

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月25日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22750053

 研究課題名（和文） 保護－脱保護法により酸性基を導入した配位高分子を用いた  
アルカリイオン伝導体の開発

 研究課題名（英文） Creation of Alkaline Ion Conductor with Metal-Organic Frameworks  
Having Acidic Functional Groups by Protection and Deprotection Method

研究代表者

山田 鉄兵 (YAMADA TEPPEI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10404071

研究成果の概要（和文）：

ナノサイズで細孔を有する配位高分子に、酸性基を導入する新しい手法を開発した。酸性基に有機反応により保護基を導入し、保護基を持った配位子と金属イオンを混ぜることで酸点を有する新規配位高分子を得た。そこに多様なイオン種を導入することで高イオン伝導体を構築することに成功した。

研究成果の概要（英文）：

Novel method for introducing acidic functional groups was invented onto the inner surface of the metal-organic frameworks. Acidic functional groups were protected by organic group, which were reacted with metal ions to obtain novel MOFs having acidic functional groups. We also succeeded in introducing various kinds of ionic species and also in finding MOFs showing high ionic conductivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：配位高分子、保護－脱保護法、イオン伝導

## 1. 研究開始当初の背景

配位高分子は多様な空孔サイズ・空孔雰囲気構築可能であり、内部に酸点を導入することで高プロトン伝導体を構築できることが徐々に分かってきた。

## 2. 研究の目的

そこで自在に酸点を導入することの出来る保護-脱保護法を展開し、多様な酸点を導入

する手法を確立すると共に、保護－脱保護法を用いて、架橋配位子中のヒドロキシル基、ホスホ基及びスルホ基といった酸性残基をフレームワークに導入した配位高分子を合成し、配位高分子の細孔内に取り込まれた酸性基にイオン交換によりアルカリイオンをドーピングし、伝導度を評価し、高イオン伝導体の構築を目指した。

### 3. 研究の方法

ホスホキシ基に着目し、ホスホキシ基を種々の有機配位子で保護した後錯形成を行うことで、新規配位高分子の構築を目指した。また得られた配位高分子の酸点を評価を行った。

### 4. 研究成果

(1) 配位高分子内部への水及びアンモニアの吸着挙動を調べる

配位高分子内部へ酸点を導入した配位高分子の水分子およびアンモニア吸着挙動を検討した。多様な配位高分子における水分子吸着挙動を詳細に調べ、水分子がどのように酸点と相互作用するかを見出した。さらに反応性の高いアンモニアを安定に吸着する配位高分子を種々見出し、その吸着量を見積もることに成功した。得られた水・アンモニア吸着配位高分子のプロトン伝導性を測定したところ、水やアンモニアの吸着に伴うプロトン伝導性の急激な上昇が見出された。さらに、水・アンモニアの共吸着を行うことで、プロトン伝導性が、水もしくはアンモニアを単独で吸着させたのに比べ、2桁以上高いことがわかった。これは導入した酸点がアンモニアにプロトンを渡すと共に、水と水素結合することで、アンモニウムイオンが酸点から離れ、伝導パスを形成したためであり、このような伝導メカニズムを世界で初めて達成した。

(2) 保護-脱保護法により得た官能基を基にしたアルカリ金属イオンの導入

多様な配位高分子にアルカリイオンを導入することに成功した。さらにアルカリ金属イオンとの交換反応を行い、反応時間に対しプロットすると、アルカリ金属イオンの吸着が見られたことから、アルカリ金属イオンを取り込むことを見出した。

[雑誌論文] (計 20 件)

1. Yamasaki Shuhei, Yamada Teppei, Kobayashi Hirokazu, Kitagawa Hiroshi, Preparation of Sub-10 nm AgI Nanoparticles and a Study on their Phase Transition Temperature, Chem.-Asian J., 査読有, Vol. 8, No. 1, 2013, pp. 73-75.  
DOI : 10.1002/asia.201200790  
<http://dx.doi.org/10.1002/asia.201200790>
2. Xu Gang, Otsubo Kazuya, Yamada Teppei, Sakaida Shun, Kitagawa Hiroshi, Superprotonic Conductivity in a Highly Oriented Crystalline Metal-Organic Framework Nanofilm, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 135, No. 20, 2013, pp. 7438-7441.  
DOI : 10.1021/ja402727d  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja402727d>
3. Okawa Hisashi, Sadakiyo Masaaki, Yamada Teppei, Maesato Mitsuhiro, Ohba Masaaki, Kitagawa Hiroshi, Proton-Conductive Magnetic Metal-Organic Frameworks, {NR<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>COOH)}[M<sub>1</sub>IM<sub>2</sub>III(ox)<sub>3</sub>]: Effect of Carboxyl Residue upon Proton Conduction, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 135, No. 6, 2013, pp. 2256-2262.  
DOI : 10.1021/ja309968u
4. Karim Mohammad Razaul, Hatakeyama Kazuto, Matsui Takeshi, Takehira Hiroshi, Taniguchi Takaaki, Koinuma Michio, Matsumoto Yasumichi, Akutagawa Tomoyuki, Nakamura Takayoshi, Noro Shin-ichiro, Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Hayami Shinya, Graphene Oxide Nanosheet with High Proton Conductivity, J. Am. Chem. Soc., 2013.  
DOI : 10.1021/ja401060q  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja401060q>
5. Ishimoto Takayoshi, Ogura Teppei, Koyama Michihisa, Yang Lifan, Kinoshita Shozo, Yamada Teppei, Tokunaga Makoto, Kitagawa Hiroshi, A Key Mechanism of Ethanol Electrooxidation Reaction in a Noble-Metal-Free Metal-Organic Framework, J. Phys. Chem. C, 査読有, Vol. 117, No. 20, 2013, pp. 10607-10614.  
DOI : 10.1021/jp4031046  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp4031046>
6. Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Syntheses of metal-organic frameworks with protected phosphonate ligands, CrystEngComm, 査読有, Vol. 14, No. 12, 2012, pp. 4148-4152.  
<http://dx.doi.org/10.1039/C2CE25358E>
7. Xu Gang, Yamada Teppei, Otsubo Kazuya, Sakaida Shun, Kitagawa Hiroshi, Facile "Modular Assembly" for Fast Construction of a Highly Oriented Crystalline MOF Nanofilm, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 134, No. 40, 2012, pp. 16524-16527.  
DOI : 10.1021/ja307953m  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja307953m>
8. Shigematsu Akihito, Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Selective Separation of Water, Methanol, and Ethanol by a Porous Coordination Polymer Built with a Flexible Tetrahedral Ligand, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 134, No. 32, 2012, pp. 13145-13147.  
DOI : 10.1021/ja306401j  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja306401j>
9. Sen Susan, Nair Nisanth N., Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Bharadwaj Parimal K., High Proton Conductivity by a Metal-Organic Framework Incorporating ZnO Clusters with Aligned Imidazolium

- Groups Decorating the Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 134, No. 47, 2012, pp. 19432-19437.  
DOI : 10.1021/ja3076378  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja3076378>
10. Sadakiyo Masaaki, Okawa Hisashi, Shigematsu Akihito, Ohba Masaaki, Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Promotion of Low-Humidity Proton Conduction by Controlling Hydrophilicity in Layered Metal-Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 134, No. 12, 2012, pp. 5472-5475.  
DOI : 10.1021/ja300122r
  11. Yamada Takeshi, Yonamine Ryo, Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Tyagi Madhusudan, Nagao Michihiro, Yamamuro Osamu, Quasi-Elastic Neutron Scattering Studies on Dynamics of Water Confined in Nanoporous Copper Rubinate Hydrates, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, Vol. 115, No. 46, 2011, pp. 13563-13569.  
DOI : 10.1021/jp2029467  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp2029467>
  12. Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Synthesis of a novel isoreticular metal-organic framework by protection and complexation of 2,5-dihydroxyterephthalic acid, *Supramol. Chem.*, 査読有, Vol. 23, No. 3-4, 2011, pp. 315-318.  
DOI : 10.1080/10610278.2010.531138  
<http://dx.doi.org/10.1080/10610278.2010.531138>
  13. Yamada Teppei, Iwakiri Shoji, Hara Takafumi, Kanaizuka Katsuhiko, Kurmoo Mohamedally, Kitagawa Hiroshi, Porous Interpenetrating Metal-Organic Frameworks with Hierarchical Nodes, *Cryst. Growth Des.*, 査読有, Vol. 11, No. 5, 2011, pp. 1798-1806.  
DOI : 10.1021/cg1017278  
<http://dx.doi.org/10.1021/cg1017278>
  14. Tokuda Yomei, Oku Satoshi, Yamada Teppei, Takahashi Masahide, Yoko Toshinobu, Kitagawa Hiroshi, Ueda Yoshikatsu, Structure manufacturing of proton-conducting organic-inorganic hybrid silicophosphate membranes by solventless synthesis, *J. Mater. Res.*, 査読有, Vol. 26, No. 6, 2011, pp. 796-803.  
DOI : 10.1557/jmr.2010.89
  15. Shigematsu Akihito, Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Wide Control of Proton Conductivity in Porous Coordination Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 133, No. 7, 2011, pp. 2034-2036.  
DOI : 10.1021/ja109810w  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja109810w>
  16. Sadakiyo Masaaki, Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Hydroxyl Group Recognition by Hydrogen-Bonding Donor and Acceptor Sites Embedded in a Layered Metal-Organic Framework, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, Vol. 133, No. 29, 2011, pp. 11050-11053.  
DOI : 10.1021/ja203291n  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja203291n>
  17. Yang Lifeng, Kinoshita Shozo, Yamada Teppei, Kanda Seiichi, Kitagawa Hiroshi, Tokunaga Makoto, Ishimoto Takayoshi, Ogura Teppei, Nagumo Ryo, Miyamoto Akira, Koyama Michihisa, A Metal-Organic Framework as an Electrocatalyst for Ethanol Oxidation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, Vol. 49, No. 31, 2010, pp. 5348-5351.  
DOI : 10.1002/anie.201000863  
<http://dx.doi.org/10.1002/anie.201000863>
  18. Yamada Takeshi, Yonamine Ryo, Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Yamamuro Osamu, Calorimetric and Neutron Diffraction Studies on Transitions of Water Confined in Nanoporous Copper Rubinate, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, Vol. 114, No. 25, 2010, pp. 8405-8409.  
DOI : 10.1021/jp912212m  
<http://dx.doi.org/10.1021/jp912212m>
  19. Yamada Teppei, Morikawa Shota, Kitagawa Hiroshi, Structures and Proton Conductivity of One-Dimensional M(dhbq) $\cdot$ nH<sub>2</sub>O (M = Mg, Mn, Co, Ni, and Zn, H<sub>2</sub>(dhbq) = 2,5-Dihydroxy-1,4-benzoquinone) Promoted by Connected Hydrogen-Bond Networks with Absorbed Water, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, Vol. 83, No. 1, 2010, pp. 42-48.  
DOI : 10.1246/bcsj.20090216  
[http://www.jstage.jst.go.jp/article/bcsj/83/1/83\\_42/article](http://www.jstage.jst.go.jp/article/bcsj/83/1/83_42/article)
  20. Kanaizuka Katsuhiko, Iwakiri Shoji, Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, Design and Characterization of a Polarized Coordination Polymer of a Zinc(II) Biphenyldicarboxylate Bearing a Sulfone Group, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 39, No. 1, 2010, pp. 28-29.  
DOI : 10.1246/cl.2010.28  
[http://www.jstage.jst.go.jp/article/cl/39/1/39\\_28/article](http://www.jstage.jst.go.jp/article/cl/39/1/39_28/article)

[図書] (計2件)

1. 山田 鉄兵, 保護-脱保護法による配位高分子への官能基の導入, 京都大学低温物質科学研究センター誌, 京都大学低温物質科学センター, 査読有, Vol. 17, 2010, pp. 3-9.
2. 山田 鉄兵, 北川 宏, PCP/MOF の物理機能, CSJ カレントレビュー 03 革新的な多孔質材料 空間を持つ機能性物質の

- 創成、査読有、Vol. 3、2010、pp. 59-62.
3. 山田 鉄兵、木下 昌三、北川 宏、非白金触媒を配位高分子で実現、Bulletin of the Ceramic Society of Japan、日本セラミックス協会、査読有、Vol. 45、2010、pp. 930.
  4. 山田 鉄兵、北川 宏、燃料電池への元素戦略的アプローチ —配位高分子による非白金電極触媒、月刊化学、化学同人、査読有、Vol. 66、2011、pp. 36-41.
  5. 山田 鉄兵、北川 宏、牧浦 理恵、多孔性配位高分子と触媒特性、触媒技術の動向と展望、査読有、Vol. 2011、2011、pp. 81-89.
  6. 山田 鉄兵、木下 昌三、北川 宏、触媒作用と伝導性を併せもつ配位高分子の誕生、現代化学、東京化学同人、査読有、Vol. 478、2011、pp. 50-54.
  7. Yamada Teppei, Kitagawa Hiroshi, in Metal-Organic Frameworks: Materials, Properties and Applications, eds. O. L. Ortiz and L. D. Ramirez, Nova publishers, 2012, pp. 277-290.
  8. 山田 鉄兵、エネルギーに対する「脇役の技術」、Bull. Chem. Soc. Coord. Chem.、査読有、Vol. 60、2012、pp. 45-47.
  9. 山田 鉄兵、北川 宏、空間設計の多彩さが生むプロトン伝導性やマルチフェロイック特性、現代化学、査読有、Vol. 493、No. 4、2012、pp. 44-45.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

受賞

1. 第 62 回進歩賞 (日本化学会)  
酸性配位高分子を用いたプロトン伝導体の創成、2013 年 3 月
2. 錯体化学会研究奨励賞 (錯体化学会)  
配位高分子を用いたプロトン伝導体の創成、2012 年 9 月
3. 第 1 回新化学技術研究奨励賞 (新化学技術推進協会) 課題 2 : 世界に先駆ける新製品開発に資する「新素材」実現のための基礎的・基盤的研究  
細孔内物質の相転移コントロールによる「漏れない液体」、2012 年 5 月 25 日

ホームページ等

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~kimizuka/>

<http://www.chem.kyushu-u.ac.jp/~cms/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 鉄兵 (YAMADA TEPPEI)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 10404071