



東北大学
TOHOKU UNIVERSITY

令和2年4月16日

報道機関 各位

熊本大学
東北大学金属材料研究所

二酸化炭素を吸着してスピン状態を変える 金属錯体の合成に成功！

-新たな金属錯体型ガスセンサーの開発へ期待-

(ポイント)

- 室温で選択的に二酸化炭素を吸着し、吸着前後で異なるスピン状態 (= 電子状態) を示す金属錯体の合成に成功
- 電子状態変換に必要なエネルギーが小さいコバルト(II)イオンを使用
- 二酸化炭素を検知する金属錯体型ガスセンサーとしての利用に期待

(概要説明)

熊本大学大学院先端科学研究部の速水真也 教授、仲谷学 博士 (現・城西大学 助教)、東北大学金属材料研究所の高坂亘 助教、宮坂等 教授らは、室温で二酸化炭素を吸着し、吸脱着に伴ってスピン状態を変化させるコバルト(II)錯体の開発に成功しました。

コバルト(II)錯体は、金属イオンと有機物 (配位子) からなる「金属錯体」に分類される化合物です。本研究で報告したコバルト(II)イオンとターピリジン配位子からなるコバルト(II)錯体 (図1) は、熱や光、圧力などの外部刺激に応答してスピン状態を変化させる磁気特性 (スピנקロスオーバー現象) ^{*1}を示す化合物 (以下、スピנקロスオーバー錯体) であり、様々な外部刺激に応答するセンサーやメモリデバイスなどの開発に向けて注目されている物質です。一方で、ガス分子などの化学的な刺激に対して選択的に応答するスピנקロスオーバー錯体も注目されていますが、二酸化炭素や酸素、窒素といった一般的なガス分子は、分子サイズも小さく金属錯体の電子状態への影響が小さいため、これらガス分子に対する応答性の研究は未だ例が限られていました。

本研究では、室温で大気圧の二酸化炭素を選択的に吸着し、その吸脱着に応答しスピנקロスオーバーを起こすコバルト(II)錯体を開発しました。

本研究成果は、金属錯体型ガスセンサーの開発へ向けた新しい分子設計の指針になることが期待されます。

本研究成果は、2020年3月18日付でドイツ化学会誌「*Angewandte Chemie International Edition*」に掲載されました。

(説明)

[背景]

近年、有機溶媒やガスなどの化学物質の捕捉を目的とした化合物である多孔性材料の開発が精力的に行われています。中でも、金属-有機複合骨格 (Metal-Organic Framework、略称: MOF)^{*2}は代表的な多孔性材料として挙げられ、世界中で研究が進められています。これら多孔性材料は、物質の捕捉が可能なることから、センサーや物質貯蔵などの材料として注目されています。一方で、センシング材料の開発に向けては、有機溶媒やガスなどの“化学的刺激”を駆動力とした電子状態変換が着目されていますが、金属錯体の構造や電子状態にあまり大きな影響を与えない二酸化炭素や酸素、窒素のような一般的な微小ガス分子では、その報告は限られています。すなわち、ガス分子を標的とした電子状態変換はセンサーとしてのみでなく、新奇機能性材料としても興味深い研究課題となっています。

[研究の内容]

本研究では、外部刺激のエネルギーが比較的小さくてもスピン状態の変換が可能なるコバルト(II)イオンに着目し、ガス応答での電子状態変換を目指しました。

図1に示すように、カルボン酸を置換基として導入したターピリジン配位子を用いてコバルト(II)錯体を合成しました。本化合物は、錯体分子が分子間相互作用^{*3}で集合することで、その集合体が擬似的な“細孔”を形成します。合成直後は、この細孔には水分子が入っているのですが、高温で加熱して水分子を除いた後でもこの穴は保たれていることが分かりました。そこで、一般的に身の回りに多く存在する酸素、窒素、二酸化炭素の吸着実験を行ったところ、二酸化炭素のみを選択的に吸着することが分かりました(図2a)。

また、スピン状態の測定を行ったところ、水分子を取り込んでいる状態では、コバルト(II)錯体は300 K (27°C)までの低温度領域で低スピン状態ですが、水分子を除くと、400 K (127°C)で高スピン状態から100 K (-173°C)以下で低スピン状態に徐々に変わる熱誘起スピントランジションを示すことが分かりました。さらに、脱水後も保たれる細孔には最高2分子の二酸化炭素を吸着します。この二酸化炭素吸着は、コバルト(II)錯体の低スピン状態を安定化し、二酸化炭素分圧により高スピン-低スピン変換の転移温度を変化させています(図2b)。室温では、高スピン状態と低スピン状態をスイッチすることが可能であることが分かりました(図2c)。

[展開]

本研究成果では、低エネルギーでも電子状態変換が可能なるコバルト(II)イオンを用いた錯体設計により、二酸化炭素吸着および電子状態変換を報告しました。一方で、配位子の設計を変えることで、様々なガスに応答して電子状態変換を示すコバルト(II)錯体の合成が可能と考えます。また、本研究で報告した錯体は金属イオン一つと有機配位子から成る“単核錯体”です。この多様な分子設計性はMOFなどでは難しく、単核金属錯体を用いた新奇機能性材料の開発にさらなる発展が望めます。

[用語解説]

※1 スピנקロスオーバー現象

主に鉄イオンやコバルトイオンが示す二種類の電子状態（低スピン状態と高スピン状態）を、様々な外部刺激（温度や圧力、光など）によって変えることができる現象。

※2 金属-有機複合骨格（Metal-Organic Framework、略称: MOF）

構造内部に細孔を持つ多孔性化合物。金属イオンと有機物の結合を利用して多孔性構造を形成する。

※3 分子間相互作用

分子の間に働く静電的な相互作用。水素結合や π - π 相互作用などがある。

（論文情報）

論文名：CO₂-induced spin state switching at room temperature in a monomeric cobalt(II) complex with the porous nature

著者：Manabu Nakaya, Wataru Kosaka, Hitoshi Miyasaka, Yuki Komatsumaru, Shogo Kawaguchi, Kuniyoshi Sugimoto, Yingjie Zhang, Masaaki Nakamura, Leonard F. Lindoy, Shinya Hayami

掲載誌：Angewandte Chemie International Edition (in press)

doi：10.1002/anie.202003811

URL：https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202003811

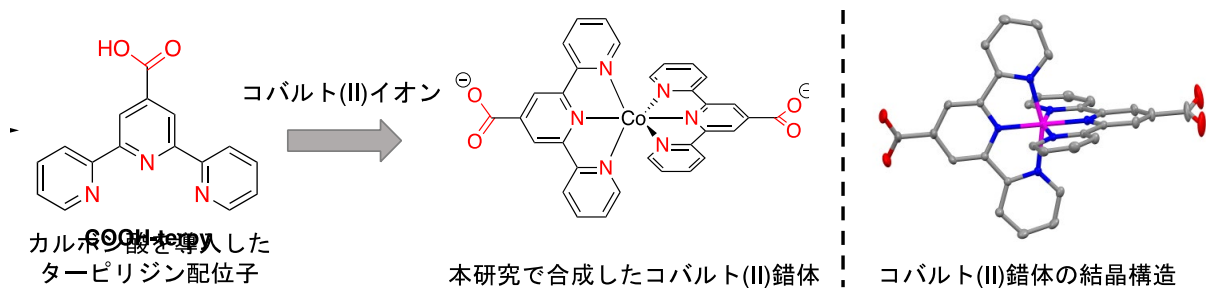


図 1. 本研究で合成したコバルト(II)錯体およびその結晶構造。

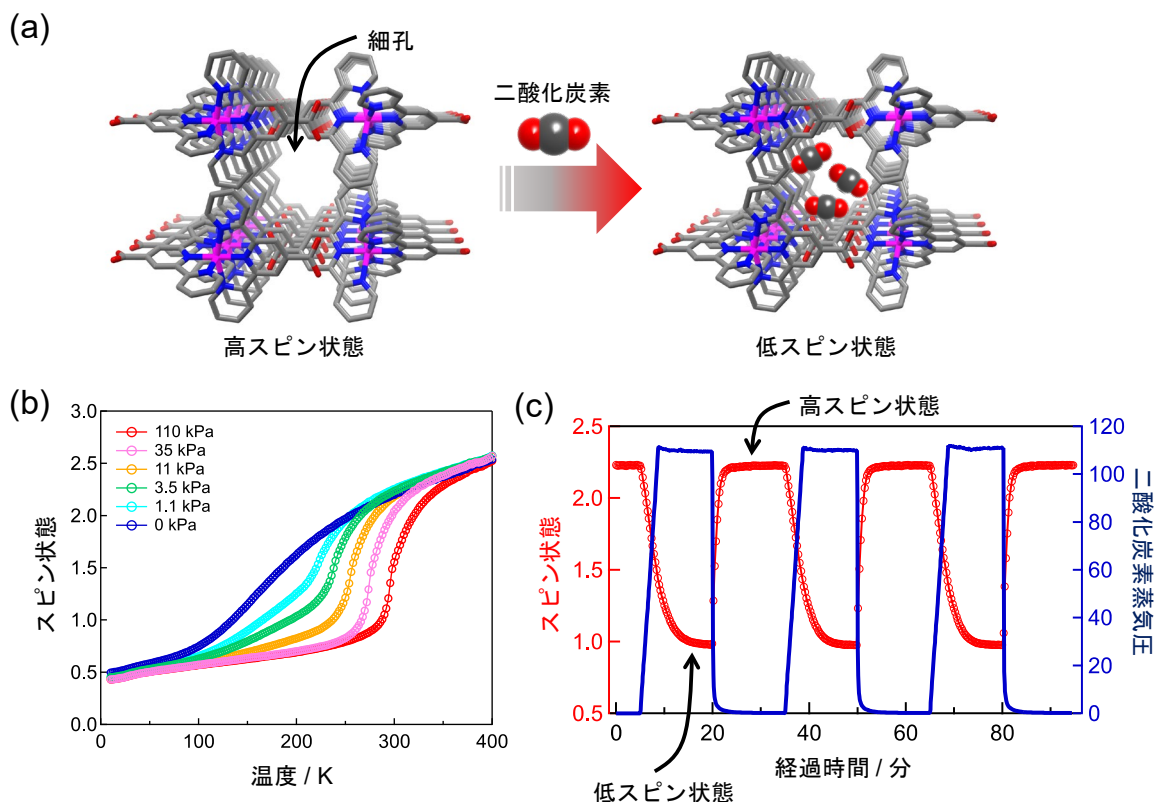


図 2. (a)脱水後のコバルト(II)錯体の細孔および二酸化炭素吸着の模式図。(b)二酸化炭素分圧によるスピントクロスオーバー特性の変化。(c)二酸化炭素吸脱着に伴う可逆的なスピン状態変換。

【お問い合わせ先】

◆ 研究内容に関すること

熊本大学大学院先端科学研究部 教授

速水 真也 (ハヤミ シンヤ)

電話 : 096-342-3469

e-mail : hayami@sci.kumamoto-u.ac.jp

東北大学金属材料研究所 錯体物性化学研究部門 教授

宮坂 等 (ミヤサカ ヒトシ)

電話 : 022-215-2030

FAX : 022-215-2031

e-mail : miyasaka@imr.tohoku.ac.jp

◆ 報道に関すること

熊本大学総務部総務課広報戦略室

山下 貴菜 (ヤマシタ タカナ)

電話 : 096-342-3269

FAX : 096-342-3110

e-mail : sos-koho@jim.kumamoto-u.ac.jp

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

富松 美沙 (トミマツ ミサ)

電話 : 022-215-2144

FAX : 022-215-2482

e-mail : pro-adm@imr.tohoku.ac.jp