

研究紹介 5

## スピントスオーバー錯体 $[\text{Fe}(\text{II})(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の相転移 — 大きなヒステリシス? —

標題の錯体は低温で低スピン状態 ( $S = 0$ 、反磁性)、室温で高スピン状態 ( $S = 2$ 、常磁性) を示すスピントスオーバー錯体です。スピントスオーバー相転移についてはこれまでも本レポートにおいて何度か取り上げられており、本錯体の類似化合物であるエタノール和物  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (2-pic: 2-ピコリルアミン、又は 2-アミノメチルピリジン) についての報告もあります。標題の錯体の最も大きな特徴は、そのスピントスオーバー相転移が、約 90 K にも及ぶヒステリシスを伴って観測されていることです。Fig. 1 は高スピン状態の割合を  $^{57}\text{Fe}$  メスバウアースペクトルの面積強度比から求めてプロットしたものです (M. Sorai *et al.*, *Chem. Phys.*, **20**, 197 (1977)), 温度を下げた場合には約 200 K で高スピン状態から低スピン状態に変化し、温度を上げた場合には約 290 K で低スピン状態から高スピン状態へと変化しています。つまり、200–290 K の温度領域では、この範囲に冷却方向で到達した場合と加熱方向で到達した場合で安定状態が異なっているわけです。このような性質を「双安定性」と言いますが、双安定領域が広いほどスイッチング材料としては温度揺らぎに強くなります。従ってこのように大きなヒステリシスを示す系は機能性材料開発の一つの目標であり、大きなヒステリシスの発現機構には大変興味がありましたので熱容量測定を行いました。

まず錯体を合成し DTA を行ったところ、冷

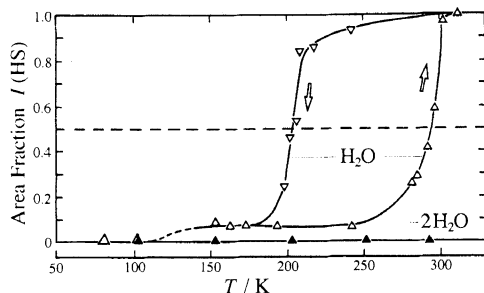


Fig. 1. Temperature dependence of the high-spin area fraction of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra of  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

却方向では 199 K に相転移が観測されましたが、加熱方向では 211 K となってしまう、大きなヒステリシスが観測されませんでした。幾度か錯体を合成し直しましたが、どの試料についてもヒステリシスは同じ程度しかなく、大きなヒステリシスを示すものが得られませんでした。合成した錯体は以前と異なるものだったのでしょうか? それとも、大きなヒステリシスが幻だったのでしょうか? そこには思いもよらなかった結論が待ち受けていました。

錯体の分析結果などには特に問題がなかったので、化合物として別のものができているとは考えられませんでした。また、転移温度には少しばらつきがあったものの、ヒステリシスの大きさには大差がなかったことから、試料の状態が作り方に大きく依存するということもなさそうでした。そこで、大きなヒステリシスが観測されない試料ではありましたが、熱容量測定に踏み切りました。結果を Fig. 2 に示しましたが、少し複雑ですので順を追って説明します。まず室温の試料を冷却してゆき、200 K の相転移が起きたことを確認し、転移温度以下で充分アニールを行いました。そして温度を下げ、相転移温度以下の領域を測定しました (●)。測定は順調に進み、転移温度に近づいた X 点で再びアニールを行いました。その間に試料の温度は Y 点まで昇ってしまいました。断熱制御は正しく行われていたので、この温度上昇は試料からの発熱によるものと考えられます。そして温度

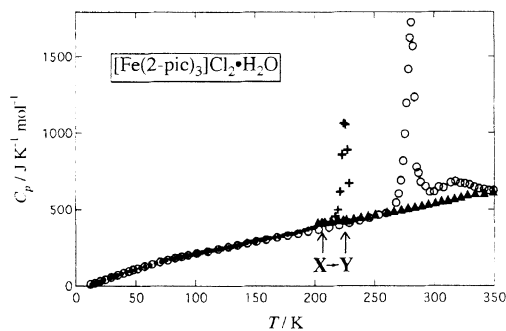


Fig. 2. Molar heat capacity of  $[\text{Fe}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

を下げてみると、200 K の相転移が観測されなくなっていました。単純な制御ミスで相転移温度を越えてしまったのならば、冷却すれば相転移が観測されるはずですので、猛烈な発熱を伴って別な安定相への変化が起こったことは明らかです。すると最初のシリーズ (●) は準安定相を測定したことになりますから、再び低温から安定相について測定を行う必要が生じました。その結果が (○) です。確かに 200 K の転移は消えています、今度は 280 K 付近に相転移が現れました。この 280 K のピーク部分で低スピン相から高スピン相へ転移するものと考えられますが、ピークを過ぎても熱異常がみられます。この熱異常も 350-360 K の間で収まってしまい、360 K から温度を下げてくると、今度は 280 K の相転移が起こらず、200 K まで特に熱異常は観測されませんでした (▲)。さらに冷却すると 200 K で低スピン相への転移が起こりますので、(▲) では一番最初の状態に戻っていることになります。200 K の相転移部分の熱容量は測定できなかったため、全熱解析法によりピークが現れることを確認しました (+)。

結果を整理してみますと、結局 Fig. 3 のように 3 つの相が関係していることがわかりました。DTA のような比較的早い温度変化を行う方法では、冷却時 A→B→C→D→E→H、加熱時 H→E→F→C→B→A の可逆的な相変化が観測されるのですが、時間のかかる測定を行った場合には、F から G への安定化が起こり、冷却時と加熱時で違う相転移を観測してしまいます。測定の際に熱の出入りを管理しないメスbauer分光法などでは、安定化が起きたことに気づか

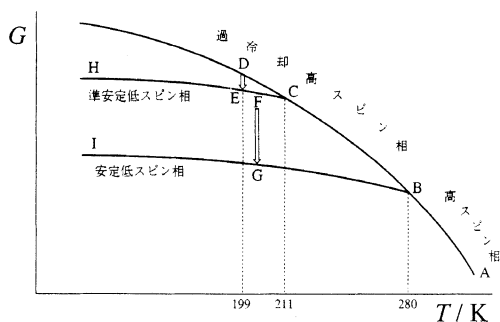


Fig. 3. Phase diagram of  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

ないために、大きなヒステリシスを伴っているかのように見えてしまうのです。残念ながらこの系での大きなヒステリシスは本物ではありませんでしたが、A→B→C→D→E→H→E→F→G→B→A のサイクルが、温度の上げ下げだけで何度でも繰り返すことができるという興味深い特徴を持っています。つまり、この大きなヒステリシスに見える現象には再現性があるわけですから、準安定相が関係する双安定性と言えなくもありません。熱容量測定を行わなければ、この機構を知ることはできなかったと思います。(中本忠宏、徂徠道夫)

#### 発表

中本忠宏・Ashis Bhattacharjee・徂徠道夫、第 50 回錯体化学討論会 (草津), 1H-F10 (2000).

中本忠宏・譚志誠・Ashis Bhattacharjee・徂徠道夫、第 36 回熱測定討論会 (東大阪), 2C-1450 (2000).

## Phase Transition of Spin Crossover Complex [Fe(2-pic)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O : A Very Large Hysteresis?

Heat capacities of a spin crossover complex  $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , for which a very large hysteresis ( $\sim 90$  K) in its phase transition has been reported, were measured. Upon cooling, the complex shows a phase transition from the high-spin state to a low-spin state at ca. 200 K. Upon heating, when the sample was held at a temperature around 200 K, a stabilization to another low-spin state occurred. The stabilized sample shows a phase transition from the low-spin state to the initial high-spin state at ca. 280 K upon heating. It is proved that the large hysteresis is originated in a hysteresis-like phenomenon in which the metastable phase is involved.

(by T. Nakamoto & M. Sorai)