

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成18年度採択研究代表者

北川 宏

京都大学 大学院理学研究科・教授

錯体プロトニクス の創成と集積機能ナノ界面システムの開発

§ 1. 研究実施の概要

本研究は、金属イオンを有機配位子で架橋した金属錯体(配位高分子)を基盤材料として、水素分離、水素吸着・解離、水素酸化、プロトン伝導などが関わる新しい学術分野「錯体プロトニクス」の創成を目指すものである。「錯体プロトニクス」から得られる指導原理・理論を下に、水素ガス輸送、超高速電子・プロトン輸送、超効率物質変換などの各素機能を薄層集積化した界面システムの開発を推進する。具体的には、ナノチャンネルを有する金属錯体を用いて、配位結合により、結晶性薄層界面のボトムアップ合成(この場合、積木細工的な合成、或いはレゴブロックゲーム的な合成を指す)を行う。すなわち、Layer-by-Layer 法によって、ナノチャンネルに垂直な面に多種の多孔性配位高分子のナノ薄層結晶を成長させ、異種機能チャンネルのナノ界面接合を行う。この高機能ナノ界面システムは、近未来技術として想定される、全錯体型燃料電池や白金フリーな電極触媒、プロトン電池デバイスなどに発展するものと期待される。4年次である平成21年度は、以下の四つの研究を行った。

1. 層状シュウ酸配位高分子群の構築とイオン伝導性の評価、相転移とイオン伝導性におけるナノ界面効果の解明及び結晶配向性配位高分子ナノ薄膜の構築
2. 外場応答型の多孔性材料の開発及び多孔性配位高分子結晶の結晶-結晶接合による複合化
3. 高輝度放射光による金属錯体分子積層膜及び多孔性配位高分子結晶の X 線構造解析
4. 大強度中性子源による金属錯体の動的な水素構造の解明

§ 2. 研究実施体制

(1) - 1 「(九州大学)北川」グループ

① 研究分担グループ長：北川 宏（九州大学、招聘教授）

② 研究項目

「水素機能性配位高分子の作製と集積機能ナノ界面システムの構築」

(1) -2「(京都大学)北川」グループ

① 研究分担グループ長：北川 宏（京都大学大学院、教授）

② 研究項目

(1) -1と同じ

(2)「(京都大学)大場」グループ

① 研究分担グループ長：大場 正昭（京都大学大学院、准教授）

② 研究項目

「多孔性金属錯体の作製とその表面改質法及びナノ界面接合法の開発」

(3)「(高輝度光科学研究センター)坂田」グループ

① 研究分担グループ長：坂田 修身（高輝度光科学研究センター、主幹研究員）

② 研究項目

「表面改質構造と多重薄層界面構造の解析」

(4)「(東京大学(山室))」グループ

① 研究分担グループ長：山室 修（東京大学物性研究所、准教授）

② 研究項目

「中性子散乱法によるプロトンの動的構造の解析」

§ 3. 研究実施内容

1. 層状シュウ酸配位高分子群の構築とイオン伝導性の評価、相転移とイオン伝導性におけるナノ界面効果の解明及び結晶配向性配位高分子ナノ薄膜の構築(北川 G)

①層状シュウ酸配位高分子群の構築とイオン伝導性の評価

層状シュウ酸配位高分子群の構築、イオン伝導性の評価に関しては、昨年までに得られた、シュウ酸と亜鉛からなる、ハニカム型のアニオン性フレームワークを有する配位高分子 $A[Zn_2(ox)_3] \cdot nH_2O$ (A = 貫入有機イオン、 H_2ox = シュウ酸)において、より高いプロトン伝導体の構築を目指して、異なる貫入有機イオン A を用いた配位高分子を構築した。有機貫入イオンとしてジアミノプロパンを用いた配位高分子を構築した。得られた配位高分子の構造は、前年度までの過去の構造をベースに、粉末X線構造解析(リートベルト解析)により明らかにした。また、層状シュウ酸配位高

分子 $A[Zn_2(ox)_3]B \cdot nH_2O$ (A = 貫入有機分子、 B = カウンターカチオン)において、プロトン伝導性を評価したところ、 $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ に及ぶ高プロトン伝導性を示すことが明らかになった。

更に $[Cr(ox)_3]^{3-}$ と種々の金属イオンとを反応させることにより、親水性のカウンターカチオン $NH(\text{pro})_3$ を層間に取り込んだ、シュウ酸架橋異種金属配位高分子 $\{NH(\text{pro})_3\}_3[MCr(ox)_3]$ ($M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}; NH(\text{pro})_3^+ = \text{トリ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム}$)系の構築に成功した (図1-1)。

得られた構造は単結晶X線構造解析により明らかにした。 $NH(\text{pro})_3$ は取り込まれた水分子と共に、シュウ酸と金属イオンからなるアニオン性フレームワークと水素結合を形成しており、層間距離が 7.90 \AA と非常に短くなっていた。

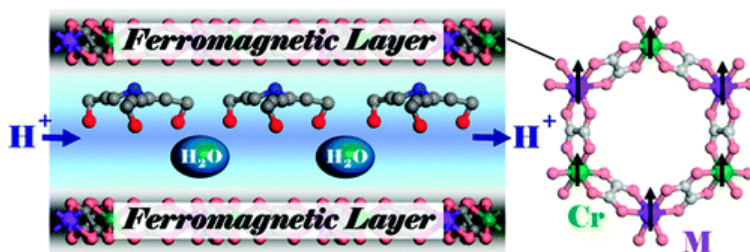


図1-1

SQUID による磁化率測定により、金属イオンによって $5.5 \sim 10 \text{ K}$ まで強磁性オーダーがあることがわかった(図1-2)。磁化率測定の解析により、層間での磁氣的相互作用は弱く、層内でオーダーしていることがわかった。

交流インピーダンス測定により、これらの配位高分子のプロトン伝導度は、湿度 40% で $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ 程度であるが、湿度 75% では $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度まで上昇することがわかった(図1-3)。錯体としては、高いプロトン伝導性と強磁性が共存する最初の例である。

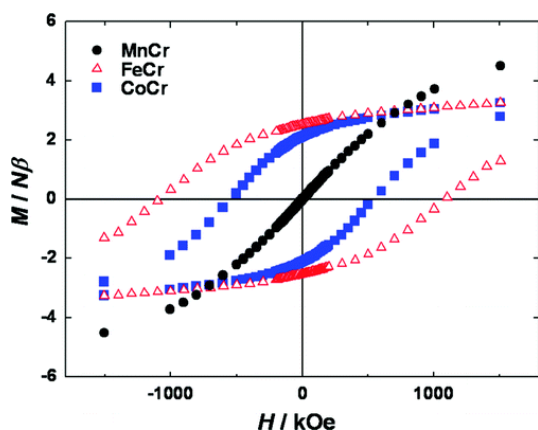


図1-2

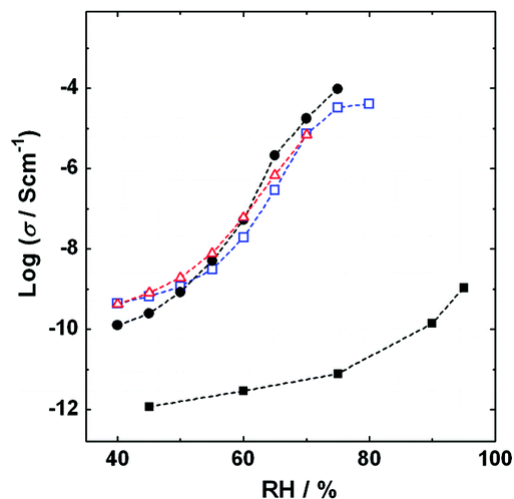


図1-3

②相転移とイオン伝導性におけるナノ界面効果

ヨウ化銀 (AgI) と有機ポリマーとのナノ界面制御により、世界で初めて室温超イオン伝導を実現した(論文1-11)。硝酸銀 (AgNO₃) 水溶液、ヨウ化ナトリウム (NaI) 水溶液及び銀イオン伝導性の有機ポリマーである PVP (poly-N-vinyl-2-pyrrolidone) の水溶液を、常温常圧下で混合し、ろ過、乾燥するといった非常に簡便な方法で、AgI ナノ粒子の合成を行った。溶液の濃度や混合手順を変えることで、約10nm から40nm の範囲で、異なるサイズのナノ粒子を作り分けることにも成功した。AgI ナノ粒子に関して、DSC、XRD、固体 NMR 測定により、超イオン伝導状態 (α 相) とイオン伝導性の低い状態 (β 相、 γ 相) との間の相転移挙動に関して詳細に調べたところ、 β 相から α 相への相転移温度が、ナノ粒子のサイズに大きく依存し、ナノ粒子のサイズが小さくなるにつれ、転移がより低温で起こることを見出した(図1-4 (a))。特に、10 nm 程度のナノ粒子においては、転移開始温度が40°Cと、従来のAgIよりも100°C以上低く、超イオン伝導状態が室温付近まで保たれることを発見した。この転移温度は、これまで報告されている AgI 関連物質では最も低い温度である。さらに、10 nm のナノ粒子に関して、冷却・加熱を行いながら、交流インピーダンス法によるイオン伝導度測定を行った。その結果、通常状態に変化した後の 4°Cという低い温度においても、従来のAgIよりも10万倍以上高いイオン伝導性を示すことを発見した(図1-4 (b))。これは、AgIに限らず、2元系化合物中で最も高いイオン伝導度の値である。

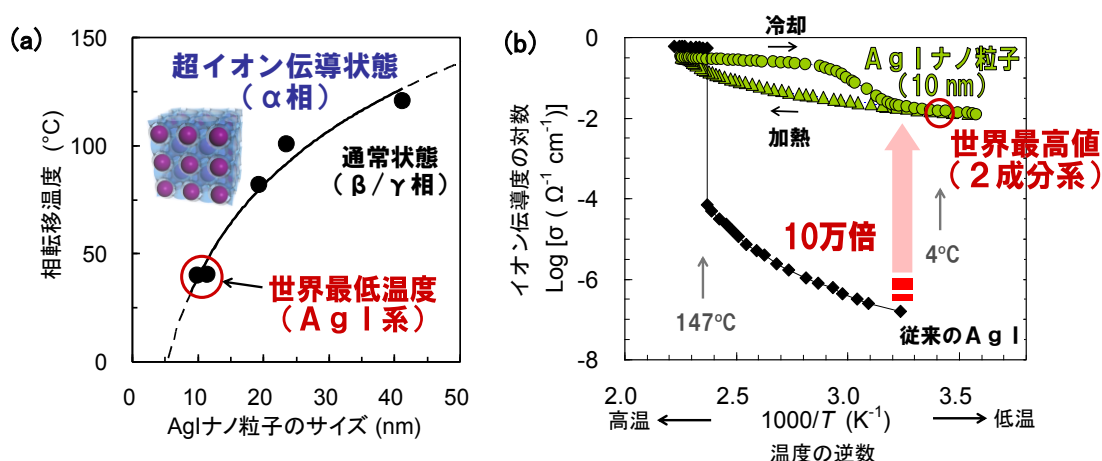


図1-4 (a) 相転移温度が AgI のサイズに大きく依存し 10 nm AgI ナノ粒子では超イオン伝導状態が室温まで保たれる (b) AgI ナノ粒子はバルクより 10 万倍以上高いイオン伝導性を有する

③結晶性配位高分子ナノ薄膜の構築

2次元ネットワーク(面内周期構造)を形成するのに優れた Langmuir-Blodgett (LB) 法と、分子の積層および逐次成長(面外周期構造)させるのに優れた layer-by-layer 法を巧みに組み合わせた新規手法の開発により、世界で初めて面内、面外ともに結晶性で且つナノスケールで膜厚と構造が制御された多孔性配位高分子薄膜の作製に成功した(論文1-15)。

構成要素として、安定性が高いポルフィリン分子を選択した。具体的には、**図1-5**に示すように、中心部分にコバルトイオンが配位し、周辺部にカルボキシル基を有する 5,10,15,20-tetrakis

(4-carboxyphenyl)porphyrinato-cobalt(II) (CoTCPP) およびピリジン (py) を塩化銅水溶液上に展開し、CoTCPP が銅イオンで架橋された2次元ネットワーク (CoTCPP-py-Cu) を作製した (Process 1)。塩化銅水溶液上に形成された CoTCPP-py-Cu 単分子膜を、水平浸漬法により石英もしくは単結晶シリコン基板に移しとった (Process 2)。その後、薄膜が形成された基板を溶媒中に浸漬させ乾燥を行った (Process 3)。Process 1~3を1サイクルとし、このサイクルを繰り返すことにより薄膜の layer-by-layer 成長を行った。各サイクルにおける吸収スペクトルを**図1-6**に

示す。ポルフィリン分子に特徴的な Soret 帯と呼ばれる吸収がサイクル数に応じて増加していることを確認した。サイクル数に対して吸光度が直線的に増加していることから、各サイクルではほぼ同じ量の薄膜が積層されていることがわかる。また、1サイクルにおける吸光度(実測値)が CoTCPP の吸光係数と2次元ネットワークにおける CoTCPP 分子の配列を考慮して算出した1層分の値と良い一致を示すことから、基板上に理想的な単分子膜が形成されていることが考えられる。

20サイクルの薄層成長により単結晶シリコン基板上に作製した薄膜(NAFS-1)に関して、坂田グループと共同で SPring-8

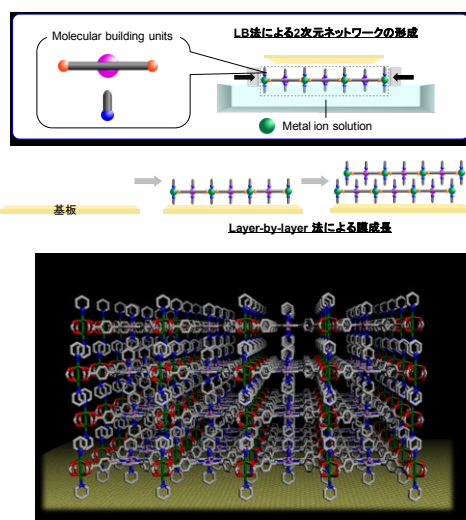


図1-5 ナノ薄膜の新規作製手法

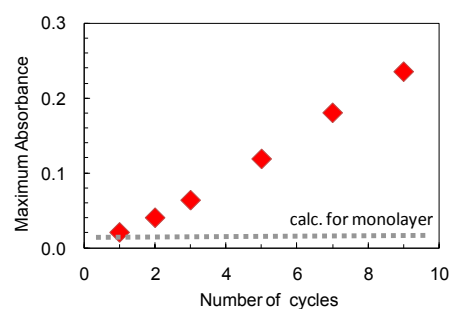


図1-6 吸収スペクトルによる薄膜成長過程の確認

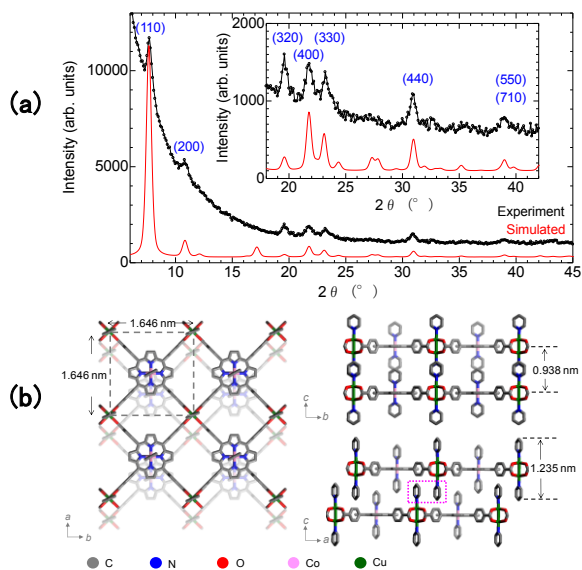


図1-7 (a) NAFS-1 の In-plane XRD パターン、(b) 構造モデル構築による薄膜結晶構造解析

における放射光 XRD 手法を用いてその構造の詳細を調べた。BL13XU の多軸回折計を用いることで、様々な角度から薄膜を調べることができ、out-of-plane 配置によって面外（結晶成長方向）、in-plane 配置によって面内の構造情報が得られる。NAFS-1 の XRD 回折パターンにおいて out-of-plane、in-plane 配置共にピークが観測されたことから、薄膜面内、面外共に結晶性であることがわかった(図1-7 (a))。また、out-of-plane と in-plane のピーク位置が完全に異なることから、結晶成長方向が完全に制御されていることが明らかとなった。さらに NAFS-1 の結晶構造を調べるために、バルクで報告されている類似結晶を基に構造モデルを構築し(図1-7 (b))、その in-plane XRD パターンのシミュレーションを行った。その結果、測定により得られたパターンを良く再現し、構造の詳細を解明することに成功した。

2. 外場応答型の多孔性材料の開発及び多孔性配位高分子結晶の結晶—結晶接合による複合化(大場 G)

①多孔性配位高分子結晶へのゲスト分子の吸着と結合によるスピン状態変換

本研究では、多孔性配位高分子に磁気特性を付与し、その磁性をゲスト分子により可逆的に制御することを目的としている。これまでに多孔性配位高分子 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (**1**: pz = ピラジン(図2-1)) が室温でスピン転移 ($T_{1/2\uparrow} = 304 \text{ K}$, $T_{1/2\downarrow} = 284 \text{ K}$) を示し、ゲスト分子に応じてスピン状態が可逆的に変化することを報告した(論文 2-1)。今年度は、この多孔性骨格中に

Open-metal-site として存在する Pt(II) を利用したスピン状態変換を検討した。**1** の単結晶を Cl_2 , Br_2 及び I_2 の気体に曝すと、結晶性を保持したままハロゲン (X) が Pt に結

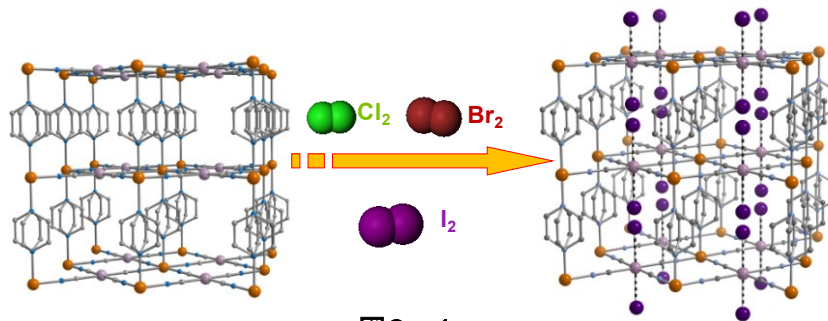


図2-1

合した(図2-1)。構造解析の結果より、元の3次元多孔性骨格構造を保持したまま、X が Pt の軸位に 0.5 の占有率で存在することが分かった。XPS 測定からは、骨格中に Pt(II) と Pt(IV) が 1 : 1 で存在し、ハロゲン X は X⁻ であることが確認された。ラマンスペクトルでは、Pt-I 結合に由来するピークが 129 cm^{-1} に観測された。これらの結果より、このハロゲン付加体は $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II/IV}}(\text{CN})_4(\text{X})]\}$ (**1**·X) であり、平面型の $\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}$ と六配位八面体型の $\{\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_4(\text{X})\}$ が交互に配列した構造であると考えられる(図2-2)。それぞれのハロゲン付加体のスピン転移温度 ($T_{1/2\uparrow}$, $T_{1/2\downarrow}$) は、

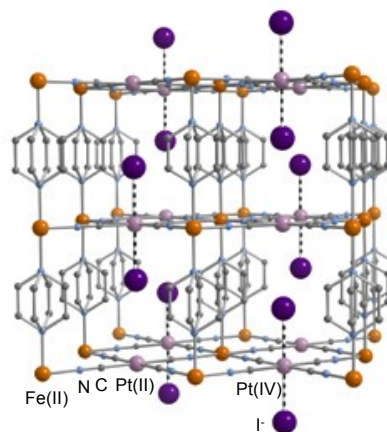


図2-2

1•Cl が 270, 258 K、1•Br が 324, 293 K、1•I 398, 383 K と、X の電気陰性度が小さくなるほど $T_{1/2}$ が上昇し、塩素は室温で高スピン状態を、臭素とヨウ素で低スピン状態が安定化することが明らかにした(図2-3) (論文 2-5)。また、ヨウ素の含有量を制御すると、 $T_{1/2}$ はヨウ素の量に1次の相関を持ってヒステリシス幅を保ったまま変化した(図2-4)。これらの結果より、骨格中に配置した Open-metal-site の反応性、隣接する Fe(II) のスピン状態への影響ならびに骨格全体の協同性の効果を評価することができた。スピン状態が可変で、かつ反応活性部位を有する多孔性構造を構築することで、固体状態でのハロゲンの酸化的付加とそれに伴うスピン状態変換に初めて成功した。このハロゲン付加体においては、その骨格中でのハロゲンの移動が示唆されるデータも得られており、固体 NMR 等でその運動性について検討している。

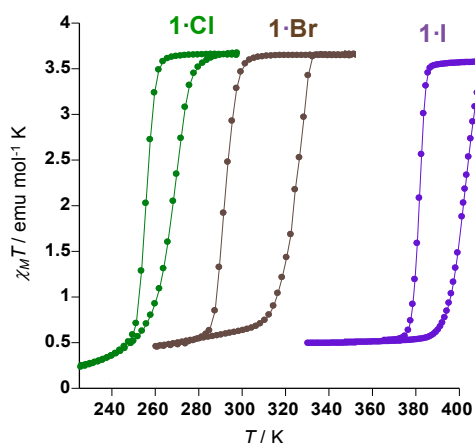


図2-3

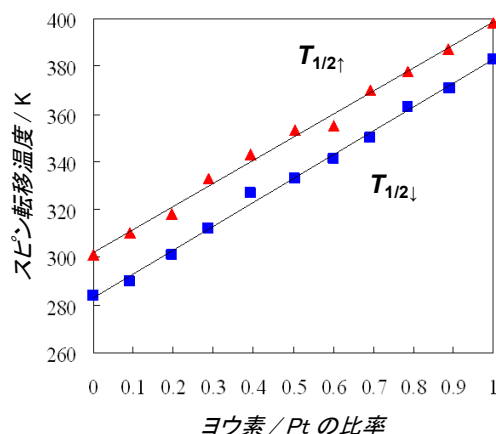


図2-4

②面選択的エピタキシャル成長による多孔性配位高分子のサンドイッチ型複合結晶の合成

本研究では多孔性配位高分子を単結晶レベルで複合化することによって、様々な機能を一つの結晶に統合することで多様な機能を有する多孔性配位高分子結晶を創製することを目的としている。我々はこれまでに異種金属イオンを有する多孔性配位高分子のコアシェル型複合結晶を世界で初めて報告し、その構造相関を明らかにしてきた。今回は、結晶の対称性及び用いる配位子の反応性を上手く考慮すること

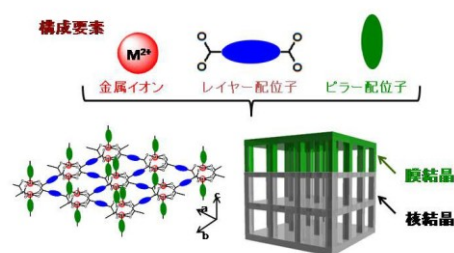


図 2 - 5

で、結晶の異方性を利用した面選択的エピタキシャル成長に成功した(論文 2-3)。複合結晶とは核結晶と膜結晶から構成されており、膜結晶と核結晶の部分に異なる機能を持たせることにより多孔性配位高分子の高機能化が期待できる。本研究で用いた多孔性配位高分子は金属イオンと二種類の配位子で構成されている。レイヤー配位子が二核金属イオンを四方向に架橋することで二

次元グリッド構造を構築し、ピラー配位子が金属中心を上下二方向に架橋することで、ジャングルジムのような三次元フレームワークが構築される(図2-5)。本研究では、核結晶と膜結晶においてピラー配位子の長さが異なる(核結晶:dabco、膜結晶:dpndi)複合結晶の合成に成功し、膜結晶は核結晶の{001}面のみを選択的に認識し結晶成長していた。さらに膜結晶は核結晶に対してずれることなく成長しており細孔が完全につながっていることが示唆された。

具体的には、硝酸亜鉛、ナフタレンジカルボン酸、トリエチレンジアミンをジメチルホルムアミド(DMF)中、120℃で2日加熱することにより、 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ (Zn=亜鉛、ndc=ナフタレンジカルボン酸、dabco=トリエチレンジアミン)の組成を有する核結晶を透明な結晶として得た。さらに、その核結晶を、硝酸亜鉛、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルナフタレンジイミド(=dpndi)、のDMF溶液中において80℃の温度でさらに2日間加熱することにより、 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dpndi})]$ の組成を有する膜結晶を核結晶の{001}表面でのみ結晶化させたサンドイッチ型複合結晶の合成に成功した(図2-6)。これは、核結晶の残り4面である{100}面においてはdabcoが存在しており、配位子の長さが合わないため、エピタキシャル成長条件を満足できないためである。このように構成要素を適切に選択することで、結晶成長方向を制御することが可能であり、結晶の配列を3次元的に設計できることが明らかとなった。

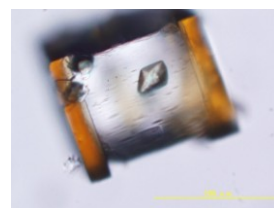


図 2 - 6

また SPring-8、BL13XU の坂田グループとの共同研究により、その構造解析を行った結果、膜結晶は核結晶に対して、連続的にエピタキシャル成長し膜結晶及び核結晶の細孔配列が一致していることが明らかとなり、界面における完璧な細孔接合が示唆された。

3. 高輝度放射光による金属錯体分子積層膜及び多孔性配位高分子結晶を X 線構造解析(坂田 G)

本年度は、高輝度 X 線回折法を駆使し、北川 G の基板表面上に作製された金属錯体分子積層(MOF)膜、および、大場 G の複合化した多孔性配位高分子結晶を X 線構造解析した。前者では、溶液プロセスによる新規ボトムアップ手法により作製した MOF 膜の面内と面外の原子配列構造を調べた。その結果、北川 G が固体表面上への高規則性ポーラス配位高分子を世界で初めて作製に成功したことを回折学的方法で実証できた(論文 1-15)。後者では、異なる配位子を有するハイブリッド型多孔性配位高分子結晶の接合界面における原子構造相関を調べた。c 軸方向の格子長の長さが大きく異なり格子が整合する ab 面のみにも異方的な結晶成長が起こる結果、サンドイッチ型のエピタキシャル複合結晶が成長したことを結晶学的に明らかにした(論文 2-3)。

また、錯体から成る薄層を作製する際に用いる基板の有力候補である金(111)の表面構造を坂田 G が提唱した逆格子イメージング法により調べた(論文 3-3)。金電極電位の変化に伴う $23 \times \sqrt{3}$ 再構成と 1×1 構造の表面相転移をその場観測し、ドメインの結晶形の変化を明らかにした(図3-1)。

動的構造・物性同時評価するためには、プローブであるパルスX線と非同期で外部電場を印加できるシステムを設計、構築した(その他の著作物 3-3)。このシステムをモデル系である強誘電体のダイナミック構造を解析することに成功した(論文 3-2)ので、次は錯体の膜に応用できるよう、北川宏グループと協力して準備を進める予定である。

他方、薄層多層構造を迅速に評価するために、ピクセルアレイ型 2 次元検出器を導入した。まず、参照試料である Si(111)-7x7 清浄表面からの表面X線回折パターンを露光時間は 100 秒で記録した。その表面の長周期構造に由来する分数次反射と呼ばれる表面回折は、反射率にして 10^{-10} という極めて微弱な回折であるにもかかわらず、高い信号対雑音比で測定することができた。これは、一光子計測が可能であるという検出器の特性によるものと考えている。ピクセルアレイ検出器を用いた測定を、北川 G、大場 G から提供された試料にも試験的に適用し、金属錯体薄膜の回折強度を効率的に測定できることを確認した。

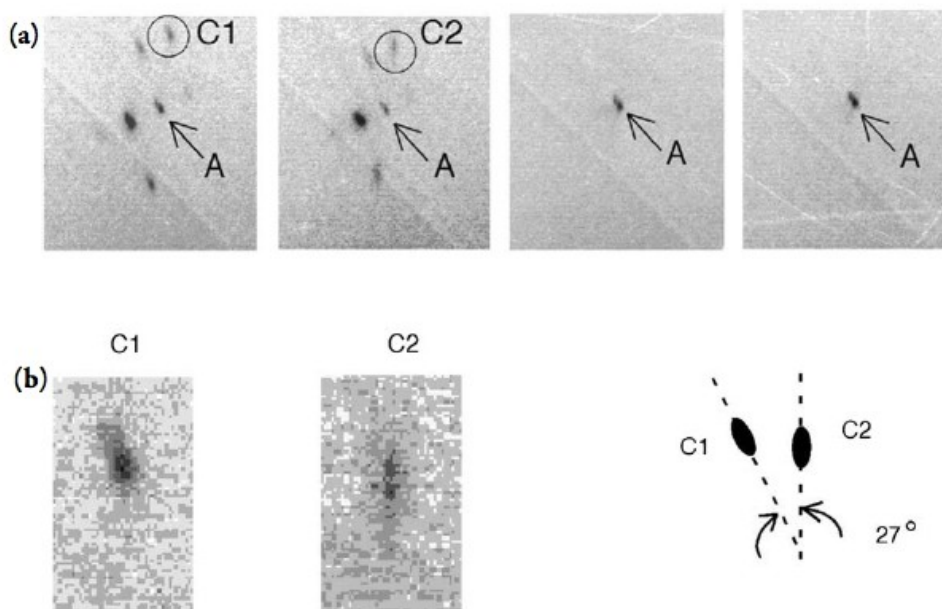


図3-1 Au(111)電極表面からの 0 1 6.3 点(矢印の A)付近の逆格子イメージ (a) $23 \times \sqrt{3}$ から 1×1 に相転移に伴う逆格子イメージの変化 (b) C1、C2 の拡大図、および、回転角 27° を示す。

4. 大強度中性子源による金属錯体の動的酸素構造の解明(山室G)

中性子散乱法は、水素原子の非干渉性散乱断面積が他の原子よりはるかに大きいこと(H: 81.7, C: 0, N: 0.49, O: 0, S: 0.01, Cu: 0.52)、プロトンや水分子の動きを選択的に見るのに非常に適している。今年度は、これまでのルベアン酸銅水和物 ($\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の研究を進展させ、ヒドロキシエチル基を置換したルベアン酸銅水和物 $\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ の中性子散乱実験を米国(NIST)の高性能装置を用いて行った。原子力機構の研究炉原子炉 JRR-3 が不調であったため(運転が行われたのは 50 日間のみ)、今年度は国内での中性子散乱実験は行えなかつ

た。国内では、研究室既設の断熱型熱量計を用いた精密熱容量測定、温度可変の粉末X線回折装置を用いた構造研究を行った。本研究により、ヒドロキシエチル基を導入して細孔壁をより疎水性にする効果を明らかにするとともに、プロトン伝導度測定から 290 K 付近に存在すると言われている本物質特有の転移現象について新たな知見が得られた。

図4-1にヒドロキシエチルルベアン酸銅およびその水和物の熱容量を示す。比較のため、ほぼ同じ組成をもつルベアン酸銅水和物の熱容量も示した。ルベアン酸銅水和物と同様に、170 K にガラス転移、240 K にブロードなピークが観測された。転移エントロピーは $18.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ であり、水分子は転移の高温ではバルク水程度に無秩序化していることが分かった。なお、測定は 300 K まで行ったが、290 K 付近で熱異常は観測されなかった。

図4-2はヒドロキシエチルルベアン酸銅水和物のX線回折パターンである。無置換のルベアン酸銅と比べるとはるかに結晶性が良いのだが、熱容量測定で見られた転移温度および 290 K では構造の変化は見られなかった。

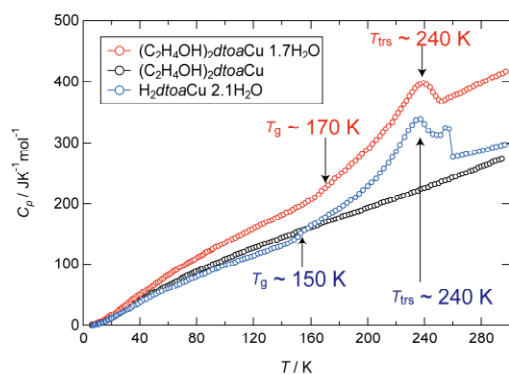


図4-2 ヒドロキシエチルルベアン酸銅水和物のX線回折パターン

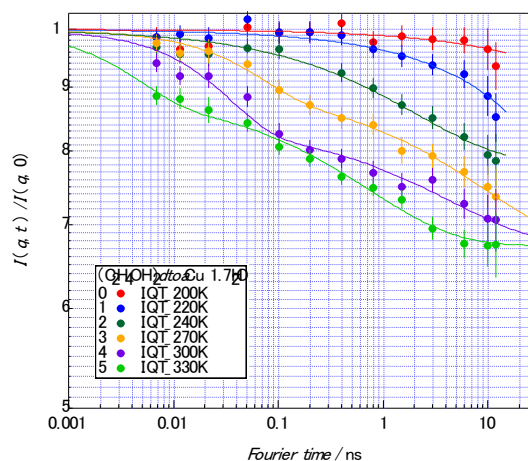


図4-1 ヒドロキシエチルルベアン酸銅およびその水和物の熱容量の拡散係数の温度変化

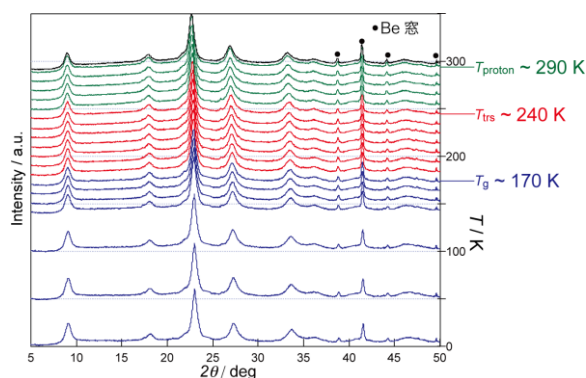


図4-3 水分子運動の緩和時間

図4-3は NIST の高強度後方散乱装置 (HFBS) で測定した水分子の緩和時間のアレニウスプロットである。熱容量のピーク温度である 240 K 付近で明らかなどびが見られる。無置換の試料と比べると、緩和時間が長くなっている。ガラス転移温度が 20 K 上昇したことも考え合わせると、ヒドロキシエチル基は立体障害により水分子の運動を遅くする効果があると考えられる。つい最近、NIST の中性子スピンエコー装置でより遅い時間スケールの測定の予備実験を行った。図4-4に

各温度での中間散乱関数を示す。熱容量測定で観測さ
度以上では2成分の緩和が観測されている。

しかし、緩和しない成分が全体の70%もあるため、
緩和関数の詳細までは議論できなかった。緩和しない
成分はヒドロキシエチル基であると考えられるが、
それを確かめるためにも、来年度はヒドロキシエチル
基を重水素置換した試料の中性子スピネコー実験
を行う予定である。

以上のデータから、ヒドロキシエチルルベアン酸銅
水和物のガラス転移は細孔内の水の運動の凍結、240
Kの転移はルベアン酸銅水和物と同様に細孔内の水
が細孔壁に凝縮することによる液体-液体転移である
と考えている。290 Kの相転移は本実験では明確には
観測されなかった。来年度行う予定の中性子スピネ
コー実験の結果に期待している。

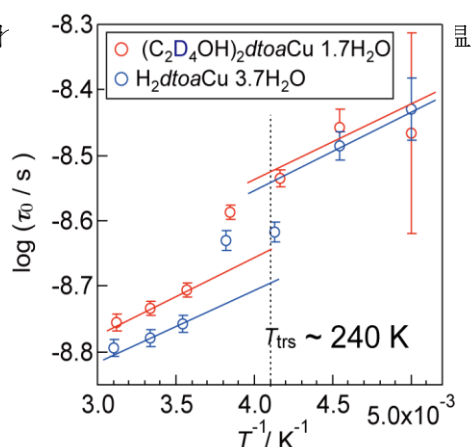


図4-4 ヒドロキシエチルルベアン酸
銅水和物の中間散乱関数

§ 4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

(1-15) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa,
"Surface nano-architecture of a metal-organic framework."
Nature Mater., in press doi:10.1038/nmat2769

(1-14) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata
"Atomic-Level Pd-Pt Alloying and Largely Enhanced Hydrogen-Storage Capacity in Bimetallic Nanoparticles."
Reconstructed from Core/Shell Structure by a Process of Hydrogen Absorption/Desorption
J. Am. Chem. Soc., in press.

(1-13) Y. Nakayama, K. Morii, Y. Suzuki, H. Machida, S. Kera, N. Ueno, H. Kitagawa, Y. Noguchi,
H. Ishii
"Origins of Improvement of Hole Injection by MoO₃ Layers on a Polymeric Semiconductor
Poly(dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)"
Advanced Functional Materials, **19**, 3746-3752 (2009).

- (1-12) T. Yamada, S. Morikawa, H. Kitagawa
“Structures and Proton Conductivity of One-Dimensional MDHBQ·nH₂O (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, H₂DHBQ = 2,5-dihydroxybenzoquinone) Promoted by a Connected Hydrogen Bond Networks with Absorbed Water”
Bull. Chem. Soc. Jpn., **83**, 42-48 (2010).
- (1-11) K. Kanaizuka, S. Iwakiri, T. Yamada, H. Kitagawa
“Design and Characterization of a Polarized Coordination Polymer of a Zinc(II) Biphenyldicarboxylate Bearing a Sulfone Group”
Chem. Lett., **39**, 28-29 (2010).
- (1-10) R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, K. Kato, M. Takata
“Size-Controlled Stabilisation of the Superionic Phase to Room Temperature in Polymer-Coated AgI Nanoparticles”
Nature Materials, **8**, 476-480 (2009).
- (1-9) T. Yamada, H. Kitagawa
“A Protection and Deprotection Approach for the Introduction of Functional Group to Metal-Organic Frameworks”
J. Am. Chem. Soc., **131**, 6312-6313 (2009).
- (1-8) H. Okawa, A. Shigematsu, M. Sadakiyo, T. Miyakawa, M. Ohba, H. Kitagawa
“Oxalate-Bridged Bimetallic Complexes {NH(prol)₃}[MCr(ox)₃] (M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}; NH(prol)³⁺ = Tri(3-hydroxypropyl)ammonium) Exhibiting Coexistent Ferromagnetism and Proton Conduction”
J. Am. Chem. Soc., **131**, 13516-13522 (2009).
- (1-7) H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa
“Atomic-Level Pd-Au Alloying and Controllable Hydrogen-Absorption Properties in Size-Controlled Nanoparticles Synthesized by Hydrogen Reduction Method”
Chem. Commun., 4806-4808 (2009).
- (1-6) M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa
“Hydrogen Storage Mediated by Pd and Pt Nanoparticles”
ChemPhysChem, **10**, 2566-2576 (2009).
- (1-5) K. Otsubo, A. Kobayashi, M. Hedo, Y. Uwatoko, H. Kitagawa
“Pressure-induced Consecutive Phase Transitions of a Metallic MMX-Chain Complex, Pt₂(dtp)₄I (dtp : C₂H₅CS²⁻)”
Chem. Asian J., **4**, 1673-1676 (2009).
- (1-4) S. Morikawa, T. Yamada, H. Kitagawa

- “Crystal Structure and Proton Conductivity of a One-dimensional Coordination Polymer, Mn(DHBQ)·2H₂O”
Chem. Lett., **38**, 654-655 (2009).
- (1-3) A. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto, R. Ikeda, H. Kitagawa
“¹²⁹I Mössbauer Spectroscopic Study on a Metallic MMX Chain System”
Inorg. Chem., **48**, 8044-8049 (2009).
- (1-2) Y. Takahashi, H. Kitagawa, T. Suemoto
“Propagation of the Ballistic Nuclear Wavepacket on an Adiabatic Potential Surface of a One-Dimensional Br-Bridged Pd-Complex without a Self-Trapped Exciton State”
Phys. Rev. B, **79**, 153103 (2009).
- (1-1) 亀川厚則, 中東 潤, 山口 明, 藤田麻哉, 山内美穂, 北川 宏, 岡田益男
“サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能”
日本金属学会誌, **73**, 141-150 (2009).
- (2-7) Masaki Mito, Tsuyoshi Tatano, Yuki Komorida, Takayuki Tajiri, Hiroyuki Deguchi, Seishi Takagi, Shigemi Kohiki, Masaaki Ohba, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa
“Magnetic Properties of Nitric Oxide Molecules Physisorbed into Nano-Sized Pores of MCM-41”
Microporous and Mesoporous Materials, in press (2010).
- (2-6) Masaaki Ohba, Ko Yoneda and Susumu Kitagawa
“Guest-responsive Porous Magnetic Frameworks Using Polycyanometallates”
Cryst. Eng. Commun., **12**, 159-165 (2010).
- (2-5) Gloria Agustí, Ryo Ohtani, Ko Yoneda, Ana B. Gaspar, Masaaki Ohba, Juan F. Sánchez-Royo, M. Carmen Muñoz, Susumu Kitagawa, José A. Real
“Oxidative Addition of Halogens on Open Metal Sites in a Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer”
Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 8944-8947 (2009).
- (2-4) Syuma Yasuzuka, Yasuhisa Yamamura, Wakako Kaneko, Masaaki Ohba, Susumu Kitagawa, Kazuya Saito
“Heat Capacity of a Layered Molecule-Based Ferrimagnet [Mn^{II}(S-pnH)(H₂O)][Mn^{III}(CN)₆]·2H₂O”
J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 065001 (2009).
- (2-3) Shuhei Furukawa, Kenji Hirai, Yohei Takashima, Keiji Nakagawa, Mio Kondo, Takaaki Tsuruoka, Osami Sakata, Susumu Kitagawa
“A block PCP crystal: anisotropic hybridization of porous coordination polymers by

- face-selective epitaxial growth”
Chem. Commun., 5097-5099 (2009).
- (2-2) Masaaki Ohba, Ko Yoneda, Susumu Kitagawa
“Guest-responsive Porous Magnetic Frameworks Using Polycyanometallates”
Cryst. Eng. Commun., 12, 159-165 (2010).
- (2-1) Masaaki Ohba, Ko Yoneda, Gloria Agusti, M. Carmen Munoz, Ana B. Gaspar, Jose; A. Real,
Mikio Yamasaki, Hideo Ando, Yoshihide Nakao, Shigeyoshi Sakaki, Susumu Kitagawa
“Bidirectional Chemo-switching of Spin State in a Microporous Framework”
Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 4767-4771 (2009).
- (3-3) O. Sakata, T. Kudo, H. Yamanaka, and Y. Imai
“X-ray optics with small vertical divergence and horizontal focusing for an x-ray standing-wave measurement”
Transaction of the Materials Research Society of Japan, **34**, 601-604 (2009).
- (3-2) O. Sakata and M. Nakamura
“In-situ observation of a Au (1 1 1) electrode surface using the x-ray reciprocal-lattice space imaging method”
Appl. Surf. Sci. **256**, 1144-1147 (2009).
- (3-1) S. Yasui, O. Sakata, M. Nakajima, S. Utsugi, K. Yazawa, T. Yamada, and H. Funakubo
“Piezoelectric properties of {100}-oriented epitaxial BiCoO₃-BiFeO₃ films measured using synchrotron x-ray diffraction”
Japn. J. Appl. Phys. **48**, 09KD06-1 -- 4 (2009).
- (4-4) T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa and O. Yamamuro,
“Calorimetric and Neutron Diffraction Studies on Novel Transitions of Water Confined in Nano-porous Copper Rubeanate”
J. Phys. Chem. B, in press.
- (4-3) M. Tadokoro, T. Ohhara, Y. Ohhata, T. Suda, Y. Miyazato, T. Yamada, T. Kikuchi, I. Tanaka, K. Kurihara, M. Oguni, K. Nakasuji, O. Yamamuro and R. Kuroki
“Anomalous Mobile Water Molecule and Mechanistic Effect of Water Nanotube Cluster Confined to Molecular Porous Crystals”
J. Phys. Chem. B, **114**, 2091-2099 (2010).
- (4-2) N. Osaka, M. Shibayama, T. Kikuchi, O. Yamamuro
“Quasi-Elastic Neutron Scattering Study on Water and Polymer Dynamics in Thermo/Pressure Sensitive Polymer Solutions”
J. Phys. Chem. B, **113**, 12870-12876 (2009).

(4-1) M. Nakada, K. Maruyama, O. Yamamuro and M. Misawa

“Quasielastic Neutron Scattering Investigation of Motion of Water Molecules in n-Propyl Alcohol-Water Mixture”

J. Chem. Phys. **130**, 074503 (2009).

(4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数(国内 3 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 14 件)