

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：34504

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20544

研究課題名（和文）フロー精密合成システムを駆使した電子移動型強誘電体材料の創成

研究課題名（英文）Development of Functional Metal Complexes by Using Microfluidic systems

研究代表者

秋吉 亮平（Akiyoshi, Ryohei）

関西学院大学・理学部・助教

研究者番号：00907537

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：金属錯体は、その分子配列や集積構造に応じて多彩な機能物性を示すため、金属イオンや有機配位子、金属錯体分子の配列様式を自在に制御することは、学術的に極めて重要な課題である。本研究では、フロー精密合成システムを活用することで、従来までのフラスコ合成では実現不可能な分子集積の構築やそれに基づいた機能創出を目指した。特に、フロー合成システムの流速等の変更により、混合過程や反応の初期過程を精密に制御することで、一次元配位高分子および金属-有機構造体の分子配列や結晶サイズの制御に成功した。本研究成果は、金属錯体の分子集積および機能物性の自在制御に向けた新しい指針となると確信している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今日まで分子集積を制御するための試みが数多く行われてきたが、反応時間や濃度、温度等が制御されたフラスコ合成が主流である。本研究が着目したフロー精密合成システムは、医薬品の合成等、有機合成分野において多用される中、金属錯体の合成に利用した報告例は極めて限定的である。一方、本研究成果は、金属錯体の合成に有用であることを実証するものであり、集積構造および機能物性の自在な創出・制御に向けて有用な知見を与える。

研究成果の概要（英文）：Metal complexes exhibit a wide variety of functional properties depending on their molecular arrangement. Therefore, control of molecular arrangement is critical requirement in coordination chemistry. In this study, we aimed to control the packing structure by utilizing microfluidic system. By precisely controlling the mixing process and the initial stage of the reaction, we succeeded in controlling the packing structure of one-dimensional coordination polymers and crystal size of metal-organic frameworks. Our results based on the use of microfluidic systems will provide a new strategy for tuning the packing structure.

研究分野：錯体化学

キーワード：錯体化学 フロー合成

## 1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機配位子から構成される金属錯体は、その組み合わせにより磁気特性・伝導性・発光・触媒など多彩な物性を示すため、基礎から応用に至るまで幅広く研究されている。また、分子の配列様式や集積構造によって様々な物性変化を示す。例えば、極性分子を異方的に集積させることで、強誘電特性や第二次高調波発生、バルク光起電力効果など対称性の高い分子では発現しない機能物性が発現する。従って、分子配列や分子集積を自在に制御することは、学術的に非常に重要な課題である。これまで分子集積を制御するための試みが数多く行われてきたが、反応時間や濃度、温度等が制御されたフラスコ合成が主流である。本研究では、集積構造を制御する新たな手法として、フロー精密合成システムに着目した。フロー精密合成は、常に物質の出入りがある非平衡状態を実現できるため、流路の形状や流速を変えることで、多様な混合過程を自在に作り出すことができる。本手法は、医薬品の合成等、有機合成分野において多用される一方で、金属錯体の合成に利用した報告例は極めて限定的である。フロー精密合成システムを活用した金属錯体集積の制御法を確立できれば、機能物性の自在な創出が可能となり、錯体化学領域の飛躍的な発展に貢献できる。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、フロー精密合成システムを駆使して、金属イオンと有機配位子を配列させることで、従来までのフラスコ合成では実現不可能な分子集積の構築やそれに基づいた機能創出を目指す。更に、フロー精密合成が得意とするハイスループット合成と機械学習を始めとするマテリアルズインフォマティクスを統合することで、合理的かつ効率的に研究を推進し、機能性金属錯体材料の開発に向けた新しい合成指針の確立を目指す。具体的には、(1)集積構造によって磁気特性が変化するスピントロニクスオーバー (SCO) 錯体と(2)(3) 構造中に周期的な細孔構造を有する金属-有機構造体 (MOFs) に着目し、それらをフロー精密合成システムで合成し、フラスコ合成によって得られた化合物と構造および物性の比較を行う。

### (1) フロー合成システムを利用した SCO 錯体の合成と集積構造の制御

高スピン状態と低スピン状態間の相互変換を示す SCO 錯体は、メモリーやセンサー等の分子デバイスへの応用の観点から活発に研究が行われている。特に、長鎖アルキル基を導入した SCO 錯体は、柔軟な構造に立脚した構造相転移およびそれに伴った特異な SCO 現象を示すことが知られている。本研究では、長鎖アルキル基を導入した一次元鉄二価錯体  $[\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{-trz})_3]\text{Cl}_2$  ( $\text{C}_{16}\text{-trz}$  = 4-hexadecyl-4H-1,2,4-triazole) に着目し、フラスコを用いたバルク合成により得られた化合物と比較した (図 1)。

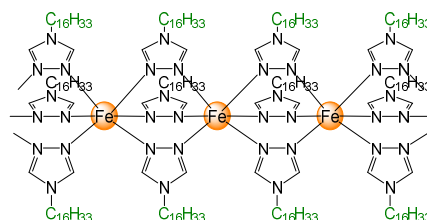


図 1.  $[\text{Fe}(\text{C}_{16}\text{-trz})_3]\text{Cl}_2$  の構造

### (2) フロー合成システムを活用した温和な条件での $\text{M}^{3+}$ -MOFs の合成

MOFs は、ガス吸着材や触媒としての応用が期待されている多孔性物質である。特に、三価の金属イオンから構成される  $\text{M}^{3+}$ -MOFs は、金属と配位子間の強固な結合のため高い熱・化学的安定性を示す。一方で、置換不活性な錯体を形成するため、合成には高温かつ長時間の加熱や酸の添加が要求される。本研究では、一次元鎖構造ユニットがテレフタル酸 (bdc) によって架橋された  $\text{M}^{3+}$ -MOFs である MIL-68 (図 2) に着目し、優れた反応効率を有するフロー精密合成システムを活用することで、温和な条件での MIL-68 の合成を目指した。

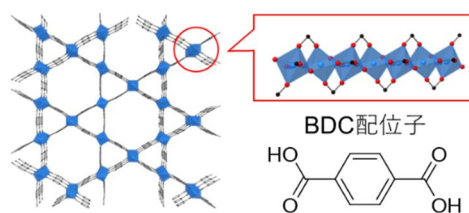


図 2. BDC 配位子 MIL-68 の構造

### (3) フロー合成システムを利用した含硫黄鉛 MOFs の結晶サイズおよび吸着特性の制御

MOFs は、結晶構造内の周期的な細孔に基づいた吸着特性を示し、その結晶サイズがガスの拡散などの吸着現象に強い影響を及ぼすことが知られている。本研究では、混合過程を精密に制御することができるフロー精密合成システムを用いて、MOFs の結晶生成過程を制御することで、結晶サイズおよび吸着挙動の制御を試みた。特に、含硫黄一次元鉛 MOFs である  $[\text{Pb}_2(\text{Hdt})_4 \cdot 2\text{DMSO}]_n$  (KGF-2, dtd = dibutylamino triazine dithiol) に着目し、流速による粒子サイズと吸着特性の制御を目指した (図 3)。

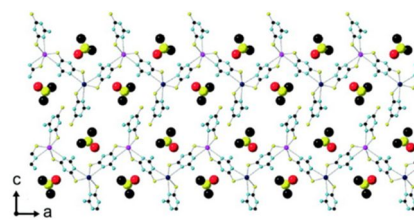


図 3. KGF-2 の構造

### 3. 研究の方法

本研究では、種々の金属錯体材料をフロー精密合成システムまたはフラスコを用いてそれぞれ合成し、集積構造および機能物性を比較する。以下、具体的な研究方法を示す。

#### (1) フロー合成システムを利用した SCO 錯体の合成と集積構造の制御

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を蒸留水、 $\text{C}_{16}\text{-trz}$  をエタノールにそれぞれ溶解させ、フラスコとマイクロ流路を用いて  $1_{\text{bulk}}$  および  $1_{\text{flow}}$  を合成した。得られた粉末は、元素分析により同定した後、粉末 X 線回折 (PXRD) 測定により構造を評価した。更に、超伝導量子干渉計 (SQUID) により磁気特性を評価した。

#### (2) フロー合成システムを活用した温和な条件での $\text{M}^{3+}$ -MOFs の合成

マイクロ流路を用いて、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液と  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液を、 $\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+} = 1:0 \sim 5:5$  の比率で混合した後、*bdc* 溶液を混合し、 $100^\circ\text{C}$  で 11 分加熱した。得られた沈殿は、DMF と MeOH で洗浄した後、PXRD 測定およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) で構造を評価した。

#### (3) フロー合成システムを利用した含硫黄鉛 MOFs の結晶サイズおよび吸着特性の制御

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  を蒸留水、 $\text{H}_2\text{tdt}$  を DMSO に溶解させ、マイクロ流路を用いて KGF-2 を合成した。また、合成時の溶液を流す速度を  $0.01\text{--}10\text{ mL/min}$  と変化させた。得られた粉末を PXRD 測定により同定し、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像にて結晶サイズを評価した。さらに、メタノール吸着特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) フロー合成システムを利用した SCO 錯体の合成と集積構造の制御

フロー合成およびフラスコ合成を行い、 $1_{\text{flow}}$  および  $1_{\text{bulk}}$  の紫色粉末を得た。PXRD 測定の結果、各錯体はラメラ構造を形成していることが明らかになった。特に、 $1_{\text{bulk}}$  では  $38.7 \text{ \AA}$ 、 $1_{\text{flow}}$  では  $29.2 \text{ \AA}$  の層間隔を有していることが明らかになった。熱重量分析および元素分析測定の結果、水が結晶溶媒として含まれており、その含有量が得られる構造に影響を及ぼしていることが分かった。また、フロー合成システムの流速を変化させて合成を行ったところ、流速が遅い合成条件では、 $1_{\text{bulk}}$  と類似した構造が得られた (図 4)。エタノールのみを用いて合成した場合、流速によらず同じ構造が得られたことから、金属水溶液と配位子溶液の混合過程、すなわち合成溶媒である水とエタノールの混合効率によって水の含有率が変化し、得られる構造が変化すると考えられる。さらに、SQUID を用いて磁気特性を評価したところ、 $1_{\text{bulk}}$ 、 $1_{\text{flow}}$  共に低スピン状態から高スピン状態への SCO 現象を示し、フロー合成システムを活用して混合過程を制御することで、SCO 錯体の集積構造の制御に成功した。本成果については、現在論文投稿の準備中である。

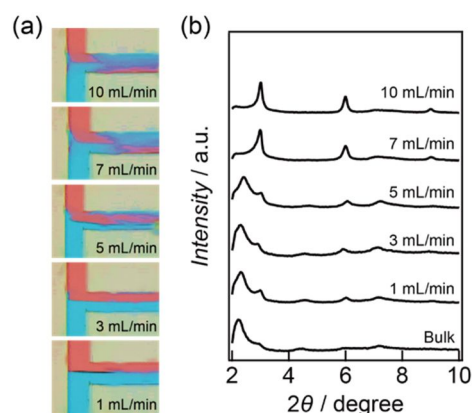


図 4. 種々の合成法で得られた粉末の PXRD パターン

#### (2) フロー合成システムを活用した温和な条件での $\text{M}^{3+}$ -MOFs の合成

PXRD 測定の結果、 $\text{Fe}^{3+}$  のみで合成した場合、低結晶性固体が得られ、 $\text{Al}^{3+}$  のみで合成を行うと固体が析出することが分かった。一方、 $\text{Fe}^{3+}:\text{Al}^{3+} = 8:2 \sim 7:3$  の比で合成すると、MIL-68 [M(OH)(*bdc*)] の生成が確認された (図 5)。続いて、 $\text{Fe}^{3+}$  と配位子溶液を混合・加熱した後、 $\text{Al}^{3+}$  溶液を添加したが、金属の混合比に関わらず主な生成物は低結晶性固体であった。EDS を用いて、元素マッピングを行ったところ、 $\text{Fe}^{3+}$  は固体全体的に分布していたのに対し、 $\text{Al}^{3+}$  の含有は不均一かつ少量であった。この結果より、 $\text{Al}^{3+}$  の添加が MIL-68 の一次元鎖状構造の形成を促進し、酸の添加を不要とする短時間合成に繋がったと考えられる。一連の研究成果は、 $\text{M}^{3+}$ -MOFs の新しい合成指針になると期待される。本研究成果は、アメリカ化学会の *Crystal Growth & Design* に掲載された。

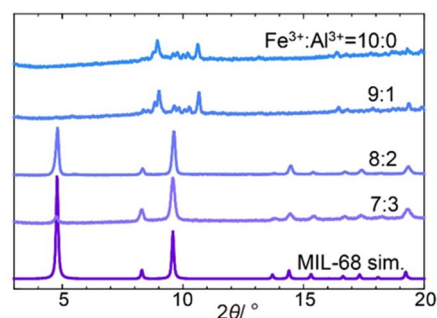


図 5. 種々の金属混合比で得られた粉末の PXRD パターン

#### (3) フロー合成システムを利用した含硫黄鉛 MOFs の結晶サイズおよび吸着特性の制御

マイクロ流路合成で得られた結晶について、PXRD 測定を行い、KGF-2 が合成されていることを確認した。また、それぞれの結晶について SEM 観察で結晶サイズの比較を行ったところ、フロー合成システムの流速を速くするにつれて、粒径が大きくなっていることが明らかになった (図 6a)。また、メタノール吸着測定から、ある一定の圧力を超えると構造変化を伴ってガス吸着するゲートオープン型の吸着挙動を示した。また、結晶サイズによって、吸着挙動が変化し

ており、粒子サイズがメタノール吸着特性に影響を及ぼすことが明らかになった(図 6b)。現在、流速および結晶サイズ、吸着特性の相関について考察中である。

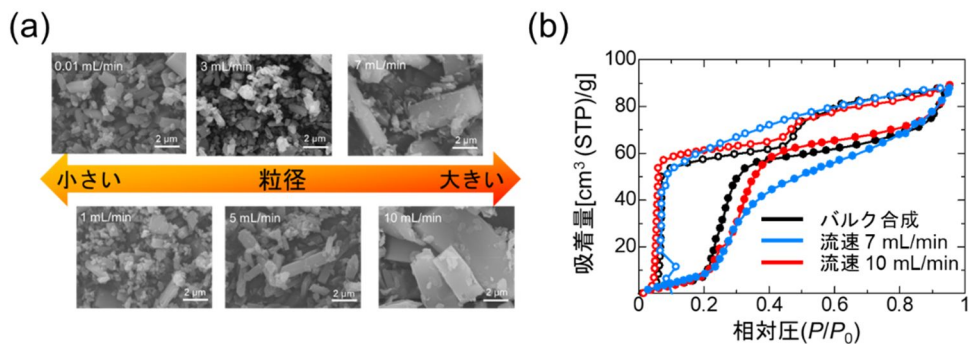


図 6. 流速に依存した KGF-2 の (a) 粒形サイズと (b) 吸着特性の変化

本研究では、フロー精密合成システムを活用して金属錯体を合成することで、従来までのフラスコ合成では得られない分子集積を得ることに成功した。また、フロー精密合成システム特有の高い反応効率を利用し、核形成過程を制御することで、温和な条件での M<sup>3+</sup>-MOF の合成や MOFs の結晶サイズの制御に成功した。これらの成果は、フロー精密合成システムが錯体合成に対しても有用であり、分子性材料の開発に向けて新しい手法になることを提唱している。



## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamada Saki, Hirano Ayumi, Tanaka Yoko, Akiyoshi Ryohei, Yoshikawa Hirofumi, Tanaka Daisuke	4. 巻 22
2. 論文標題 Synthesis of Mixed-Metal MIL-68 under Mild Conditions by Controlling Nucleation Using a Microfluidic System	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 4139 ~ 4145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.2c00140	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sekine Yoshihiro, Akiyoshi Ryohei, Hayami Shinya	4. 巻 469
2. 論文標題 Recent advances in ferroelectric metal complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coordination Chemistry Reviews	6. 最初と最後の頁 214663 ~ 214663
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214663	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akiyoshi Ryohei, Fujiwara Makoto, Kamakura Yoshinobu, Shimizu Takeshi, Inoue Ryo, Morisaki Yasuhiro, Saeki Akinori, Yoshikawa Hirofumi, Tanaka Daisuke	4. 巻 5
2. 論文標題 Effect of a One-Dimensional Columnar Structure on the Cathode Active Material Performance of Single-Component Hexaazatriphenylene Derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 12760 ~ 12767
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c02377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akiyoshi Ryohei, Saeki Akinori, Ogasawara Kazuyoshi, Yoshikawa Hirofumi, Nakamura Yuiga, Tanaka Daisuke	4. 巻 25
2. 論文標題 Selective synthesis of two-dimensional semiconductive coordination polymers with silver/sulfur network	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 2990 ~ 2994
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ce00106g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sekine Yoshihiro, Nakamura Rikuto, Akiyoshi Ryohei, Hayami Shinya	4. 巻 88
2. 論文標題 Coupling Dielectric Functionality with Magnetic Properties in Coordination Metal Complexes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ChemPlusChem	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cplu.202200463	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akiyoshi Ryohei, Zenno Hikaru, Sekine Yoshihiro, Nakaya Manabu, Akita Motoko, Kosumi Daisuke, Lindoy Leonard F., Hayami Shinya	4. 巻 -
2. 論文標題 A Ferroelectric Metallomesogen Exhibiting Field Induced Slow Magnetic Relaxation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202103367	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shimizu Takeshi, Mameuda Takumi, Toshima Hiroki, Akiyoshi Ryohei, Kamakura Yoshinobu, Wakamatsu Katsuhiko, Tanaka Daisuke, Yoshikawa Hirofumi	4. 巻 5
2. 論文標題 Application of Porous Coordination Polymer Containing Aromatic Azo Linkers as Cathode-Active Materials in Sodium-Ion Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 5191 ~ 5198
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.2c00537	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hinokimoto Akira, Ono Toshinori, Fujiwara Makoto, Mori Hiroki, Akiyoshi Ryohei, Nakamura Shinya, Tsutsumi Osamu, Saeki Akinori, Kitagawa Yasutaka, Horike Satoshi, Tanaka Daisuke	4. 巻 -
2. 論文標題 Synthesis and Strong - Interaction of Hexaazatriphenylene Derivatives with Alternating Electron Withdrawing and Donating Groups	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry - An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202200225	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 東和哉、秋吉亮平、田中大輔
2. 発表標題 マイクロ流路を活用した含硫黄1次元金属有機構造体の合成と結晶サイズの制御
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 辻村至音、秋吉亮平、田中大輔
2. 発表標題 マイクロ流路を活用した鉄二価スピルクロスオーバー錯体の合成
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山田咲樹、平野あゆみ、田中陽子、秋吉亮平、田中大輔
2. 発表標題 マイクロ流路を使用した金属混合がMOFs合成へ与える影響の探索
3. 学会等名 錯体化学会 第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 秋吉亮平、佐伯昭紀、田中大輔
2. 発表標題 ベンゼンチオール誘導体を配位子とした鉛二価配位高分子の半導体特性
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 秋吉亮平、田中大輔
2. 発表標題 銀 - 硫黄ネットワークを有する二次元配位高分子の合成と半導体特性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	田中 大輔  (Tanaka Daisuke)  (60589399)	関西学院大学・理学部・教授    (34504)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------