

サーモクロミズム錯体 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ の相転移

ここで紹介する物質は、室温では赤いレンガ色ですが、人の手などで温めると濃い紫色に変化し、放冷すると再びもとの色になります。また、液体窒素につけるとオレンジ色になります。この様に温度変化により物質の色が可逆的に変化する現象を、「サーモクロミズム」と言います。物質の色が変化する現象についてはこの他に、光の照射によって変色し、暗所で再びもとの色になるフォトクロミズムや、加圧したり強くすりつぶすことによって変色が起るピエゾクロミズムなどが知られています。

サーモクロミズムを呈する物質は、数多く知られていますが、その中でも特に化学式 $\{\text{M}[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]_2\}\text{X}_2$ ($\text{M}=\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{X}=\text{ClO}_4^-, \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$; 以後 $[\text{M}(\text{dieten})_2]\text{X}_2$ と略記)で表される一連の化合物については、多くの研究者達によって、分光学的手段、磁気

測定、熱分析などの多彩な研究が行なわれて来ました。その結果、錯体中に含まれる陰イオンの違いにより変色の仕方に2種類あることがわかりました。つまり、分極率の大きい陰イオン Br^- や I^- を持つ化合物は、温度変化に対して徐々に色が変わり、分極しにくい陰イオン BF_4^- , ClO_4^- , NO_3^- を含む化合物は、比較的狭い温度領域で劇的に変色するのです。

これらの化合物に対する詳しい熱力学的研究はまだ行なわれていませんので、今回、相転移を示すことが判明している化合物 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ を合成し熱容量測定を行ないました。12Kから343Kまでの熱容量測定の結果を示したのが図1です。体温より少し低い302.6Kに相転移に基づく $10000\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ を越える大変大きなピークが観測されました。この相転移は低温側に長く裾を引いており、それは200K近くまで達しています。熱異常部分を分離するために、低温相と高温相の正常熱容量曲線をそれぞれ独立に有効振動数分布法を用いて決定したのが、図1の点線です。過剰熱容量から得られた転移エンタルピーは $16.62\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、転移エントロピーは $55.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ と非常に大きな値となりました。

本化合物については、まだX線構造解析は行なわれていませんが、同族化合物 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ については既に行なわれています。その結晶の低温相での分子構造を表したのが図2で、おそらく本化合物も同様の構造を有しているものと考えられます。図では水素原子は省いています。中心金属の銅に2座配位子の N,N -ジエチルエチレンジアミンが2個配位し、銅原子と4個の窒素原子が平面を作り、その面から配位子中のエチレン基が上下にずれています。サーモクロミズムの機構として当初は次の様に考えられていました。すなわち温度上昇により中心の銅原子と配位子中の窒素原子との間の Cu-N 結合距離が変化し、銅と CuN_4 平面の上下にある陰イオンとの相互作用が増大し、低温側の

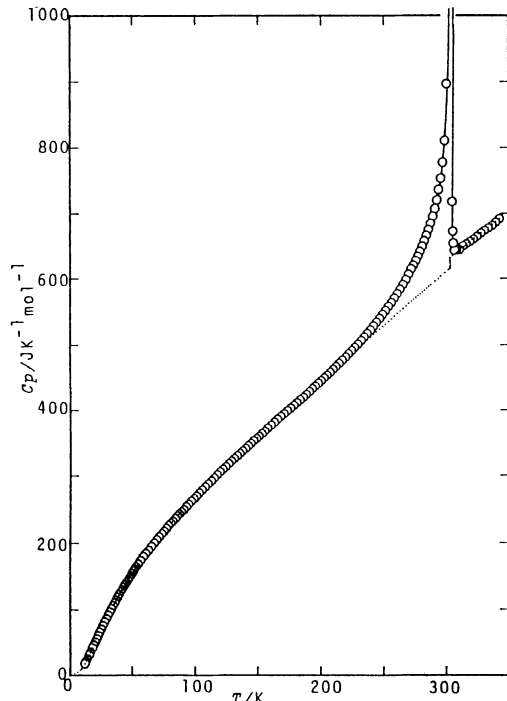


Fig. 1 Molar heat capacity of $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$, between 12 and 343 K.

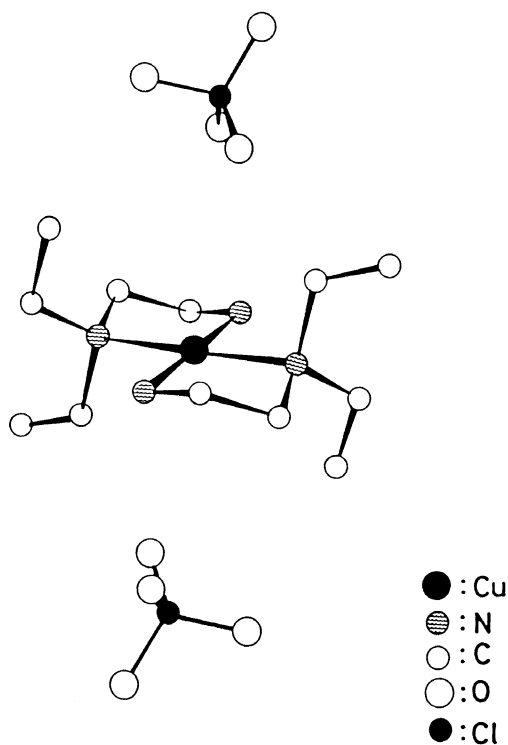


Fig. 2 Structure of $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$.

平面四配位構造から、高温側の六配位八面体構造に変化することによって色が変わると言うものです。しかしGrenthe等のX線構造解析 (I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandstrom and S. Glikberg, *Inorg. Chem.* 18, 2687

(1979)) によると、転移点の上下どちらの相においても配位子中の4個のエチル基の立体障害のため陰イオンは、配位することが出来ないことが分かりました。現在では本化合物のサーモクロミズムは、銅と配位子で形成される CuN_2C_2 の五員環構造の変化によるものと結論づけられています。低温では五員環は平面構造をとらず、二つの炭素原子が上下にはみ出していますが、高

温ではフリッピング運動が激しくなり、平均としてほぼ平面状の五員環構造となります。他方エチル基の熱運動も激しくなり、陰イオンは銅原子からより遠くへ離れて行きます。

転移エントロピーと温度との関係を示したのが図3です。 $55.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という転移エントロピーは、この種の比較的簡単な分子式を持つ化合物の固相転移の値としては、とてつもなく大きなものです。このことは相転移において、非常に過激な変化が起ったことを物語っています。これを解釈するにあたって、得られた値全てをボルツマンの原理 $S = R \ln w$ (R は気体定数、 w はエネルギー的に等価なミクロな状態の数) を用いて微視的な状態数と対応させることには、無理がある様に思われます。何故ならサーモクロミズム相転移により配位子の原子間距離が変化するなど分子の電子状態そのものにも過激な変化が起っているからです。

今後、一連の同族化合物群についての詳しい熱力学的研究を通して、陰イオンの果す役割や配位子の運動について明らかにして行く必要があります。いずれにしろ、今後の研究が楽しみ

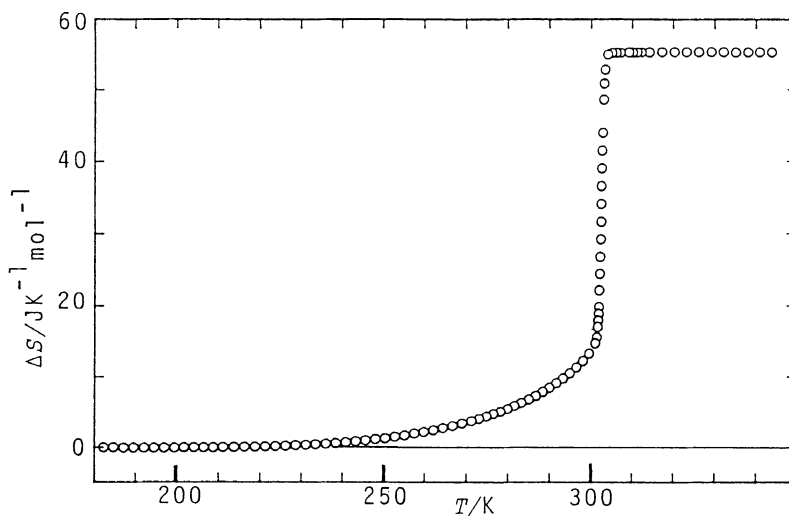


Fig. 3 Temperature dependence of the excess entropy.

な相転移だと思われます。

参考文献

西森昭人, 俎徠道夫, 第23回熱測定討論会(広島), 3201A(1987).