

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26708006

研究課題名(和文) 固液相転移を示す配位高分子結晶の理解と機能開拓

研究課題名(英文) Study of coordination polymer showing crystal melting

研究代表者

堀毛 悟史 (HORIKE, SATOSHI)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・准教授

研究者番号：70552652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンと架橋性配位子からなる結晶を配位高分子、Coordination Polymer (CP) と呼び、ガス吸着材料や触媒等への検討が進んでいる。本研究ではCP結晶の融解、ガラス化、といった相転移の制御と機能制御について検討を行った。研究前半ではどのようなCPが結晶融解を示すかを系統的に調べた。研究後半では安定な液相を有するCPを利用したガラス化によるイオン伝導性の大幅な向上、あるいは液相中への分子ドーブによるイオンスイッチ性材料の合成を行い、CP結晶の融解やガラス化現象により実現できる独自の機能設計を示した。

研究成果の概要(英文)：Coordination polymer (CP) is a crystalline material composed of metal ions and bridging ligands. Most of the research of CP are for crystalline phase, and this research focused on the phase transition of CP such as crystal melt, crystal-to-glass transformation. In the first research period, we investigated the appropriate composition of CP which show crystal melt/vitrification. We then moved to design the unique functionality based on the melting CP crystal. We found high ion conductive CP glass, switching of ion current in CP glass, and porous CP glass for example. Some has also the property of transparency and it is promising to design multifunctional CP such as optics/conductivity.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 固液相転移 イオン伝導 ガラス

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと架橋性配位子が交互に連結して得られる構造体を配位高分子と呼び、多彩な結晶構造から多孔体、触媒、伝導体などの機能材料展開が行われてきた。しかし研究開始時点で配位高分子の膨大な研究はほぼすべて「結晶相」のみを対称としており、アモルファスや固体-液体相転移の研究はなかった。配位高分子のアモルファス相(ガラス相)や液相を自在に扱うことができれば、機能の向上、付与、材料形状の多様性に大きな広がりを与える。

2. 研究の目的

本研究では配位高分子の液体化、ガラス化など様々な相転移挙動を合成、解析の両面から理解し、これまでの結晶相では不可能である機能の発現、さらに新たなガラス材料としての可能性を探ることを目的とした。

3. 研究の方法

配位高分子のほぼ全ては温度を上げることによって分解し、酸化物や炭素へと不可逆的に代わる。配位高分子結晶が温度を上げることにより液相を有するかどうかは金属イオンと架橋性配位子の有する構造や電子特性に大きく依存するため、様々な組成の配位高分子を合成し、熱物性を DSC や TGA で評価を行うことによって融解現象と組成・構造との相関を検討した。また得られる配位高分子結晶のガラス相や液相を介し、どのような機能、とくにイオニクス機能や光学機能が得られるのか、その機能性材料としての可能性を検討した。

4. 研究成果

結晶融解性配位高分子のライブラリを増やすため様々な組成の構造について合成、熱物性評価(TGA, DSC)を行ったところ、Cu⁺, Zn²⁺, Cu²⁺イオンからなる配位高分子の一部が結晶融解することを確認した。これらはいずれも構造次元性が1次元あるいは2次元であった。いくつかの試料について融解状態をクエンチし、ガラスを得た。そのガラス相において固体 NMR、粉末 X 線回折による PDF 解析、X 線吸収、その他分光を併用し構造解析を試みたところ、大幅にもととの結晶構造からディスオーダーした構造になっているが、金属イオン周りの配位環境はいずれも保たれていることがわかった。また PDF 解析から金属イオン-金属イオン周期に由来するピークが弱いながら残っており、構造中的一部分はもととの結晶構造で持つネットワーク構造が保たれていることが示唆された。

上記知見をもとに機能発現へ展開した。例えば[Cd(1,2,4-triazole)₂(H₂PO₄)₂]の組成からなる2次元配位高分子はリン酸アニオン由来のプロトン伝導性を示すが、その値は小さい。この粉末結晶に対しアルゴン雰囲気中でボールミル処理を施すことにより構造が

ランダムとなり、DSC や機械特性の評価よりガラス相であることを見出した。このガラス相のイオン伝導度は結晶相と比べ数桁高いことが見出された。

また[Zn(HPO₄)(H₂PO₄)]·(C₃N₂H₅)₂ (C₃N₂H₅ = プロトン化イミダゾール)組成を有する配位高分子は一次元であり、プロトン伝導特性を示す。この結晶は160℃において結晶融解を示すことを利用し、安定な液相を準備したのち、光照射によって可逆的にプロトンを放出・再結合できるピラニン分子をドーピングした。このピラニン溶解相をゆっくり室温までクエンチすると均一なガラスあるいは結晶が得られる。ガラス相においてプロトン伝導度を光照射のオン、オフを繰り返しながら測定したところ、内部のピラニン分子のプロトン放出と再結合に由来しプロトン伝導特性も可逆的にスイッチすることを確認した。

以上本研究では配位高分子結晶の分野において非常に稀である結晶融解現象あるいは結晶-ガラス相転移という相転移挙動を見出し、合成と評価によってそれら相転移を示しうる配位高分子の組成の理解、およびガラス相の構造情報の理解を行った。さらに液体相やガラス相に由来する独自のイオニクス特性を見出した。

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17件、全て査読有り)

1. Umeyama, D.; Horike, S.; Inukai, M.; Itakura, T.; Kitagawa, S. Reversible solid-to-liquid phase transition of coordination polymer crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 864-870.
2. Horike, S.; Kadota, K.; Itakura, T.; Inukai, M.; Kitagawa, S. Synthesis of magnesium ZIF-8 from Mg(BH₄)₂. *Dalton Trans.* 2015, 44, 15107-15110.
3. Fujiwara, Y.; Horike, S.; Kongpatpanich, K.; Sugiyama, T.; Tabori, N.; Nishihara, H.; Kitagawa, S. Control of pore distribution of porous carbons derived from Mg²⁺ porous coordination polymers. *Inorg. Chem. Front.* 2015, 2, 473-476.
4. Umeyama, D.; Horike, S.; Tassel, C.; Kageyama, H.; Higo, Y.; Hagi, K.; Ogiwara, N.; Kitagawa, S. Pressure-induced amorphization of a dense coordination polymer and its impact on proton conductivity. *Appl Mater.* 2014, 2, 124401.
5. Kongpatpanich, K.; Horike, S.; Sugimoto, M.; Fukushima, T.; Umeyama, D.; Tsutsumi, Y.; Kitagawa, S. Synthesis and porous properties of

- chromium azolate porous coordination polymers. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 9870-9875.
6. Inukai, M.; Horike, S.; Chen, W. Q.; Umeyama, D.; Itakura, T.; Kitagawa, S. Template-directed proton conduction pathways in a coordination framework. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 10404-10409.
 7. Horike, S.; Chen, W.; Itakura, T.; Inukai, M.; Umeyama, D.; Asakura, H.; Kitagawa, S. Order-to-disorder structural transformation of a coordination polymer and its influence on proton conduction. *Chem. Commun.* 2014, 50, 10241-10243.
 8. Chen, W.; Horike, S.; Inukai, M.; Kitagawa, S. Study on a 2D layer coordination framework showing order-to-disorder phase transition by ionothermal synthesis. *Polymer J.* 2014, 47, 141-145.
 9. Itakura, T.; Horike, S.; Inukai, M.; Kitagawa, S. Freeze-drying synthesis of an amorphous Zn²⁺ complex and its transformation to a 2-D coordination framework in the solid state. *Dalton Trans.* 2016, 45, 4127-4131.
 10. Chen, W.; Horike, S.; Umeyama, D.; Ogiwara, N.; Itakura, T.; Tassel, C.; Goto, Y.; Kageyama, H.; Kitagawa, S. Glass Formation of a Coordination Polymer Crystal for Enhanced Proton Conductivity and Material Flexibility. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 5195-5200.
 11. Umeyama, D.; Funnell, N. P.; Cliffe, M. J.; Hill, J. A.; Goodwin, A. L.; Hijikata, Y.; Itakura, T.; Okubo, T.; Horike, S.; Kitagawa, S. Glass formation via structural fragmentation of a 2D coordination network. *Chem. Commun.* 2015, 51, 12728-12731.
 12. Kongpatpanich, K.; Horike, S.; Fujiwara, Y.; Ogiwara, N.; Nishihara, H.; Kitagawa, S. Formation of Foam-like Microstructural Carbon Material by Carbonization of Porous Coordination Polymers through a Ligand-Assisted Foaming Process. *Chem. Eur. J.* 2015, 21, 13278-13283.
 13. Inukai, M.; Fukushima, T.; Hijikata, Y.; Ogiwara, N.; Horike, S.; Kitagawa, S. Control of molecular rotor rotational frequencies in porous coordination polymers using a solid-solution approach. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 12183-12186.
 14. Ogiwara, N.; Inukai, M.; Itakura, T.; Horike, S.; Kitagawa, S. Fast Conduction of Organic Cations in Metal Sulfate Frameworks. *Chem. Mater.* 2016, 28, 3968-3975.
 15. Inukai, M.; Horike, S.; Itakura, T.; Shinozaki, R.; Ogiwara, N.; Umeyama, D.; Nagarkar, S.; Nishiyama, Y.; Malon, M.; Hayashi, A.; Ohhara, T.; Kiyonagi, R.; Kitagawa, S. Encapsulating Mobile Proton Carriers into Structural Defects in Coordination Polymer Crystals: High Anhydrous Proton Conduction and Fuel Cell Application. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 8505-8511.
 16. Kishida, K.; Okumura, Y.; Watanabe, Y.; Mukoyoshi, M.; Bracco, S.; Comotti, A.; Sozzani, P.; Horike, S.; Kitagawa, S. Recognition of 1,3-Butadiene by a Porous Coordination Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 13784-13788.
 17. Panda, T.; Horike, S.; Hagi, K.; Ogiwara, N.; Kadota, K.; Itakura, T.; Tsujimoto, M.; Kitagawa, S. Mechanical Alloying of Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 2413-2417.
- [学会発表](計 19 件)
1. 錯体化学第 64 回討論会「Movable Ions in Coordination Frameworks - Crystal and Amorphous Views」堀毛悟史 (H26.9.18)
 2. Solid State Protonic Conductors-17 “Protonic Molecular Motions in Coordination Frameworks” Satoshi Horike (H26.9.14)
 3. International Union of Materials Research Societies-The IUMRS International Conference in Asia 2014 “Design of Soft Coordination Frameworks for Ion Conducting Materials” Satoshi Horike (H26.8.26)
 4. 249th ACS National Meeting & Exposition “Gas Separation and Ion Transport of Porous Coordination Polymers” Satoshi Horike (H26.8.9)
 5. 日本化学会第 95 回春季年会「Ion Conductive Coordination Frameworks: Their Ion Transport Mechanism and Application」堀毛悟史 (H27.3.27)
 6. 4th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds “Melting MOFs: Their Dynamics and Ionic Transport” Satoshi Horike (H26.9.28)
 7. 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム「錯体化学、MOF からみたアモルファス - 結晶相転移: バイオミネラル形成との関連」堀毛悟史 (H27.9.16)
 8. Pacificchem2015 “Melting, and glassy

- MOFs with porosity and ion conductivity” Satoshi Horike (H27.12.19)
9. 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies “Control of Disorder in Coordination Framework Crystals for Solid State Ionics” Satoshi Horike (H27.6.28)
10. 第8回東北大学研究会「金属錯体の固体物性化学最前線 - 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 - 」「ガラス化された金属 - 有機構造体 (MOF) の構造と機能」堀毛悟史 (H28.2.20)
11. The 3rd CMS International Symposium “Design of Liquid/Glass States of Metal Organic Framework (MOF) for Ion Conductivity” Satoshi Horike (H28.1.22)
12. SPS 二国間交流事業オープンパートナーシップセミナー「日本 - 台湾若手化学者のための環境・エネルギーセミナー」
"Molecular Motions in Metal Organic Framework for Solid State Ionics and Glass Chemistry" Satoshi Horike (H28.6.24)
13. ISCA-Japan Workshop “Design and characterization of advanced materials” “Porous inorganic-organic hybrid solids for gas separation and fuel cell technologies” Satoshi Horike (H28.6.27)
14. Solid State Protonic Conductors-18 “Glass Formation of Coordination Framework for Anhydrous Proton Conductivity” Satoshi Horike (H28.9.22)
15. 1st International Conference of Molecular Engineering of Polymers (MEP-2016) “Porous Coordination Polymers and Their Applications in Energy” Satoshi Horike (H28.10.14)
16. 東北大学 WPI-AIMR Joint Seminar “Solid State Ionics and Glass Science of Molecular-based Framework Materials” Satoshi Horike (H28.10.28)
17. 5th International Conference on Metal Organic Frameworks & Open Framework Compounds “Disorder and Phase Control of MOFs for Anhydrous Proton Conductivity and Fuel Cell Application” Satoshi Horike (H28.9.16)
18. iCeMS-VISTEC Joint Symposium “Design and Synthesis of Ion Conducting

Materials for Energy Applications” Satoshi Horike (H28.2.29)

19. Workshop on Materials Science under Ultra-high Pressure 「金属 - 有機構造体 (MOF) 結晶の相変化と機能」堀毛悟史 (H29.3.3)

〔図書〕(計1件)

1. 「ナノ空間材料」株式会社エヌ・ティ
ー・エス 堀毛悟史 p.129-141.
〔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・物質 - 細胞統合システム拠点・
准教授
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：

(4)研究協力者 ()