

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手 B

研究期間：2011～2012

課題番号：23750155

研究課題名（和文） 配位高分子の規則性一次元空間を利用するイオン輸送機能の創出

研究課題名（英文） Function of ion transport in 1-D channels of porous coordination polymer

研究代表者

堀毛 悟史 (HORIKE SATOSHI)

京都大学・工学研究科・合成・生物化学専攻・助教

研究者番号：70552652

研究成果の概要（和文）：一次元細孔を持つ配位高分子の内部空間にイミダゾールなどのプロトンキャリアを充填することで無加湿プロトン伝導挙動を見出した。特に Zn^{2+} イオンを用いた 100～200 度の範囲で 10^{-3} S/cm 以上の無加湿プロトン伝導を示す化合物を作ること成功した。伝導のメカニズムは固体 NMR の観測から議論した。本成果によって結晶性のポリマー構造でありながら、柔粘性結晶挙動を示す新たな物質群を提示することができた。

研究成果の概要（英文）：Coordination polymer having 1 nm of 1-D channels are suitable to accommodate the proton carrier molecules and we observed the anhydrous proton conductivity above 100 degC. The accommodated azoles are able to rotate in solid state, and the dynamic behavior provides the anhydrous proton conduction. The conductivity were monitored by solid state NMR and impedance spectroscopy, and the optimized structure shows over 10^{-3} S/cm of conductivity.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：イオン伝導、錯体化学、固体 NMR、配位高分子

1. 研究開始当初の背景

多孔性の配位高分子はガス吸蔵や分離など、ガスに関する機能において多く報告されていたが、イオン伝導や輸送に関するイオニクス機能は限られていた。一方で 1 nm 程度の一次元細孔を持つ多孔性配位高分子においては、同程度のサイズの分子が内包されたとき、バルクとは大きく異なる運動が誘起されることがわかっており、この内部における動的挙動を用いると、イオニクス機能においても新しい現象が見出されるのではないかという期待があった。そこで本研究では様々な一次元細孔・チャネルを持つ配位高分子を

用い、どのようなイオンキャリア分子を複合化させると伝導挙動が見出されるか、そしてどのように異方的にイオンが輸送されるのかを検討することとした。

2. 研究の目的

1 nm 程度の一次元細孔を持つ多孔性配位高分子を数種類用い、その内部にプロトンキャリアとして働くアゾール系分子を様々な手法によって内包させ、得られる複合体のイオン伝導機能について詳細に調べることによって新たなイオン伝導性化合物の創出を目的とした。また一次元・二次元的にイオン

が伝導する固体は高い伝導異方性を持ちうるため、その挙動についての考察も目的とした。

3. 研究の方法

イオンキャリアの内包実験については、合成時に内包させる方法、多孔性配位高分子を合成したのち、気相法で導入する方法、および液相法で導入する方法の3通りを検討した。それぞれの手法で得られた粉末の複合体は粉末および単結晶 X線回折より結晶構造の同定を行い、熱安定性を TGS、DSC から行い、またイオン伝導挙動は誘電測定から見積もった。イオン伝導のメカニズムにおいては特に固体 NMR (観測核: ^1H , ^2H , ^{13}C , ^31P) を様々な測定法を併用することによって明らかとした。

4. 研究成果

$\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})$ ($\text{ndc} = 2,6\text{-naphthalenedicarboxylate}$) の組成からなる多孔性配位高分子は約 1nm の一次元細孔を有し、熱的・化学的耐性が高い。この化合物を用い、内部にプロトンキャリアとしてヒスタミンを用い導入を行った。この得られた複合体は無加湿でヒスタミンの持つプロトンキャリア性により高いプロトン伝導を示し、 150°C にて $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の値を示すことがわかった。この高い伝導度は3時間以上温度をキープしてもほぼ落ちることはなく、安定に伝導を示す。また固体 NMR 測定より、内部のヒスタミンは一次元細孔によって分子一つ一つが孤立しながら配列しており、効率的にプロトンを細孔に沿って受渡していることがわかった。

また複合体の他に、イオン伝導を示す多孔性配位高分子の合成手法の拡張のため、以下の2つの成果を得た。ひとつめはプロトン伝導性置換基として知られる SO_3H 基を導入した新たな多孔性配位高分子の合成を行った。 $2\text{-SO}_3\text{H}$ -テレフタル酸と Zr^{4+} イオンを用いると多孔性構造が得られるが、その構造は熱的に安定ではなかったため、 $2\text{-SO}_3\text{H}$ -テレフタル酸とともにテレフタル酸と一緒に用い、配位子固溶化手法によって構造を組み上げると、十分な量の SO_3H を持ち、かつ安定な多孔性配位高分子を得ることに成功した。ふたつめはイオン伝導度の向上だけではなく、伝導挙動を示す温度領域を拡張 (特に高温側) するため、不飽和金属サイトを持つ Zn^{2+} 多孔性配位高分子を用い、この内部にヒスタミンを導入することによってヒスタミンのアルキルアミン基を金属サイトに配位させた複合体を合成した。配位結合によって伝導挙動の高温化が可能となった。

より結晶性の高い構造におけるプロトン伝導体は長期的な熱安定性の向上において

も重要である。 Zn^{2+} 、リン酸アニオンとアゾールを反応させることにより、二種類のプロトン伝導性配位高分子結晶を得た。イミダゾールから得られる $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)(\text{HP}_04)](\text{ImH}_2)$ ($\text{ImH}_2 =$ プロトン化イミダゾール)は Zn^{2+} とリン酸アニオンが架橋した一次元鎖構造を持ち、内部にプロトン化したイミダゾールが一次的に連結しながら内包されている。この構造もまた、結晶性の配位高分子の一次元空間をプロトン伝導に用いている。室温では伝導を示さないが 80°C において内部のイミダゾールが急激に回転を開始し、それに伴いプロトン伝導が発現する。 130 度において $2.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の無加湿伝導が得られ、 H_2 と O_2 (空気) から得られる開回路電圧測定でも安定した電圧が得られたことからプロトン (H^+) が伝導していることが確認された。

また $1,2,4$ -トリアゾールを用いた場合、 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)(1,2,4\text{-triazole})]$ の組成を持つ二次元レイヤー構造が得られた。レイヤー上で酸性で回転可能な H_2PO_4 基が連続的に配置されており、それぞれが回転運動でプロトンを受け渡すことで伝導が二次元的に起こることを確認した。 150 度において $1.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の無加湿伝導が得られ実際、レイヤー上のみで伝導が優先的に起こるかどうかなを確認するため、単結晶を用いて電極を各結晶面に取り付け、それぞれの面内の伝導度を測定したところ、 100 倍以上の伝導異方性が観測されたことから、確かに二次元レイヤー上で優先的に伝導が起こっていることがわかった。

以上のように、配位高分子にプロトンキャリアを付与する方法として様々な方法 (同時合成法・気相法・液相法) を用いることにより、特にアゾール系分子の複合体によって多彩な構造を持つ無加湿プロトン伝導を見出すことに成功した。高い異方性伝導を持つものも実験的に確認し、配位高分子の高い設計性によるイオンの動的機能の制御に向けた手がかりを得た。

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 16 件)

(1) Satoshi Horike, Yusuke Kamitsubo, Munehiro Inukai, Tomohiro Fukushima, Daiki Umeyama, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa
Post-synthesis modification of a porous coordination polymer by LiCl to enhance H^+ transport
J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 4612-4615.

(査読有り)

(2) Yuh Hijikata, Satoshi Horike, Masayuki Sugimoto, Munehiro Inukai, Tomohiro Fukushima, Susumu Kitagawa

Pore design of two-dimensional coordination polymers toward selective adsorption

Inorg. Chem. 2013, 52, 3634-3642.

(査読有り)

(3) Keisuke Kishida, Satoshi Horike, Kanokwan Kongpatpanich, Susumu Kitagawa

Soft 2-D layer porous coordination polymers with 1,2-di(4-pyridyl)ethane

Aust. J. Chem. 2013, 66, 464-469.

(査読有り)

(4) Satoshi Horike, Masayuki Sugimoto, Kanokwan Kongpatpanich, Yuh Hijikata, Munehiro Inukai, Daiki Umeyama, Shinji Kitao, Makoto Seto, Susumu Kitagawa

Fe²⁺ Layered Porous Coordination Polymers and Soft Encapsulation of Guest via Redox Activity

J. Mater. Chem. A. 2013, 1, 3675-3679.

(査読有り)

(5) Shin-ichiro Noro, Yuh Hijikata, Munehiro Inukai, Tomohiro Fukushima, Satoshi Horike, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Tomoyuki Akutagawa, Takayoshi Nakamura

Highly Selective CO₂ Adsorption Accompanied with Low-Energy Regeneration in a Two-Dimensional Cu(II) Porous Coordination Polymer with Inorganic Fluorinated PF₆⁻ Anions

Inorg. Chem. 2012, 52, 280-285.

(査読有り)

(6) Munehiro Inukai, Satoshi Horike, Daiki Umeyama, Yuh Hijikata, Susumu Kitagawa

Investigation of post-grafted groups of a porous coordination polymer and its proton conduction behavior

Dalton Trans. 2012, 41, 13261-13263.

(査読有り)

(7) Tomohiro Fukushima, Satoshi Horike, Hirokazu Kobayashi, Masahiko Tsujimoto, Seiji Isoda, Maw Lin Foo, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Susumu Kitagawa

Modular Design of Domain Assembly in Porous Coordination Polymer Crystals via Reactivity-Directed Crystallization Process

J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 13341-13347.

(査読有り)

(8) Daiki Umeyama, Satoshi Horike, Munehiro Inukai, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa

Inherent Proton Conduction in 2-D Coordination Framework

J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 12780-12785.

(査読有り)

(9) Elsa Quartapelle Procopio, Tomohiro Fukushima, E. Barea, Jorge A. R. Navarro, Satoshi Horike, Susumu Kitagawa

A Soft Copper(II) Porous Coordination Polymer with Unprecedented Aqua Bridge and Selective Adsorption Properties

Chem. Eur. J. 2012, 18, 13117-13125.

(査読有り)

(10) Maw Lin Foo, Satoshi Horike, Tomohiro Fukushima, Yuh Hijikata, Yoshiki Kubota, Masaki Takata, Susumu Kitagawa

Ligand-based Solid Solution Approach to Stabilisation of Sulphonic Acid Groups in Porous Coordination Polymer Zr₆O₄(OH)₄(BDC)₆ (UiO-66)

Dalton Trans. 2012, 41, 13791-13794.

(査読有り)

(11) Satoshi Horike, Keisuke Kishida, Yoshihiro Watanabe, Yasutaka Inubushi, Daiki Umeyama, Masayuki Sugimoto, Tomohiro Fukushima, Munehiro Inukai, Susumu Kitagawa

Dense Coordination Network Capable of Selective CO₂ Capture from C₁ and C₂ Hydrocarbons

J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 9852-9855.

(査読有り)

(12) Masakazu Higuchi, Kohei Nakamura, Satoshi Horike, Yuh Hijikata, Nobuhiro Yanai, Tomohiro Fukushima, Jungeun Kim, Kenichi Kato, Masaki Takata, Daisuke Watanabe, Shinji Oshima, Susumu Kitagawa

Design of Flexible Lewis Acidic Sites in Porous Coordination Polymers by using the Viologen Moiety

Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 8369-8372.

(査読有り)

(13) Satoshi Horike, Daiki Umeyama, Munehiro Inukai, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa

Coordination-Network-Based Ionic Plastic Crystal for Anhydrous Proton Conductivity

J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7612-7615.
(査読有り)

(14) Maw Lin Foo, Satoshi Horike, Yasutaka Inubushi, Susumu Kitagawa
An Alkaline Earth I300 Porous Coordination Polymer: [Ba2TMA(NO3)(DMF)] (H3TMA = trimesic acid)
Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 6107-6111.
(査読有り)

(15) Keisuke Kishida, Satoshi Horike, Keiji Nakagawa, Susumu Kitagawa
Synthesis and Adsorption Properties of Azulene-Containing Porous Interdigitated Framework
Chem. Lett. 2012, 41, 425-426.
(査読有り)

(16) Satoshi Horike, Yasutaka Inubushi, Takashi Hori, Tomohiro Fukushima, Susumu Kitagawa
A Solid Solution Approach to 2D Coordination Polymers for CH4/CO2 and CH4/C2H6 Gas Separation: Equilibrium and Kinetic Studies
Chem. Sci. 2012, 3, 116-120.
(査読有り)

[学会発表] (計 5 件)

(1) 分子研研究会「金属錯体機能の根源を探る～分子構造とその変化様式の探求最前線」
2013/3/13 (分子科学研究所)
「配位高分子構造のダイナミクスが誘起するイオン伝導機能」

(2) iCeMS Trilateral Australia-USA-Japan Symposium on Porous Materials
“Ion transfer in the restricted channels of coordination polymer” 2013/3/8 (京都大学)

(3) International meeting “Nanomaterial Futures” of Bristol Centre for Functional Nanomaterials 2013/2/19 (ブリストル大学)
“Dynamic coordination framework materials for new energy resources”

(4) 第 92 回日本化学会年会「多孔性錯体の動的結晶化学を用いた環境・エネルギー固体材料の開発」 2012/3/26 (慶應義塾大学)

(5) 第 62 回錯体化学討論会「Porous coordination polymer as crystalline ion transporter」 2011/9/17 (富山大学)

[図書] (計 5 件)

(1) 空間の「柔らかさ」を利用した CO2 分離
堀毛悟史、犬伏康貴
現代化学 2012 年 4 月、pp. 38-39 東京化学同人

(2) Metal-Organic Frameworks : Applications from Catalysis to Gas Storage
Part 1 - Design of Porous Coordination Polymers/Metal-Organic Frameworks: Past, Present and Future
Satoshi Horike, Susumu Kitagawa
Wiley-VCH July 2011, pp. 3-21.

(3) イオン伝導性配位高分子
堀毛悟史
化学と工業 2012 年 11 月号、pp. 884-885
「飛翔する若手研究者」 日本化学会

(4) 配位高分子を用いたリチウム二次電池—無機・有機に続く第三の材料となるか—
堀毛悟史
化学 2012 年 11 月号、pp. 67-68 「注目の論文」欄 (株)化学同人

(5) 多孔性配位高分子 (PCP) /金属有機構造体 (MOF) の基礎
堀毛悟史、坂本裕俊、杉本雅行、福島知宏、岸田圭輔、梅山大樹、北川進
材料科学の基礎 第7号 2012 刊行、pp. 2-13
シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀毛 悟史 (HORIKE SATOSHI)
京都大学・工学研究科・合成・生物化学専
攻・助教
研究者番号：70552652

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：