機械学習を活用した新規金属有機構造体（MOF）の合成条件探索

（阪大院工[1]・京大院工[2]）清川 謙介[1]・○小坂 知輝[1]・南方 聖司[1]・近藤輝幸[2]
Aziridination of Styrene Derivatives Using Iminoiodinane Catalyzed by Iodine and Ammonium Iodide ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) Kensuke Kiyokawa,[1] ○Tomoki Kosaka,[1] Satoshi Minakata,[1] Teruyuki Kondo[2]

Metal-Organic Frameworks (MOFs) exhibit promising functionalities by utilizing the framework structures. Because MOFs can form many crystal polymorphisms, it is difficult to predict synthesis condition to realize desired structures. Mechanism of crystallization process of MOFs is not fully understood, and time consuming exploration has been required to optimize the synthesis conditions. Here, we focused on machine learning techniques, i.e. cluster analysis and decision tree analysis, to improve the accuracy of the prediction for the synthesis conditions. In this work, we explored the synthesis conditions of MOFs with polynuclear metal nodes using high throughput screening systems and machine learning technique.
Keywords : Metal-Organic Frameworks; Machine Learning

【緒言】

一般に、金属-有機構造体（MOF）の節は複核金属クラスターから構成されており、その構造はドット（0D）、ナノワイヤー（1D）、ナノレイヤー（2D）など多岐にわたっている（図１）。MOF 結晶を無機ナノクラスター集積構造と見做せば、単なる無機構造の凝集では実現困難な高度な自己組織化構造が達成可能であるため、優れた光物性や電子・イオン電導特性の実現が期待できる。本発表では、低次元無機構造を骨格中に持つ MOF の合成条件探索に機械学習の手法を活用する試みを報告する。

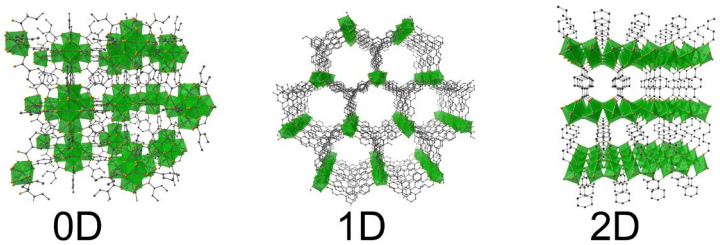

図 1. 金属クラスターを節に持つ MOF の例

【機械学習による希土類クラスターMOF の合成条件探索】

一般に、希土類金属－有機構造体 (Ln-MOFs) はわずかな合成条件の差異によって全く異なる構造を持つ結晶多型が形成されてしまい、多形の選択的な合成が困難であることが知られている。これは、希土類イオンが高配位数の多様な配位構造を取るため、準安定な結晶構造が多数形成されてしまうことに由来している。本研究では、中心金属として希土類(Ln) イオン、架橋配位子としてテレフタル酸 (BDC) を用いた Ln-BDC-MOFs の合成研究を行ったところ、希土類イオンがヒドロキソイオンで架橋さ

© The Chemical Society of Japan

れた 2 次元レイヤーに BDC が柱として配位した新規のピラードレイヤー構造を持つ KGF-3 の合成に成功した。しかし、KGF-3 の合成は再現性が低く、合成の成否を支配する因子を特定することが困難であった。そこで、収集した合成条件と得られた生成物の結果を基にして決定木学習を行ったところ、合成に影響を及ぼす因子が以下の 3 つであることが示唆された。**1.** 同一試薬でも試薬会社の影響を受ける (図 2 (a)), **2.** 極低濃度の合成条件下の場合, 構造内に炭酸イオンが取り込まれる (図 2 (b)), **3.** 金属イオンの種類の影響を受ける (図 2 (c))。これらの結果を基に合成条件を最適化したところ、Dy と Ho を用いた KGF-3 を再現性高く合成する反応条件を特定することに成功した。得られた KGF-3 は親水性の細孔をレイヤー間に有しており、高湿度条件下で高いプロトン伝導特性を示すことが明らかとなった。

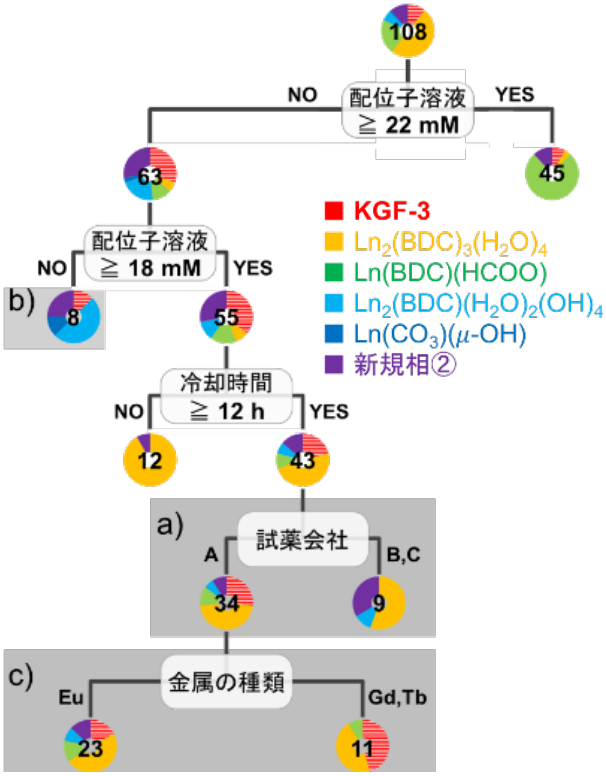

図 2 決定木学習の結果

【機械学習による AgS クラスターMOF の合成条件探索】

本研究では、銀イオンと硫黄系配位子であるトリチオシアヌル酸から成る新規 MOFs の合成を、温度、溶媒、濃度や混合比等を変えてハイスループットシステムにより行い、得られた粉末 X 線回折パターンを教師なし学習であるクラスター分析により解析した。それを基に教師あり学習である決定木による解析を行い、合成条件と回折パターンの相関を評価したところ、未知の結晶相が発現する合成条件が明らかとなった。特に、反応に水素イオン濃度が重要な役割を果たすことが明らかとなり、高い光伝導特性を有する KGF-6 の選択的な合成条件を特定することに成功した。

1) “Semiconductive Nature of Lead-Based Metal-Organic Frameworks with Three-Dimensionally Extended Sulfur Secondary Building Units” Y. Kamakura, P. Chinapang, S. Masaoka, A. Saeki, K. Ogasawara, S. R. Nishitani, H. Yoshikawa, T. Katayama, N. Tamai, K. Sugimototo, D. Tanaka*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 27-32.

© The Chemical Society of Japan