

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：34504

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14702

研究課題名（和文）マテリアルズインフォマティクスに基づいた含硫黄配位高分子の開発と磁気物性の評価

研究課題名（英文）Evaluation of Magnetic Properties of Sulfur-Containing Coordination Polymers Based on Materials Informatics

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） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：含硫黄配位高分子は、その優れたキャリア移動特性のため光触媒や各種電子デバイスとしての応用が期待される一方で、磁気的性質である“スピン”の特性は十分には活かされていない。本研究課題では、マテリアルズインフォマティクスに基づく手法を活用することで、マンガン二価イオンおよびコバルト二価イオンから成る新規含硫黄配位高分子の合成および結晶化に成功した。各種物性評価の結果、一連の化合物は金属-硫黄結合に基づく半導体特性と金属中心に基づく磁気特性の両方の性質を示すことが明らかになった。本研究を通じて得られた知見は、配位高分子を物質基盤とする全く新しいスピントロニクス材料の開発に繋がる

研究成果の学術的意義や社会的意義
スピントロニクスは、元来電子が持つ「電荷」と「スピン」の両方を利用する研究領域であり、従来までの「電荷」の性質のみを利用するエレクトロニクスに代わる新しい技術として注目を集める。一方で、電荷の性質とスピンの性質が共存・関連したスピントロニクス材料の報告は限定的であり、更なる材料探索・開発が求められる。本研究を通じて得られた知見は、配位高分子を物質基盤としたスピントロニクス材料の開発に向けた新しい設計指針を与え、錯体化学領域から材料科学領域に至るまで極めて大きなインパクトを与えると期待される。

研究成果の概要（英文）：Coordination polymers containing sulfur coordination atoms, namely S-CPs, have attracted much attention due to their excellent carrier mobility. However, their magnetic properties have been unexplored. In this study, by utilizing materials informatics, S-CPs composed of Mn(II) and Co(II) ions were synthesized. Physical property characterization revealed that the series of compounds exhibit both semiconductive properties arising metal-sulfur bond and magnetic properties occurring from metal centers. The insights obtained through this study undoubtedly lead to the development of new spintronics materials based on coordination polymers.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 半導体 磁気物性

1. 研究開始当初の背景

金属錯体群の中で、金属イオンと有機配位子の無限架橋で構成される配位高分子は、無機物と有機物の両方の性質を併せ持つ新しい機能性物質群として大きな注目を集める。特に、硫黄を配位原子とする含硫黄配位高分子は、金属 - 硫黄原子間の共有結合に基づいた可視光吸収および優れたキャリア輸送特性を示すため、光触媒や各種電子デバイスへの応用を見据えて活発に研究が行われてきた。しかし、今日までの含硫黄配位高分子の研究では、電気的性質である“電荷”に主眼が置かれており、磁気的性質である“スピン”の特性は十分には活かされておらず、機能性材料としての応用範囲を大きく制約している。もし含硫黄配位高分子特有の電荷に基づいたキャリア輸送特性とスピンの基づいた磁気特性を組み合わせることができれば、スピントロニクス材料など従来型の含硫黄配位高分子では実現不可能な材料開発へと展開できる。本研究課題では、磁気スピンを組み込んだ含硫黄半導体配位高分子の合成および磁気・半導体特性の評価を行う。

2. 研究の目的

本研究課題では、3d 電子を有する第一遷移元素を用いることで、従来までの含硫黄配位高分子に磁気スピンを組み込む。3d 遷移金属イオンを有する第一遷移金属錯体は、電子配置や金属周りの幾何構造によって多種多様な磁気特性を示すことが知られる。そこで本研究課題では、第一遷移元素から構成される含硫黄配位高分子を合成し、磁気スピンと伝導キャリアの両方を導入した配位高分子の開発を目指す。

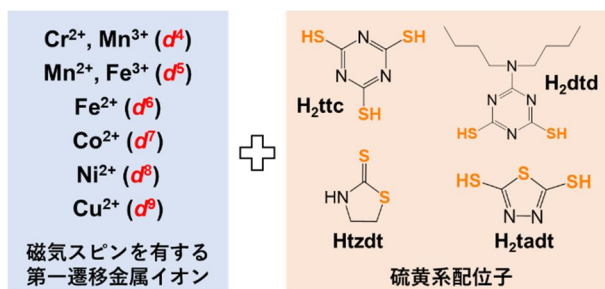


図 1. 合成を目指す含硫黄配位高分子

3. 研究の方法

本研究課題では、金属イオンとして Cr²⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ などスピンを有する第一遷移金属イオン、有機配位子として H₂tadt (1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジチオール) や Htzdt (1,3-チアゾリン-2-チオン), H₃ttc (トリチオシアヌル酸), H₂dtd (6-ジブチルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール) を用いて合成を行った (図 1)。これらの含硫黄配位高分子は、硬い (または中間の) 酸と軟らかい塩基から構成されており、合成ならびに結晶化が極めて困難であると予想される。そのため、使用する金属塩の種類や濃度、反応温度、反応時間、溶媒の種類、添加剤の有無など、多種多様な条件で合成実験を行う必要がある。そこで本研究では、ハイスループット合成と機械学習などマテリアルズインフォマティクスに基づく手法を採用した。合成実験では、多連反応容器やフロー合成システムを活用し、ハイスループット合成を試みた。得られた化合物は、粉末 X 線回折 (PXRD) 測定により構造の評価を行った後、クラスタリング解析により PXRD パターンを自動分類した。決定木およびランダムフォレストを活用し、合成条件 - 構造の相関を導き、合成条件の支配因子を解明した。一連の流れで得られた知見をフィードバックすることで、合成条件を最適化し、第一遷移元素から構成される含硫黄配位高分子の結晶化を試みた (図 2)。

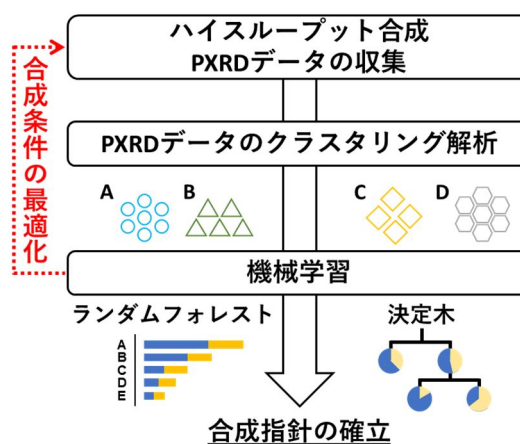


図 2. 含硫黄配位高分子の合成および結晶化のための戦略

4. 研究成果

ハイスループット合成およびマテリアルズインフォマティクスに基づく手法を活用することで、Mn²⁺と H₃ttc、Co²⁺と H₂tbbt、Co²⁺と H₂dtd から成る新規含硫黄配位高分子の合成および結晶化に成功した。以下に、各化合物の結晶構造および物性の詳細を記す。

【Mn²⁺および H₃ttc から成る含硫黄配位高分子[Mn₅(OH)₄(ttc)₂]_n】

Mn(NO₃)₂ · 6H₂O および Na₃ttc を水とアセトニトリルの混合溶媒中で、80 °C、48 時間加熱することで黄色ブロック状結晶を得た。単結晶 X 線回折測定により構造解析を行ったところ、[Mn₅(OH)₄(ttc)₂]_n の組成を有する新規含硫黄配位高分子 (KGF-46) であることが明らかになった。KGF-46 は、Monoclinic P2₁/n で結晶化していた。KGF-46 の結晶構造中には、4 つの硫黄

および 2 つの酸素が配位した六配位のマンガンイオンと 1 つの硫黄および 2 つの酸素、1 つの窒素が配位した五配位のマンガンイオンが存在しており、それらが μ_2 -O によって架橋されることで三次元構造を形成していた (図 3a)。超伝導量子干渉計を用いて、磁気特性の評価を行ったところ、室温でのモル磁化率 ($\chi_m T$) は、 $18.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ であった (Mn^{2+} 一個当たりの $\chi_m T$ の理論値は $4.375 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)。マンガン - 酸素間の結合距離を考慮すると、マンガンイオンは二価であると考えられる。また、低温において、 $\chi_m T$ 値が 0 となる反強磁性的相互作用が確認された (図 3b)。更に、時間分解マイクロ波伝導測定の結果、KGF-46 は光伝導特性 ($\varphi \Sigma \mu_{\text{max}} = 3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を示し、半導体特性を有することがわかった (図 3c)。KGF-46 は、反強磁性と光伝導特性を兼ね備えた含硫黄配位高分子であり、スピントロニクス材料への応用が期待される。

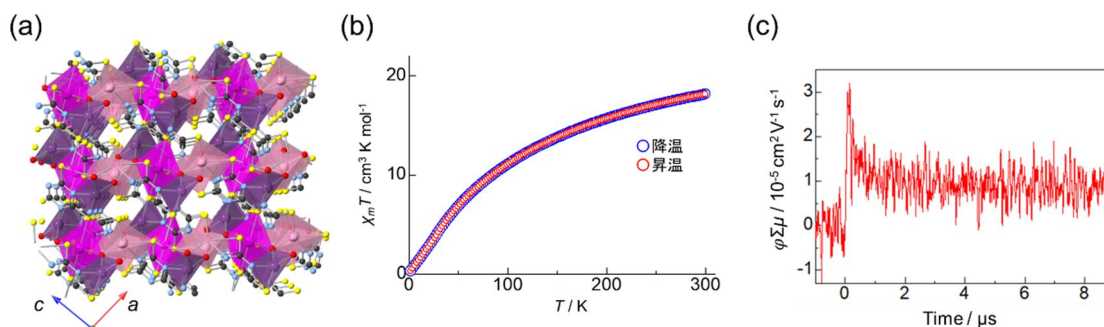


図 3. (a) KGF-46 の単結晶構造、(b) KGF-46 の磁気特性、(c) KGF-46 の光伝導特性

【 Co^{2+} および H_2tbbt から成る含硫黄配位高分子 $[\text{Co}(\text{tbbt})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_2]$ ($n = 3, 6$)】

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と H_2tbbt をプロピルアミン ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$) またはヘキシルアミン ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$) 溶媒中でソルボサーマル合成を行うことで、緑色針状結晶を得た。単結晶 X 線回折測定の結果、 $[\text{Co}(\text{tbbt})(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2)_2]_n$ の組成を持つ新規含硫黄配位高分子 (KGF-42_C3, C6) であることが明らかになった。KGF-42_C3 は、Triclinic $P\bar{1}$ で結晶化していたのに対して、KGF-42_C6 は Monoclinic $P2_1/n$ で結晶化しており、異なる集積構造を形成することがわかった。KGF-42_C3 および KGF-42_C6 のコバルトイオンは、tbbt の硫黄と $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ の窒素が配位した 4 配位四面体構造を取っていた。また、tbbt のチオール基によって架橋されることで、金属 - 硫黄結合を有する一次元鎖構造を形成していた (図 4ab)。KGF-42_C3 について、超伝導量子干渉計を用いて、磁気特性の評価を行ったところ、室温での $\chi_m T$ 値は $2.4 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となり、コバルトイオンは二価であることが明らかになった (Co^{2+} 一個当たりの $\chi_m T$ の理論値は $1.875\text{--}3.0 \text{ cm}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)。また、降温するに従って、緩やかな $\chi_m T$ 値の減少 (ゼロ磁場分裂) を示した (図 4c)。さらに、時間分解マイクロ波伝導測定を行ったところ、KGF-42_C6 は、 $\varphi \Sigma \mu_{\text{max}} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ のシグナルを示し、光伝導性が確認された。本化合物は、コバルトイオンから成る含硫黄配位高分子の世界初の報告例である。また、コバルトイオンが光伝導性に及ぼす影響を検討するため、中心金属をコバルトイオンからカドミウムイオンに変更し、同様に合成実験を行った。 $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ および $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ を用いた場合において、単結晶が得られ、単結晶 X 線回折測定を行った (KGF-16_C3, C6 とする)。その結果、KGF-16_C6 は、KGF-42_C6 と同様の集積構造を形成することが明らかになった (図 4de)。また、時間分解マイクロ波伝導測定の結果より、カドミウムイオンから成る KGF-16_C6 は、コバルトイオンから成る KGF-42_C6 よりも高い光伝導特性を示し、金属イオンの種類が光伝導性に影響を及ぼすことが明らかになった (図 4f)。現在は、それらの詳細な要因について、検討中である。

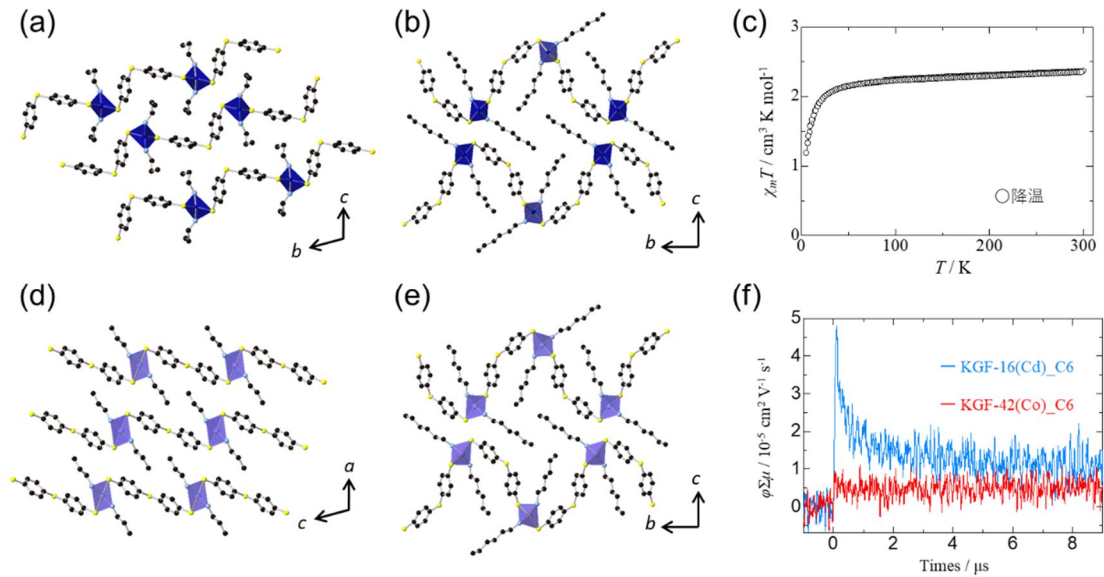


図 4. (a) KGF-42_C3 および (b) KGF-42_C6 の単結晶構造、(c) KGF-46 の磁気特性、(d) KGF-16_C3 および (e) KGF-16_C6 の単結晶構造、(f) KGF-42_C6 および KGF-16_C6 の光伝導特性

【Co²⁺および H₂dtd から成る含硫黄配位高分子[Co(Hdtd)₂]_n】

Co(NO₃)₂·6H₂O と H₂dtd を水とジメチルホルムアミドの混合溶媒中で、ソルボサーマル合成を行うことで、青色ブロック状結晶を得た。単結晶 X 線構造解析の結果、[Co(Hdtd)₂]_n の組成を持つ新規含硫黄配位高分子 (KGF-21) であることが明らかになった。KGF-21 は、Orthorhombic P2₁2₁2₁ で結晶化していた。KGF-21 のコバルトイオンは、4 つの Hdtd の硫黄が配位した 4 配位四面体構造を取ることが明らかになった。また、dtd のチオール基によって架橋されることで、金属 - 硫黄結合を有する三次元構造を形成していた (図 5a)。KGF-21 について、超伝導量子干渉計を用いて、磁化率の温度依存性を評価したところ、室温での χ_mT 値は 2.45 cm³ K⁻¹ mol⁻¹ となり、コバルトイオンは二価であることが明らかになった (Co²⁺ 一個当たりの χ_mT の理論値は 1.875–3.0 cm³ K⁻¹ mol⁻¹)。また、低温において緩やかな χ_mT 値の減少 (ゼロ磁場分裂) を示した (図 5b)。1.8 K において、交流磁化率測定 (周波数 1–1000 Hz, 直流磁場 0–5000 Oe) を行ったが、周波数依存性は確認されず、単分子磁石特性は観測されなかった (図 5c)。本化合物は、コバルトイオンから成る含硫黄配位高分子の 2 つ目の報告例である。

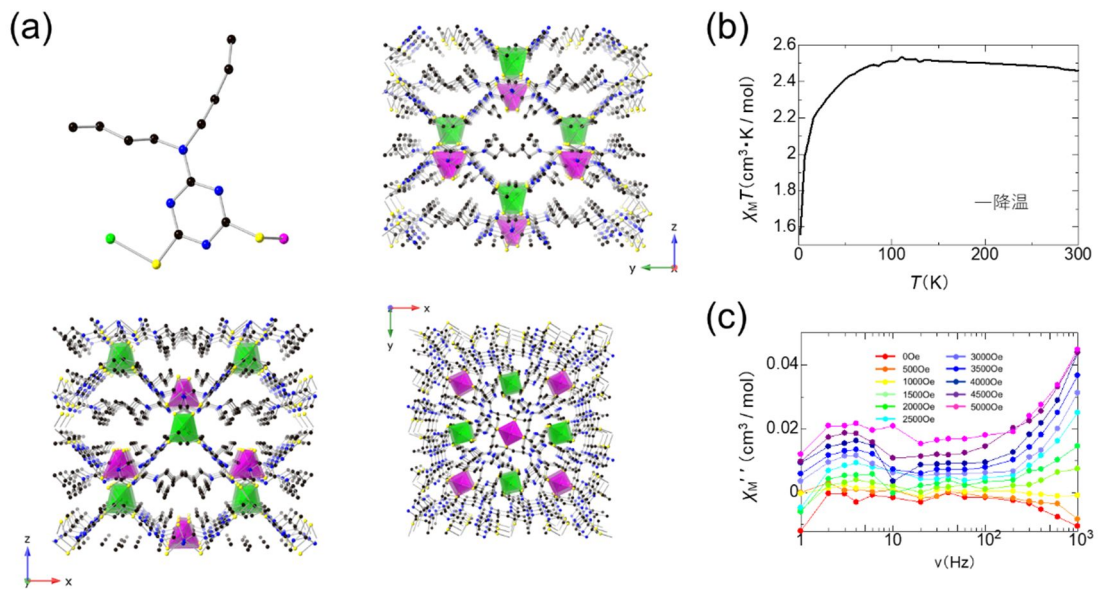


図 5. (a) KGF-21 の単結晶構造、(b) KGF-21 の磁気特性、(c) KGF-21 の交流磁気特性

本研究では、磁気スピンを有する 3d 遷移金属イオンと含硫黄配位子を組み合わせることで、多種多様な含硫黄半導体配位高分子の合成に成功した。各種物性測定の結果、一連の化合物は、金属 - 硫黄結合に基づく光伝導特性と 3d 遷移金属中心に基づく磁気特性を示すことが明らかになった。本研究で得られた知見は、含硫黄半導体配位高分子を基盤とするスピントロニクス材料の開発に繋がると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akiyoshi Ryohei, Shibahara Hiroki, Saeki Akinori, Mori Yuki, Kawaguchi Shogo, Yoshikawa Hirofumi, Ogasawara Kazuyoshi, Tanaka Daisuke	4. 巻 -
2. 論文標題 Polymorphism of Two Dimensional Semiconducting Coordination Polymers: Impact of a Lead/Sulfur Network on Photoconductivity	5. 発行年 2024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.202400618	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 Suppaso Chomponoot, Kamakura Yoshinobu, Ueno Misaki, Hongo Sawa, Akiyoshi Ryohei, Ishiwari Fumitaka, Saeki Akinori, Tanaka Daisuke, Maeda Kazuhiko	4. 巻 8
2. 論文標題 Facile Room Temperature Synthesis of Precious Metal Free Coordination Polymer Photocatalyst for Improved Visible Light CO ₂ Reduction	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Solar RRL	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/solr.202300710	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, Tanaka Daisuke	4. 巻 12
2. 論文標題 Impact of substituent position on crystal structure and photoconductivity in 1D and 2D lead(II) benzenethiolate coordination polymers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 1958-1964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TC04362B	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 Nishibe Asuka, Akiyoshi Ryohei, Saeki Akinori, Ogasawara Kazuyoshi, Tsuruoka Takaaki, Tanaka Daisuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Engineering of CdS-chain arrays assembled through S-S interactions in 1D semiconductive coordination polymers	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 1277-1280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3CC05689A	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 -
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, Saeki Akinori, Ogasawara Kazuyoshi, Yoshikawa Hirofumi, Nakamura Yuiga, Tanaka Daisuke	4. 巻 -
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 -
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 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 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 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 Hinokimoto Akira, Ono Toshinori, Fujiwara Makoto, Mori Hiroki, Akiyoshi Ryohei, Nakamura Shinya, Tsutsumi Osamu, Saeki Akinori, Kitagawa Yasutaka, Horike Satoshi, Tanaka Daisuke	4. 巻 17
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 -

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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 小倉 早織、中谷 侑華、橋本 妃央、佐伯 昭紀、秋吉 亮平、田中 大輔
2. 発表標題 含硫黄一次元半導体配位高分子の合成および金属イオン種と物性の相関
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 魚谷 朋生、秋吉 亮平、田中 大輔
2. 発表標題 含硫黄鉛二価配位高分子の合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 松田 慶一、秋吉 亮平、田中 大輔
2. 発表標題 トリチオシアヌル酸を配位子としたマンガン二価配位高分子の合成および物性評価
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 酒井 孝輔、秋吉 亮平、田中 大輔
2. 発表標題 ベンゼンチオール誘導体を用いたスズ二価含硫黄配位高分子の合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野島 芹菜、秋吉 亮平、佐伯 昭紀、田中 大輔
2. 発表標題 弾性変形を示す含硫黄一次元半導体配位高分子の開発
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 澤田 智絵、秋吉 亮平、佐伯 昭紀、速水 真也、田中 大輔
2. 発表標題 液晶特性を示す二次元半導体配位高分子の合成と物性評価
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 上野 美早紀、本郷 佐和、秋吉 亮平、田中 大輔
2. 発表標題 Pb基板上における含硫黄半導体配位高分子の結晶成長と薄膜形成
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

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回春季年会
4. 発表年 2023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回春季年会
4. 発表年 2023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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------