

サーモクロミズム錯体 $[M(\text{dieten})_2]X_2$ ($M = \text{Cu}^{2+}$ or Ni^{2+} : $X = \text{BF}_4^-$ or ClO_4^-)の相転移

固体又は溶液の状態で温度を変化させることによってその色が変わる、いわゆるサーモクロミズムを示す物質は大変数多く知られています。我々は、その中でも25年も前に合成は行われていますが、その詳しい熱力学的研究の行われていない一連のサーモクロミズム錯体 $[M(\text{dieten})_2]X_2$ ($\text{dieten} = N,N\text{-diethylethylenediamine}$) について断熱型熱量計を用いた研究を始めました。(本レポートNo.8 研究紹介17参照)

研究の対象にした $[M(\text{dieten})_2]X_2$ 型の錯体は、相転移で

- (1) 配位子及び陰イオンの脱離は見られない、
- (2) 配位数の変化は見られない、
- (3) 陰イオンの運動状態も変化しない、
- (4) 配位子の熱運動が盛んになり、キレートリングがパッカリングを起す、

のがこれ迄に判っている特徴です。

昨年の本レポートでは、 $55.3 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と大変大きな転移エントロピーが観測された $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ について紹介しました。今回は、それに引き続いて合成及び熱容量測定を行った $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ の結果についてまとめて報告します。

$[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ の熱容量を図1に示しました。他の二つの場合も $10 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を超える大変大きなピークが見られ、その低温側に長く200K以下まで裾を引いています。色の変化は、銅錯体で赤色から紫色に、ニッケル錯体では、オレンジ色から赤色になります。図中の

点線は、有効振動数分布法によって求めた正常熱容量曲線です。

相転移の前後で見られる分子の運動状態の変化は、キレートリングのパッカリングであることが、X線構造解析より判っていますので、実測の転移エントロピーを全て2個のキレートリングのパッカリングの寄与によるものとしてアインシュタイン関数による計算を行いました。転移温度と転移エントロピーよりパッカリングの振動数と正常熱容量のとび ΔC_p が求められます。測定

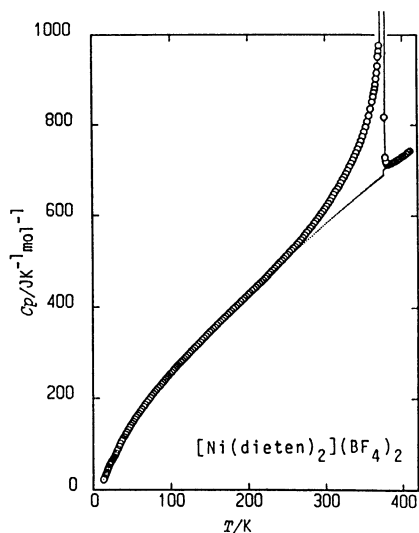


Fig. 1 Molar heat capacity of $[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ between 13 and 410 K. The dotted curve indicates the normal heat capacity.

Table 1 Data concerning the phase transitions.

Compound	T_c K	$\Delta_{\text{trs}}S$ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{trs}}H$ kJ mol^{-1}	$\Delta C_p(\text{obsd.})$ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\Delta C_p(\text{calcd.})$ $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}
$[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$	302.64	55.3	16.6	15.56	16.62	20.5
$[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$	317.64	55.2	17.4	45.53	16.62	21.7
$[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$	374.86	57.4	21.2	12.12	16.62	22.5

の結果と計算値を表1にまとめました。ここで転移温度は異っていますが、転移エントロピーがほぼ等しいことは相転移でほぼ同程度の変化が起きていることを示し興味深いことです。パッカリングの波数として約 22cm^{-1} が得られましたが、この値はエタンのねじれの場合の 298cm^{-1} やCHの伸縮振動の 2954cm^{-1} と比べますと1桁から2桁も小さく、かなりゆっくりとした振動であると言えます。また正常熱容量曲線の転移点でのとびも大体実測値と計算値が合っています。

次に、図2はある温度までに獲得された転移エンタルピーを全転移エンタルピーで割ることによって、規格化したものです。これはほぼ近似的に、高温相へ転移した分子の割合と見る事が

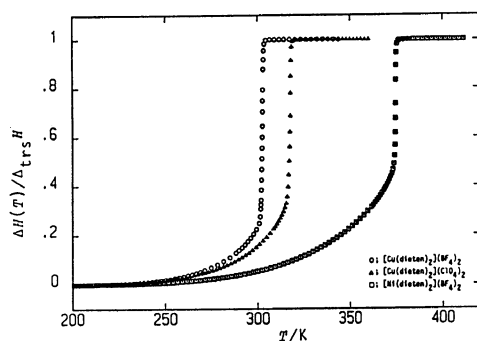


Fig. 2 Temperature dependence of the normalized enthalpy of the phase transition.

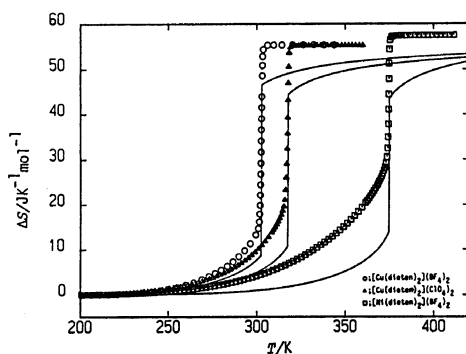


Fig. 3 Temperature dependence of the excess entropy arising from the phase transition. The theoretical curves due to the Chesnut model are shown by solid curves.

出来ます。この図から、相転移が高温で起きるほど転移の一次成分が少なくなっていることが判ります。この様な傾向を示すモデルとして、Chesnutのエキサイトンモデルがありますのでそれを応用して実測値の再現を試みました。Chesnutモデルでは、転移エントロピーを $\Delta_{\text{trs}}S$ 、高温相へ転移した分子の割合を ρ としますと、そのときまでに獲得されたエントロピー ΔS は、
$$\Delta S = \rho \Delta_{\text{trs}}S - R[\rho \ln \rho + (1-\rho) \ln (1-\rho)] \quad (1)$$
そして、 E_0, E_1 を温度に依存しない量として自由エネルギー差 ΔA は

$$\Delta A = E_0 \rho + \frac{1}{2} E_1 \rho^2 - T \Delta S \quad (2)$$

で表されます。このモデルの特徴は、(2)式の第2項目にあります。 E_1 はマイナスの値を持ち高温相に転移した分子の分子間相互作用の大きさを表しています。この E_1 が ρ の2乗で ΔA にきいていきますので、高温相の割合が大きくなりますと急激に ΔA が小さくなり、雪崩現象的に相転移が起ります。 E_0 は、単純に分子を高温相に励起するのに必要なエネルギーに相当します。このモデルから導かれる次の三つの関係式

$$\Delta S(T_c) = \Delta \rho \Delta_{\text{trs}}S \quad (3)$$

$$E_1 = -2(RT_c/\Delta \rho) \ln[(1+\Delta \rho)/(1-\Delta \rho)] \quad (4)$$

$$T_c \Delta_{\text{trs}}S = E_0 + \frac{1}{2} E_1 \quad (5)$$

に実測値を代入して E_0, E_1 を求めた後、各温度において ΔA が最小になる様に ρ を決定することによって、過剰熱容量、転移エンタルピー、転移エントロピーが求められます。三つの錯体について転移エントロピー獲得の過程の実測値と計算値を図3に示しました。Chesnutモデルと言う非常に簡略化したものにもかかわらずかなり良く合っています。

今回は、中心金属や陰イオンの違いによる差違を全く考慮することなく統一的に解析を行いました。今後、 $[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ や他の同族化合物についての熱容量測定等を行いより詳しく解析を進めていく予定です。

参考文献

西森昭人, 徂徠道夫, D.N.Hendrickson, 第24回熱測定討論会(東京), 1213B(1988).

西森昭人, 徂徠道夫, 第38回錯塩化学討論会(徳島), 3B16(1988)