

pH 応答スピノクロスオーバー錯体膜の開発と 電場によるスピン状態の時空間制御

(東大院総合文化¹、東理大理²) 亀淵 萌¹、城 健智¹、岡澤 厚¹、榎本真哉²、清水秀治¹、小島憲道¹

Development of the pH-sensitive spin-crossover complex film and spatiotemporal manipulation of the spin state by electric field

(The Univ. Tokyo¹, Tokyo Univ. Sci.²) Hajime Kamebuchi¹, Taketomo Jo¹, Atsushi Okazawa¹, Masaya Enomoto², Hideharu Shimizu¹, Norimichi Kojima¹

【序論】一般に、3d 電子数が4~7の遷移金属錯体は、基底状態として Hund 則に従う高スピン状態と Hund 則の破れた低スピン状態の2種類を取り得る。これら2種類の基底状態のエネルギーが拮抗しているとき、熱・光・圧力などの外部刺激によって高スピン状態と低スピン状態とを入れ替えることが可能である。このような性質を有する遷移金属錯体を「スピノクロスオーバー錯体」と呼び、スピン転移の前後で色と磁性が変化する。

本研究では、色と磁性を電場によって制御可能なスピノクロスオーバー錯体膜の開発を目指し、かご型の6座配位子である1,8-ジアミノサルコファジン (diAMsar) が配位した鉄(II)錯体 [Fe^{II}(diAMsar)]の合成を Nafion 膜中で行った。Nafion は高いプロトン伝導性を有する陽イオン交換膜であり、特に Nafion 117 が水で膨潤している場合、親水性の SO₃H 基を有するパーフルオロアルキルエーテル鎖からなる逆ミセルが、直径約 40 Å の空孔を形成することが知られている。¹⁾ また、サルコファジンおよびその誘導体が配位した鉄(II)錯体は、溶液中において低スピン (S=0) と高スピン (S=2) の間でスピン平衡を示すことが知られている。特に [Fe^{II}(diAMsar)]は、色とスピノクロスオーバー転移温度が pH に応じて変化する (T_{1/2} = 290 K; pH = 4.5, T_{1/2} = 370 K; pH = 8.5)。²⁾ 酸性条件では diAMsar 末端のアミノ基がプロトン化 (NH₃⁺) され、中心金属 (Fe^{II}) との静電反撥によってかご型配位子の体積が膨張するために Fe-N 結合距離が長くなり、配位子場が弱くなって高スピン成分が支配的となる (図1)。一方、塩基性条件では diAMsar の NH₃⁺ が脱プロトン化されるため、このような体積膨張は無く、低スピン成分が支配的となる。したがって、緩衝液等を用いて [Fe^{II}(diAMsar)]@Nafion の pH を調整することで、pH を外部刺激として色変化を示す透明膜となることが期待される。さらに、Nafion は高いプロトン伝導性を有するため、電圧を印

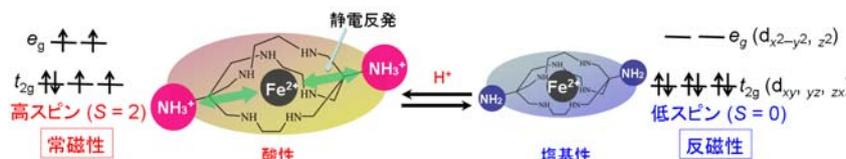


図1. [Fe^{II}(diAMsar)]のスピン状態の pH 依存性を模式的に示した図。

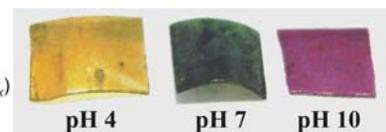


図2. [Fe^{II}(diAMsar)]@Nafion の pH に応じた色変化。

加して生じるプロトン濃度勾配を利用すれば膜中の $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$ のスピンの状態を時空間的に制御可能である。

【実験】 Nafion 117 を $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の 5%水溶液に 24 時間浸して鉄(II)イオンを先に取り込ませ、続いて diAMsar が溶解した緩衝液 (pH = 4, 7, 10) に 24 時間浸して膜中で錯形成させた。また、膜中のプロトン量が最も豊富な $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$ @Nafion (pH = 4)の両端を電極で挟み、20 V の電圧を印加して色の経時変化を観察した。使用した膜のサイズは 1 cm × 2 cm、厚みは 0.19 mm である。

【結果と考察】 図 2 に示すように、pH に応じて色の異なる透明膜を得ることができた。顕微分光装置を用いてこれら 3 種類の透明膜の紫外可視吸収スペクトルを測定した結果、酸性条件で作製した錯体膜は高スピン成分が支配的であり、塩基性条件で作製した錯体膜は低スピン成分が支配的となっていることを確認できた。³⁾

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$ @Nafion (pH = 4)に 20 V の電圧を印加したところ、黄色い錯体膜が正極側から負極側に向かって深い緑色に経時変化することを確認した(図 3 上)。さらに、電極の極性を入れ替えたところ、緑色だった部分は黄色に戻っていき、先程とは逆方向に深い緑色の流れが伝播していく様子を捉えることができた。⁴⁾これは、電圧を印加するとプロトンが陰極側に引き寄せられてプロトン濃度勾配が生じ、プロトンの豊富な陰極側は高スピン成分、プロトンの欠乏した正極側は低スピン成分が支配的となったためだと考えられる(図 3 下)。上記の実験結果は、室温・膜中で電場によってスピンのクロスオーバー挙動を時空間的に制御した初めての例である。さらに、本研究の成果はスピンのクロスオーバー転移の時空間制御によって発現する膜の色変化を利用して、プロトンの流れを可視化したことに相当する。流れの可視化は流動もしくはそれに伴う諸現象の物理的な把握を容易にするばかりでなく、現象の理解を助けるのに優れていることから、他分野への波及効果が期待される。本研究のような膜の調製法を用いれば任意の大きさの透明膜を簡便に作製できることも利点である。

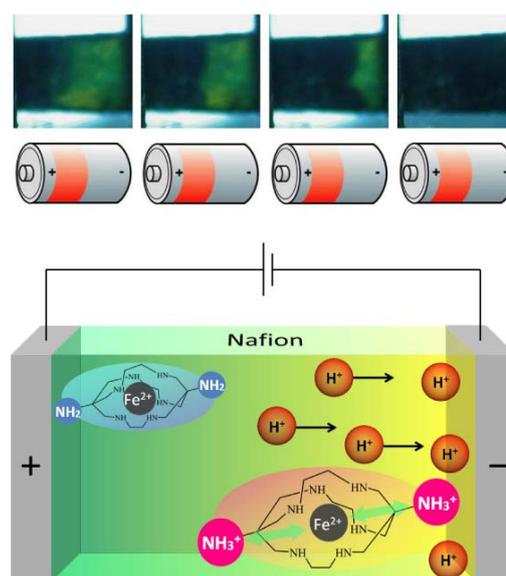


図 3. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{diAMsar})]$ @Nafion (pH = 4)の (上) 電圧印加による色変化の様子(15 分間)と (下) その模式図。

【参考文献】

- 1) C. Heitner-Wirguin, *J. Membr. Sci.*, **120**, 1-33 (1996).
- 2) L. L. Martin, R. L. Martin, A. M. Sargeson, *Polyhedron*, **13**, 1969-1980 (1994).
- 3) H. Kamebuchi, T. Jo, H. Shimizu, A. Okazawa, M. Enomoto, N. Kojima, *Chem. Lett.*, **40**, 888-889 (2011).
- 4) H. Kamebuchi, T. Jo, A. Okazawa, M. Enomoto, H. Shimizu, N. Kojima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, submitted.