

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05479

研究課題名(和文) 金属錯体ナノチューブを基盤とした機能性材料の創成と物性探索

研究課題名(英文) Creation and physical properties of functional materials based on the metal-organic nanotubes

研究代表者

大坪 主弥 (OTSUBO, Kazuya)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：90601005

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、環状金属錯体を用いたボトムアップ合成により生成する金属錯体ナノチューブを基盤としたチューブの開口径/電子状態の制御や、ゲスト導入/ドーピング量の制御による伝導性のコントロールを中心に機能性材料の開発と物性発現を目指した。その結果、種々の環状白金錯体を原料とする、0.2～1.5 nmの5種類の開口径を持つ計16種類の多様な金属錯体ナノチューブの合成に成功した。特に、開口径が1 nm程のナノチューブにおいてはチューブ内部の疎水性空間に特異な水分子クラスターの形成が確認され、クラスター間の水素結合ネットワークを介した超プロトン伝導性を見出すことに成功した。

研究成果の概要(英文)：Recent years, "confined water" in narrow hydrophobic nanospace have attracted significant attention. This is because confined water shows unique cluster structure and dynamic behavior which are quite different from those of the bulk derived from the restriction of hydrogen bonding without any interaction with the outer wall. We focused on the bottom-up type metal-organic nanotubes reported by our group. Taking the advantage of bottom-up protocol, we have succeeded in syntheses and structural determination of a total of 16 metal-organic nanotubes, with the 5 kinds of aperture sizes. Also, we have successfully confirmed unique ice-tube formation and very high proton conduction realized in a hydrophobic channel of metal-organic nanotubes. This is the first experimental observation for synthetic nanotube systems.

研究分野：錯体化学、固体物性化学

キーワード：ナノチューブ 金属-有機構造体 水クラスター プロトン伝導

### 1. 研究開始当初の背景

多孔性材料として広く知られているカーボンナノチューブ (CNTs: Carbon Nanotubes) は分子吸着能だけではなく、その導電性や高い耐久性から、我々の生活の場で使用されるエレクトロニクスや構造材料などの機能性材料への応用が期待されている物質であるが、CNTs の合成には黒鉛を放電やレーザーで 1000°C 以上に加熱し蒸発させたりする等の極端な条件が必須であり、生成するチューブのサイズや三次元的な形状、そして物性を精密に設計・制御し作製することは非常に困難である。CNT の発見以来、種々の無機物質・有機物質を基盤としたナノチューブ (SNTs: Synthetic Nanotubes) の作製が報告され注目されているが、いずれにおいても合成法の困難さや構造の剛直性に乏しいことから、将来的な実用に対して抱える困難は多い。

### 2. 研究の目的

本研究において、研究代表者は金属錯体を使用した簡便なボトムアップ合成により生成する、プロトン/電子混合伝導性を示す多孔性金属錯体ナノチューブを基盤材料として、チューブの開口径/電子状態の制御や、ゲスト導入/ドーパ量の制御による伝導性のコントロールを中心に機能性材料の開発と物性発現を目指した。

### 3. 研究の方法

多孔性金属錯体ナノチューブを基盤材料として選択し、従来のカーボンナノチューブ、無機ナノチューブに代わる第三のナノチューブ材料としての可能性を探るべく、ボトムアップ合成による構造設計に基づく金属錯体ナノチューブの系統的な空間設計と物性制御を第一に掲げ、金属錯体ナノチューブが有する内空間に基づく超プロトン伝導性、金属(超)伝導性の発現、およびそれらが共存する系や、太陽電池を志向した機能性材料の開発を目指す。そのための手段として、まず第一に種々の環状錯体を用いた開口径の制御や機能分子修飾等による、種々の金属錯体ナノチューブの創成を行い、次に得られた金属錯体ナノチューブに対し、ガスや有機分子等のゲスト分子導入や表面修飾等による物性探索を行った。

### 4. 研究成果

CNTs を用いた研究に関する最大のボトルネックは、開口径の整ったナノチューブを系統的(自在に)作成することの困難さにある。CVD 法を用いた合成においても実際に得られるナノチューブの開口径・構造・サイズの分散を避けることはできない。しかし、金属錯体を構成要素として用いるボトムアップ合成を用いれば、開口径や構造、サイズにばらつきのない均一な多孔性のナノチューブを一義的(定量的)に得ることが可能になる。こ

のようなナノチューブの系統的な開口径の制御技術により、疎水性空間内の水分子の数(すなわち水分子のクラスターサイズ)が系統的に制御可能となる。今回我々が着目している金属錯体ナノチューブでは、正方形型の環状錯体の配位子を伸長することにより系統的な開口径の制御が達成できる。このような指針の元、様々な有機配位子 (CN-, pyrazine, 1,4-bis(4-pyridyl)benzene, 1,3-bis(4-pyridyl)propane) と cis 位をキャップした白金 (II) 錯体から合成できる正方形錯体を用いて、およそ 0.2 nm ~ 1.5 nm の開口径を有する種々の金属錯体ナノチューブの合成と単結晶 X 線構造解析に成功した (図 1)。

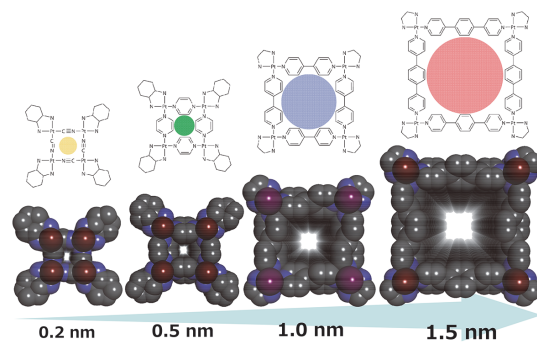


図1. 配位子の置換による金属錯体ナノチューブの構造制御

まず、cis 位がキャップされた Pd(II) 錯体と cis 位がキャップされた Pt(IV) 錯体の反応から、架橋配位子がシアン化物イオン (CN-) となった混合金属型の新規金属錯体ナノチューブ、 $[\text{Pd}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}(\text{dach})(\text{CN})\text{X}]_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (X = Cl, Br, I) を合成することに成功した。一方で、Pt(II) 四角形錯体である  $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{CN})]_4(\text{NO}_3)_4$  を原料として、 $\text{Br}_2$  酸化を行うと、同形構造の金属錯体ナノチューブ  $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{CN})\text{Br}]_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を得ることに成功した (図 2)。これらの錯体は、約 2 Å という非常に小さな開口径を有する「世界最小径のナノチューブ」と呼ぶべき構造であることが単結晶 X 線結晶構造解析から明らかになった。SEM/EDX マッピングから、混合金属型のナノチューブにおいては Pt, Pd イオンが結晶中に均一に分散していることが確かめられ、さらに興味深いことに、加湿下における交流インピーダンス測定の結果、Pt イオ

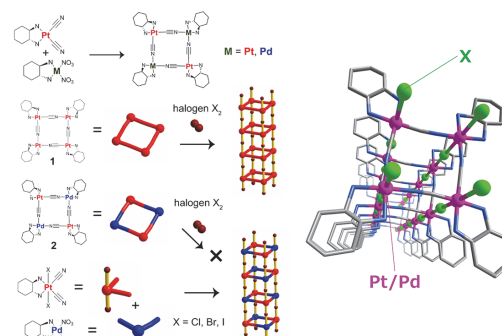


図2. ボトムアップ合成に基づく混合金属型錯体ナノチューブ

ンのみからなるナノチューブは、混合金属型ナノチューブに比べて100倍もプロトン伝導性が高いことが明らかになった。

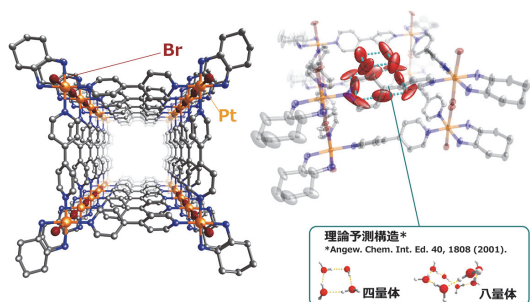


図3. 錯体ナノチューブの疎水性空間に形成される水クラスター

有機配位子に 4,4'-bipyridine を用いた新規の金属錯体ナノチューブ、 $[\text{Pt}(\text{dach})(\text{bpy})\text{Br}]_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (dach: (1R, 2R)-(-)-1,2-diaminocyclohexane; bpy: 4,4'-bipyridine) を新規に合成に成功した。単結晶 X 線構造解析の結果から、開口径のサイズが 0.6 nm × 0.6 nm のナノチューブにおいては内部の疎水性空間に拘束された水分子(結晶水)がリング状の 4 量体(tetramer)や 8 量体(octamer)といったバルク状態にはない特徴的なクラスターを形成していることが明らかとなった(図 3)。さらにこれらのクラスターが弱い水素結合により一次元のネットワーク(アイス・チューブ)を構築している。このような背景から、交流インピーダンス法を用いてプロトン伝導度を測定したところ、ナノチューブ内に存在する水素結合ネットワークを介して  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  オーダー (25°C, 98% RH) に達する超プロトン伝導性を見出した。これは、理論的に指摘されている疎水性空間における速いプロトン輸送を実験的に確かめた例である(論文投稿中)。

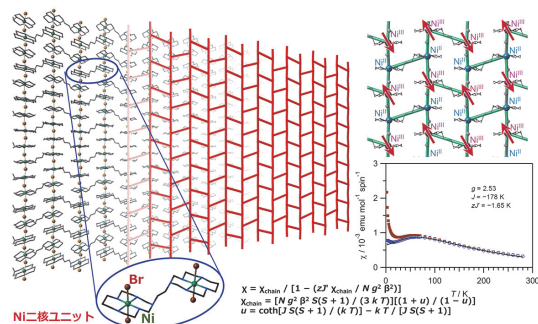


図4. 特異な二次元シート構造を持つ混合原子価ニッケル錯体

また、多様な金属錯体ナノチューブの合成を行う過程で、環状配位子を用いた Ni(II) 2核錯体を原料に用いて Br<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> で酸化反応を行うことで、あみだくじ状の特異な二次元シート構造を持つ梯子型混合原子価錯体、 $[\text{Ni}_2\text{X}_2(\text{bpce})]_3$  (bpce = 1,2-bis(1,4,6,8,11-pentaazacyclotetradecane) - 6 -

yl)ethane, X = Br, Cl) の合成にも成功した。この錯体では二次元シート内で特異な Ni(II)/Ni(III) 混合原子価状態が発現しており、磁化率測定の結果、一次元鎖間および鎖内で反強磁性的な相互作用をした特徴的な磁性を示すことを明らかにした(図 4)。

さらに、柔軟なメチレン鎖を有する有機配位子からなる菱形白金環状錯体  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpp})]_2(\text{NO}_3)_4$  (en: ethylenediamine; bpp: 1,3-bis(4-pyridyl)propane) を原料錯体として、Br<sub>2</sub> 酸化により新規の金属錯体ナノチューブ、 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpp})\text{Br}]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  の構築に成功した。単結晶 X 線結晶構造解析の結果、この錯体は各菱形白金環状錯体の白金イオンが臭化物イオンにより架橋され、2本鎖型の明瞭なナノチューブ構造を有することが明らかとなった。また、この錯体ナノチューブでは、従来得られている四角柱型の 4本鎖ナノチューブと異なり、bpp 配位子の柔軟性(ディスオーダー)により約 2 ~ 4 Å の狭い開口径を持つ歪んだ疎水性内空間が形成されており、この空間内にディスオーダーした結晶水が取り込まれていることが明らかとなった。水吸着組成等温線測定、交流インピーダンス測定から、比較的高い (~10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>) プロトン伝導性が観測された(図 5)。興味深いことに、温度可変プロトン伝導度測定の結果、プロトン伝導の活性化エネルギーはおよそ 0.8 eV であり、この値はこれまでに得られた錯体ナノチューブの中で最も高く、錯体 2 におけるプロトン伝導はヒドロニウムイオンの直接的な拡散(ピークル機構)が支配的になっていることが示唆された(投稿準備中)。

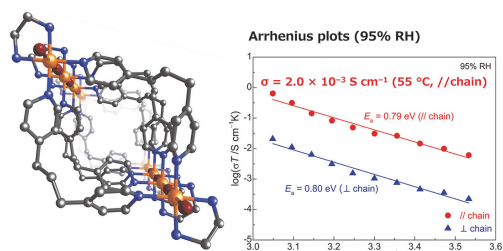


図5.  $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpp})\text{Br}]_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  の構造とプロトン伝導性

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 20 件)

(1) H. Okawa, M. Sadakiyo, **K. Otsubo**, K. Yoneda, T. Yamada, M. Ohba, H. Kitagawa, "Proton Conduction Study on Water Confined in Channel or Layer Networks of  $\text{La}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (M = Cr, Co, Ru, La)", *Inorg. Chem.*, 54, 8529-8535, 2015, (査読有)

DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01176

(2) T. Haraguchi, **K. Otsubo**, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "Remarkable Lattice Shrinkage in Highly Oriented

- Crystalline Three-Dimensional Metal-Organic Framework Thin Films", **Inorg. Chem.**, 54, 11593-11595, 2015, (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02207
- (3) K. Fujie, R. Ikeda, **K. Otsubo**, T. Yamada, H. Kitagawa, "Lithium Ion Diffusion in a Metal-Organic Framework Mediated by an Ionic Liquid", **Chem. Mater.**, 27, 7355-7361, 2015, (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02986
- (4) X. Liu, S. Bao, J. Huang, **K. Otsubo**, J. Feng, M. Ren, F. Hu, Z. Sun, L. Zheng, S. Wei, H. Kitagawa, "Homochiral Metal Phosphonate Nanotubes", **Chem. Commun.**, 51, 15141-15144, 2015, (査読有)  
DOI: 10.1039/C5CC05647K
- (5) M. Hayashi, **K. Otsubo**, T. Kato, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "A Compact Planar Low-Energy-Gap Molecule with Donor-Acceptor-Donor Nature Based on a  $\pi$ -Conjugated Bimetal System", **Chem. Commun.**, 51, 15796-15799, 2015, (査読有)  
DOI: 10.1039/C5CC06149K
- (6) K. Fujie, **K. Otsubo**, T. Yamada, R. Ikeda, H. Kitagawa, "Low Temperature Ionic Conductor: Ionic Liquid Incorporated within a Metal-Organic Framework", **Chem. Sci.**, 6, 4306-4310, 2015, (査読有)  
DOI: 10.1039/C5SC01398D
- (7) J. M. Taylor, T. Komatsu, S. Dekura, **K. Otsubo**, M. Takata, H. Kitagawa, "The Role of a Three Dimensionally Ordered Defect Sub-lattice on the Acidity of a Sulfonated Metal-Organic Framework", **J. Am. Chem. Soc.**, 137, 11498-11506, 2015, (査読有)  
DOI: 10.1021/jacs.5b07267
- (8) K. -i. Otake, **K. Otsubo**, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "Neutral-Type One-Dimensional Mixed-Valence Halogen-Bridged Platinum Chain Complexes with Large Charge-Transfer Band Gap", **Inorg. Chem.**, 55, 2620-2626, 2016, (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02980
- (9) S. Sakaida, **K. Otsubo**, O. Sakata, C. Song, A. Fujiwara, M. Takata, H. Kitagawa, "Crystalline coordination framework endowed with dynamic gate-opening behaviour by being downsized to a thin film", **Nature Chemistry**, 8, 377-383, 2016 (Highlighted in News and Views), (査読有)  
DOI: 10.1038/NCHEM.2469
- (10) K. -i. Otake, **K. Otsubo**, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "Ultrafine Metal-Organic Right Square Prism Shaped Nanowires", **Angew. Chem. Int. Ed.**, 55, 6448-6451, 2016, (査読有)  
DOI: 10.1002/anie.201601678
- (11) T. Haraguchi, **K. Otsubo**, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "A three-dimensional accordion-like metal-organic framework: synthesis and unconventional oriented growth on a surface", **Chem. Commun.**, 52, 6017-6020, 2016, (査読有)  
DOI: 10.1039/C6CC00056H
- (12) T. Haraguchi, **K. Otsubo**, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "Guest-Induced Two-Way Structural Transformation in a Layered Metal-Organic Framework Thin Film", **J. Am. Chem. Soc.**, 138, 16787-16793, 2016, (査読有)  
DOI: 10.1021/jacs.6b10913
- (13) **K. Otsubo**, T. Suto, A. Kobayashi, R. Ikeda, M. Hedo, Y. Uwatoko, H. Kitagawa, "Conducting Behavior and Valence Ordering of a One - Dimensional MMX - Type Coordination Polymer under High Pressure", **Eur. J. Inorg. Chem.**, 4402-4407, 2016 (Highlighted in Wiley-VCH Chemistry Views), (査読有)  
DOI: 10.1002/ejic.201600499
- (14) M. Hayashi, **K. Otsubo**, M. Maesato, T. Komatsu, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "An electrically conductive single-component donor-acceptor-donor aggregate with hydrogen-bonding lattice", **Inorg. Chem.**, 55, 13027-13034, 2016, (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02301
- (15) R. Hashiguchi, **K. Otsubo**, M. Maesato, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "Mixed-Valence Nickel Bis(azamacrocyclic) Compounds with Ghost-Leg-type Sheets", **Angew. Chem. Int. Ed.**, 56, 3838-3841, 2017, (査読有)  
DOI: 10.1002/anie.201610515
- (16) **K. Otsubo**, T. Haraguchi, H. Kitagawa, "Nanoscale Crystalline Architectures of Hofmann-Type Metal-Organic Frameworks", **Coord. Chem. Rev.** 346, 123-138, 2017, (査読有)  
DOI: 10.1016/j.ccr.2017.03.022
- (17) S. Sakaida, T. Haraguchi, **K. Otsubo**, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "Fabrication and Structural Characterization of an Ultrathin Film of a Two-Dimensional-Layered Metal-Organic Framework,  $\{Fe(py)_2[Ni(CN)_4]\}$  (py=pyridine)", **Inorg. Chem.** 56, 7606-7609, 2017, (査読有)  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01113
- (18) Y. Watanabe, T. Haraguchi, **K. Otsubo**, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, "A highly crystalline oriented metal-organic framework thin film with an inorganic pillar", **Chem. Commun.** 53, 10112-10115, 2017, (査読有)

DOI: 10.1039/C7CC03828C

(19) Z. H. Fard, N. E. Wong, C. D. Malliakas, P. Ramaswamy, J. M. Taylor, **K. Otsubo**, G. K. H. Shimizu, "Superprotonic Phase Change to a Robust Phosphonate Metal-Organic Framework", **Chem. Mater.** 30, 314-318, 2018, (査読有)

DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b04467

(20) T. Haraguchi, **K. Otsubo**, H. Kitagawa, "Emergence of Surface- and Interface-Induced Novel Structures and Properties in Metal-Organic Framework Thin Films", **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2018, 1697-1706, 2018 (Selected as a Cover Picture), (査読有)

DOI: 10.1002/ejic.201701234

[学会発表] (計 13 件)

(1) **K. Otsubo**, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, Structural and electronic properties of halogen-bridged mixed-valence platinum complexes with mechanically interlocked molecules, 日本化学会 第 96 春季年会, 同志社大学, 2016/3/25

(2) **大坪主弥**, プロトン輸送空間材料としての多孔性金属-有機ナノチューブの創成, 第二回放射光分析を用いたその場観察研究最前線, 九州大学, 2015/9/12 (招待講演)

(3) **大坪主弥**, プロトン輸送空間材料としての多孔性金属-有機ナノチューブ, 錯体化学若手の会勉強会・東北支部講演会, 山形大学, 2015/09/31 (招待講演)

(4) **大坪主弥**, 多孔性金属-有機ナノチューブにおけるプロトン輸送空間, 分子研研究会「金属錯体の非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質創成科学」, 岡崎コンファレンスセンター, 2016/3/5 (招待講演)

(5) **K. Otsubo**, K. Sugimoto, S. Kawaguchi, A. Fujiwara, H. Kitagawa, Structural and electronic properties of halogen-bridged mixed-valence platinum compounds with [2]rotaxanes, 錯体化学第 66 回討論会 2016, 福岡大学, 2016/9/11

(6) **K. Otsubo**, K.-i. Otake, K. Sugimoto, H. Kitagawa, Proton Conduction in a Hydrophobic Nanospace of Metal-Organic Nanotubes, 42nd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC 2016), Brest, France, 2016/7/8

(7) **K. Otsubo**, H. Kitagawa, Confined Water in a Hydrophobic Channel of a Metal-Organic Nanotube: Ice-tube Formation and High Proton Conduction, 2nd Korea-Japan Joint Symposium on Hydrogen in Materials, Gachon University, Korea, 2016/11/19 (招待講演)

(8) **K. Otsubo**, H. Kitagawa, Confined Water in a Hydrophobic Channel of a Synthetic Nanotube: Ice-tube Formation and High

Proton Conduction, The 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-18), Soria Moria hotell og konferansesenter, Oslo, Norway, 2016/9/20 (招待講演)

(10) **K. Otsubo**, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, Synthesis and physical properties of a novel two-legged MX-tube-type compound with flexible linker ligand, 日本化学会第 97 春季年会 2017, 慶應義塾大学, 2017/3/18

(11) **K. Otsubo**, K. Sugimoto, A. Fujiwara, H. Kitagawa, Synthesis and electronic properties of a novel two-legged MX-tube complex with flexible ligand, 錯体化学会第 67 回討論会 2017, 北海道大学, 2017/9/16

(12) **大坪主弥**, SPring-8 の高輝度放射光を利用した多孔性金属錯体の研究例, 新学術領域研究「配位アシンメトリ」融合基礎・実習コースセミナー「配位アシンメトリにおける放射光先端計測の利活用法」, SPring-8, 2018/1/17 (招待講演)

(13) **K. Otsubo**, Creation of Novel Materials Situated in Dimensional Crossover Region and Investigation of Their Physical Properties, 日本化学会第 98 春季年会 2018, 日本大学, 2018/3/20 (招待講演)

[図書] (計 1 件)

(1) 大坪 主弥、北川 宏、応用物理、ナノサイズの薄膜化により動的なゲート開閉挙動を示す金属有機構造体、86、474-477、2017

[産業財産権]

該当なし

[その他]

ホームページ:

[http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/j\\_index.html](http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/j_index.html)

6. 研究組織

研究代表者

大坪 主弥 (OTSUBO, Kazuya)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 90601005