフトな分子材料であるが故に可能な“化学反応”という自由度を加味した新しい「多孔性物性

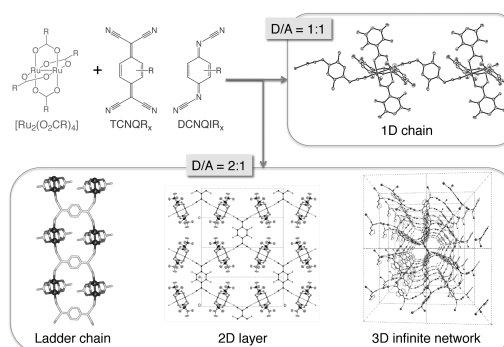


図1. Paddlewheel型 $[Ru_2^{II}]$ 錯体(D)とTCNQ、DCNQI類(A)からなる多次元集積体。多くの化合物が多孔性結晶を作る。格子内D→A電荷移動は、使用するDとAにより制御可能。

材料」の開発を目指す。

2. 研究の目的

このように、“物理的応答”としての磁気秩序、電子輸送、誘電応答のみならず、“化学反応”としてのガス・小分子の化学的吸脱着をも物性の一つに加えた、マルチな協奏的多重機能を、D/A系の導電性分子磁石や高酸化還元能を有する分子格子で実現することを目標に研究を実施する。

3. 研究の方法

電子供与体と電子受容体からなる次元格子(D/A-MOF:酸化還元活性な分子性半導体(Electronic Conducting MOF; EC-MOF)及び分子磁性体(Magnetic MOF; Mag-MOF)を含む)^[3,4]と強力な還元剤である電子供与体を含む次元格子(Redox-Active MOF; RA-MOF)^[5,6]を電子ドナーであるカルボン酸架橋paddlewheel型二核ルテニウム(II, II)錯体(以下、 $[Ru_2^{II}]$ と記述)と電子アクセプターであるTCNQやDCNQIなどのポリシアノ有機分子を基に構築し、格子内D→A電荷移動を制御すると同時に、以下の(I)～(III)の課題について研究を行った。

(I) 多孔性D/A-MOFの開発と活性分子の化学的吸脱着による物理・化学現象の協奏

(II) 多孔性RA-MOFの開発と活性分子の化学的吸脱着による物理・化学現象の協奏

(III) RA-MOFのアクセプターとの超分子スタックによる多孔性導電性分子磁石の開発

本研究で扱う分子化合物は、上述したように、電子供与体と電子受容体からなる次元格子(D/A-MOF: EC-MOF及びMag-MOFを含む)と強力な還元剤である電子供与体を含む次元格子(RA-MOF)である(この略語は、本研究者が提案するものであり、まだ一般性はない)。特に、Dとしてpaddlewheel型 $[Ru_2^{II}]$ 錯体を用い、AとしてTCNQ(=tetracyano-*p*-quinodimethane)やDCNQI(=dicyanoquinodiiimine)のようなポリシアノ系分子(図1)やクロラニルなどのキノン系分子を選択することにより、反応の事前に系統的

に D→A の電荷移動を予測することができる。D/A それぞれの DFT 計算による、HOMO/LUMO エネルギーレベル差と第一酸化還元ポテンシャル差により作られるイオン性度相図を利用する。これらを D/A の尺度として使えば、得られる集積体がどのような電荷状態であるかを知り、磁性と伝導性、化学的分子活性の 3 つの協奏を予想することができる。逆に、その情報をフィードバックして分子設計をすることができる。例えば、中性型 $[D^0A^0]$ では、用いた D のドナー性が低いと考えられ、用いた A に対する基質のアクセプター性を考えれば、反応の進行度が予測できる。一方、一電子移動型である導電性分子磁石 $[D^{0.5+}_2A^-]$ では、比較的活性状態にあり、細孔に挿入された基質との電荷移動が直接磁気挙動と電子輸送能に影響を与える。さらに、完全電荷移動型の $[D^+A^-]$ では、もはや D^+ の還元能はなく、不活性である可能性が高い。よって、 $[D^{0.5+}_2A^-]$ となる一電子移動した導電性分子磁石が適当であり、活性ガスや小分子との化学的吸脱着を検討する。このように、導電性分子磁石の合成は、D/A の組み合わせを考えれば合理的に設計でき、組み合わせは膨大であるため、ターゲット分子を幅広くリサーチできる。

(I) 多孔性 D/A-MOF の開発と活性分子の化学的吸脱着による物理・化学現象の協奏

paddlewheel 型 $[Ru_2^{III}]$ 錯体と TCNQ 誘導体との D_2A 型ネットワーク化合物を合成する (この組み合わせでは、立体障害を無視すれば、ほぼ D_2A 型になる)。TCNQ 類の候補として、TCNQ (-55, -5.121), TCNQBr₂ (196, -5.326), TCNQCl₂ (193, -5.345), TCNQF₂ (164, -5.378), TCNQF₄ (363, -5.829), TCNQ(Me)₂ (-148, -4.911), TCNQ(OMe)₂ (-252, -4.626), BTDA-TCNQ (-207, -4.735) を考えている (I 内は前項が $E_{1/2}^1$ vs Ag/Ag⁺ in MeCN (mV)、後項が DFT 計算による LUMO レベル (eV))。これらの分子の還元電位と $[Ru_2^{III}(O_2CR)_4]$ (R = R'-phenyl 置換型安息香酸塩) の酸化電位は置換基で調整可能な位置にあり、電荷移動集積体の合成は合理的に行える。R' を F で置換した $[Ru_2^{III}]$ に加え^[4]、Cl で置換した新規の $[Ru_2^{III}]$ を合成し、新たに合成された $[Ru_2^{III}(O_2CR)_4]$ とこれら TCNQ 類との 2:1 比の拡散反応により目的物の合成を行う。参照として電荷移動のない系 (電子状態を検討する上で重要) は、 $[Ru_2^{III}]$ を $[Rh_2^{III}]$ に換えることで可能であり、同構造であることを確認する。

導電性分子磁性体である $\{[Ru_2(o-CIPhCO_2)_4]_4[TCNQ(MeO)_2] \cdot CH_2Cl_2\}$ は、結晶溶媒 CH_2Cl_2 の吸脱着により磁気挙動を劇的に変化させる^[3g]。

(II) 多孔性 RA-MOF の開発と活性分子の化学的吸脱着による物理・化学現象の協奏

RA-MOF は、一般的な酸化還元活性な部位を持つ配位高分子全般を含むが、特にその中でも、界面電荷移動により新たな物理現象 (e.g., 伝導性が発現、スピン相関の発現) が

誘起されるような物質を選択する。例えば、高還元剤である $[Ru_2^{III}]$ とピラジンやフェナジンとの一次元錯体は、一次元鎖が束となってその隙間に一次元性の細孔を作る。そのままでは単なる常磁性物質 ($[Ru_2^{III}] S=1$) であるが、電子アクセプター (A) として振る舞うゲスト分子 (e.g., 酸素、NO など) が細孔内に吸着されることで、界面で $[Ru_2] + G \rightarrow [Ru_2]^{\delta+} + G^-$ のように部分的酸化還元が起き、一次元鎖方向の電子のホッピング輸送を引き起こすことが期待される。このような系は、言わば“Creutz-Taube イオンの一次元版”を実現し、Calss-II や-III の電荷移動を電子輸送という物理現象でダイナミカルに捉えることができる新しい物質系である。

(III) RA-MOF のアクセプターとの超分子スタックによる多孔性導電性分子磁石の開発

この化合物は、D/A-MOF のような D と A が格子内で配位結合 (共有結合) している系ではなく、ドナーである $[Ru_2^{III}]$ のみで格子を作り、アクセプターをその格子間に配置することで高次パッキングを構築し、同時に D/A 相互作用を得るような化合物である。このような低次元物質がスタックすることにより新たな伝導パスを構築した化合物も報告しており^[7]、比較的多様な物質が期待できる。また、二次元格子を π スタックする三次元化合物は、新しい多孔性物質として期待でき、活性分子との反応に用いる。

4. 研究成果

(I) 多孔性 D/A-MOF の開発と活性分子の化学的吸脱着による物理・化学現象の協奏

paddlewheel 型 $[Ru_2^{III}]$ 錯体と TCNQ 誘導体との D_2A 型ネットワーク化合物を合成し、溶媒分子の吸脱着及び、分子挿入について検討した。TCNQ 分子の還元電位と $[Ru_2^{III}(RCO_2)_4]$ (R = R'-phenyl 置換型安息香酸塩) の酸化還元電位は置換基で調整可能な位置にあり、電荷移動集積体の合成は合理的に行える (研究概要を *Acc. Chem. Res.* にまとめた)^[8,9,10]。R' を F、Cl、Me、MeO で置換した新規の $[Ru_2^{III}]$ を合成し^[11,12]、幾つかの TCNQ 類との反応により、それぞれのユニットの HOMO/LUMO 差に応じた電荷移動をもつ D_2A 型集積体を得た。それにより、電荷移動におけるイオン性相図を得ることに成功した^[8,9,10]。また、一電子移動型 D_2A 化合物は導電性分子磁石であり、多孔性物質でもある。それらの幾つかの化合物でガス吸着能についての検討を開始し、実際にガス吸着能があることを確認した (継続中)。今後、SQUID 内で in situ 測定を行い、ガス吸脱着でのバルク磁石能のスイッチングを検討する。

(II) 多孔性 RA-MOF の開発と活性分子の化学的吸脱着による物理・化学現象の協奏

高還元剤である $[Ru_2^{III}]$ とピラジンやフェナジンとの一次元錯体は、一次元鎖が束となってその隙間に一次元性の細孔を作る。 $[Ru_2^{III}]$ ユニットが電子ドナーであるため、こ

のような分子格子を“D-MOF”と命名した。高還元能を有する D-MOF について一酸化窒素 (NO) をゲストとするホスト・ゲスト相互作用に基づく特異的、選択的吸着を発見した^[13]。そのままでは単なる常磁性絶縁体、もしくは半導体であるが、電子アクセプター (A) として振る舞うゲスト分子 (例えば、NO など) が細孔内に吸着されることで、界面で $[\text{Ru}_2^{\text{III}}] + \text{G} \rightarrow [\text{Ru}_2^{\text{III}}]^{\delta+} \cdots \text{G}^{\delta-}$ のように、部分的酸化還元が起き、一次元鎖方向の電子ホッピング輸送を引き起こすことが期待される。このような系は、言わば“Creutz-Taube イオンの一次元版”であるとみなすことができ、Class-II や Class-III の電子移動を次元性の電子輸送という物理現象でダイナミカルに捉えることができる可能性がある。そこで、電子ドナー性を調整した $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ とフェナジン (phen) からなる一次元化合物の多孔性 D-MOF を設計し^[14]、NO をゲストとした選択的吸着について検討した。 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ -phen の一次元鎖は、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ から phen への電子供与傾向 (MLCT) により、phen 上の電子がリッチになる傾向にある。これは、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ のドナー性に大きく依存するが、比較的ドナー性が小さい $[\text{Ru}_2^{\text{III}}(p\text{-FPhCO}_2)_4]$ -phen では、細孔内で $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ や phen 近傍に挿入ガス分子が近寄ることができない。そのため、物理吸着としての CO_2 選択的吸着が見られた^[15]。一方、よりドナー性を高めた $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ ユニット ($[\text{Ru}_2^{\text{III}}(2\text{-MeO-4-Cl-PhCO}_2)_4]$) を用いたとき、ホスト・ゲスト相互作用により、選択的に NO を吸着することが明らかとなり、このホスト・ゲスト相互作用を、ガス吸着 in situ 赤外分光法により確認することに成功した^[13,16]。さらに、これらゲート開閉型のガス吸脱着について、交流電場を印加することで誘電応答として精度よく感知することにも成功し、温度とガス圧により得られる構造転移に基づく熱力学的パラメータを電気的に捉えることに成功した^[17]。上記の in situ 赤外分光法で捉えた電荷移動状態 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]^{\delta+} \cdots \text{NO}^{\delta-}$ を、交流電気伝導度の変化として捉えることにも成功し、他のガス状分子 (He, O_2 , CO_2) にはない、本系の NO の特異性を発見した。ただ、この特異性は、細孔の形にも大きく影響し、いくらドナー性が高い $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ を使用しても、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ やフェナジン (phen) の近傍に空孔がない場合は、電子リッチなサイトに NO が近づけず、大きな選択性が得られないことも明らかとなった^[16]。

このゲート開閉型のガス吸着特性を交流電場で捉える研究 (*J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12304) は、東北大学からプレス発表を行った。

(III) RA-MOF のアクセプターとの超分子スタックによる多孔性導電性分子磁石の開発

平面π性のキャップ配位子である acridine (ac: $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$) を $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ の軸位に配位させた discrete 錯体 $[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4(\text{ac})_2]$ を合成した。この化合物に TCNQ を反応させ、ac

配位子部分で π 相互作用した $[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4(\text{ac})_2](\text{TCNQ})$ を得ることに成功した^[18]。しかし、残念ながら $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ から TCNQ への電子移動は起こっておらず、中性型の電荷移動錯体であった。また、他の $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ や TCNQ 誘導体では同様の電荷移動錯体の合成が難しいことも同時に判明した。これは、ac と TCNQ の配位が競争してしまうためである。そのため、新たな超分子πスタック型の多孔性導電性分子磁石を設計するため、πスタック型ピラーレイヤー構造 (π-stacked pillared layer framework: π-PLF) を考案した^[19]。これは、グラファイト型 D_2A 磁性体の層間に機能性分子を超分子的な結合形態で挿入し、指向的に層間の磁気秩序や電子輸送を制御することを行う分子設計法である。特に、 D_2A 層状磁性体の多くが、層間の反強磁性的双極子相互作用により、反強磁性体に基底項をもつことから、このような系の層間に常磁性種を挿入することが、相転移温度の上昇と共に、磁気秩序の制御のために求められていた。本結果は独 Wiley 社からプレス発表され (ChemistryView)、Wiley-JAPAN のサイエンスポータル、日本学術振興会 (JST) の Science Portal で論文が紹介された。また、東北大学から 2014 年 12 月 12 日付けでプレス発表され、日本経済産業新聞 (2014 年 12 月 22 日) 及び科学新聞 (2015 年 1 月 9 日) で報道された。

以上、電子ドナーとアクセプターを合理的に組み合わせる多様な導電性分子磁石を開発し、さらに選択的な化学吸着によるガス吸着能を示す化合物を見出すことに成功した。これらの物質は、今後、薄膜やソフトマテリアルに展開することによって材料として応用可能であるか見定める必要がある。

[1] Reviews: a) S. Kitagawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334. b) S. Horike *et al.*, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 695. [2] サイエンスマップ 2008, NISTEP REPORT No. 139, 文部科学省科学技術政策研究室・科学技術基盤調査研究室編, p197. [3] a) H. Miyasaka *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3831. b) H. Miyasaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11358. c) N. Motokawa *et al.*, *Dalton Trans.* **2008**, 4099. d) N. Motokawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7760. e) N. Motokawa *et al.*, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 2121. f) H. Miyasaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 1532. g) N. Motokawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11943. h) H. Miyasaka *et al.*, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 271. i) H. Miyasaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5538. [4] H. Miyasaka *et al.*, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 673. [5] H. Miyasaka *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 858. [6] S. Furukawa *et al.*, *Chem. Commun.* **2005**, 865. [7] H. Miyasaka *et al.*, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9116. [8] H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 248. [9] K. Nakabayashi *et al.*, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6072. [10] W. Kosaka *et al.*, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1518. [11] H. Miyasaka *et al.*, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 673. [12] W. Kosaka *et al.*, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8156. [13] W. Kosaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18469. [14] H. Miyasaka *et al.*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 858. [15] W. Kosaka *et al.*, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1594. [16] W. Kosaka *et al.*, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 890. [17] W. Kosaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12304. [18] W. Kosaka *et al.*, *Polyhedron* **2013**, *52*, 1213. [19] H. Fukunaga *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 569.

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24件)

- Magnet Design via the Integration of Layer and Chain Magnetic Systems in a p-Stacking Pillared Layer Framework, H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 569–573. 査読有
 - Fully Electron-Transferred Donor/Acceptor Layered Frameworks with TCNQ²⁻, W. Kosaka, T. Morita, T. Yokoyama, J. Zhang, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 1518–1527. 査読有
 - 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
 - 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
 - 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
 - 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
 - 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
 - Selective NO Trapping in the Pores of Chain-Type Complex Assemblies Based on Electronically Activated Paddlewheel-Type [Ru^{II}]/[Rh^{III}] 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
 - 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
 - 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
 - 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
 - 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
 - Donor/acceptor neutral aggregation of a paddlewheel-type [Ru^{II}] complex and TCNQ, W. Kosaka, Y. Ishii, H. Miyasaka, *Polyhedron*, **2013**, 52, 1213–1218. 査読有
 - Control of Charge Transfer in Donor/Acceptor Metal–Organic Frameworks, H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, 248–257. 査読有
 - CO₂ 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
 - Observation of two types of magnetization relaxation in a weakly correlated antiferromagnetic chain of Mn^{III} single-molecule magnets, H. Miyasaka, A. Saitoh, M. Nakano, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13691–13696. 査読有
 - Honeycomb frameworks with a very large mesh of 39 × 29 Å diameters stabilized by π-stacked coronene molecules, T. Nozaki, W. Kosaka, H. Miyasaka, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 5398–5401. 査読有
 - New Approach for Designing Single-Chain Magnets: Organization of Chains via Hydrogen Bonding between Nucleobases, W.-X. Zhang, T. Shiga, H. Miyasaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 6908–6911. 査読有
 - Effects of Pressure on Two-Dimensional Networked Single-Molecule Magnets exhibiting AC Field-Switchable Magnetic Properties, M. Mito, M. Ogawa, H. Deguchi, M. Yamashita, H. Miyasaka, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2012**, 81, 064716–1–6. 査読有
 - An ionicity diagram for the family of [Ru₂(CF₃CO₂)₄]₂(TCNQR_x) (TCNQR_x = R-substituted 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane), K. Nakabayashi, M. Nishio, K. Kubo, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 6072–6074. 査読有
 - Coulombic Aggregations of Mn^{III} Salen-Type Complexes and Keggin-Type Polyoxometalates: Isolation of Mn₂ Single-Molecule Magnets, Y. Sawada, W. Kosaka, Y. Hayashi, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 4824–4832. 査読有
 - Cyano-Bridged Mn^{III}-M^{III} Single-Chain Magnets with M^{III} = Co^{III}, Fe^{III}, Mn^{III}, and Cr^{III}, H. Miyasaka, T. Madanbashi, A. Saitoh, N. Motokawa, R. Ishikawa, M. Yamashita, S. Bahr, W. Wernsdorfer, R. Clérac, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 3942–3954. 査読有
 - Inorganic Frameworks Made by Combining Paddlewheel Diruthenium(II, III) Complexes and Polyoxometalate Clusters, Y. Sawada, Y. Yamamoto, M. Nishio, W. Kosaka, Y. Hayashi, H. Miyasaka, *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 212–214. 査読有
 - A Dimer-of-Dimers Composed of Paddlewheel Diruthenium(II, III) Complexes and a Bridge of Tetrachlorohydroquinonate(2-) Derived by Intramolecular Charge Transfers, M. Itoh, Y. Asai, H. Kamo, A. Miura, H. Miyasaka, *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 26–28. 査読有
- 〔学会発表〕(研究代表者本人のみ計30件)
- ACS 249th 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」(招待講演)
 - 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」(招待講演)
 - 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」(依頼講演)
 - 9th 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」(Plenary Lecture)
 - 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」(依頼講演)
 - 研究会「配位シナジー: コンボ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」(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」(講師・招待講演)
 8. The 41st International Conference on Coordination Chemistry (Singapore) 2014年7月21-25日
「Functional MOFs: Design by Tuning of Charge Transfers in Frameworks and Host/Guest Chemistry」(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」
 10. The 14th 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」
 11. 第3回日本-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?」(依頼講演)
 12. 5th 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」
 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」(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」(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」(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
「錯体格子上的電荷制御—金研で分子固体物性に挑戦する」(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
「錯体格子上的電荷制御—分子固体物性科学へのアプローチ」(依頼講演)
 18. 4th 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」(招待講演)
 19. 第2回日本-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」(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」(依頼講演)
 21. NIMS Conference2013 (つくば) 2013年7月1-3日
「Manipulation of Charge in Coordination Lattices」(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

- 「錯体格子上的電荷マニピュレーション」(依頼講演)
23. 第1回東北大学「卓越大学院」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めざして—」(仙台、東北大学理学部化学 (第4講義室)) 2013年2月4-6日
「D/A 格子における電荷移動制御：新しい機能性分子格子を目指して」(招待講演)
 24. Japanese-German Symposium on Coordination Programming (Münster, Germany) 2012年10月25-27日
「Control of Charge-Transfer in Donor/Acceptor Frameworks (DAFs)」(依頼講演)
 25. The 13th International Conference on Molecule-based Magnets (Orlando FL, USA) 2012年10月7-11日
「Magnetic Control in Donor/Acceptor-MOFs」
 26. 40th International Conference on Coordination Chemistry (Valencia Conference Center, Valencia Spain) 2012年9月9-13日
「Control of Charge-Transfer in Donor/Acceptor-MOFs」
 27. 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (Fukuoka, Hilton Fukuoka Sea Hawk Hotel) 2012年8月13-16日
「Control of Charge-Transfer in Donor/Acceptor MOFs」(依頼講演)
 28. 錯体化学会若手の会近畿支部勉強会 (京都大学・吉田キャンパス) 2012年6月2日
「電荷移動制御：物理的機能から化学的機能までのキーワードに成り得るか」(依頼講演)
 29. 九州大学 大学院理学研究院特別講演会 (九州大学・箱崎キャンパス) 2012年5月25日
「ドナー・アクセプター格子での電荷移動制御：電子・スピン協奏機能を目指して」(依頼講演)
 30. Fujiwara Seminar “Frontier and Perspectives in Molecule-Based Quantum Magnets” (仙台) 2012年5月8-10日
「Single-Chain Magnets Based on Mn^{III} Salen-Type Complexes: Unpublished Materials and Their Interests (Problems?)」(招待講演)

〔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

(2) 連携研究者

高坂 亘 (KOSAKA Wataru)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：70620201