

サーモクロミズム錯体の相転移

$[M(\text{dieten})_2]X_2$ ($M=\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; dieten = N, N -diethylethylenediamine; $X = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$) で表される錯体は固相で可逆的にサーモクロミズムを示す興味深い系です。この他にもサーモクロミズム錯体と呼ばれるものは多くあります。その中には、配位数が変化するものや、配位子の離脱、交換するものなどがあり、変色の原因が判明している場合もあります。ところが $[M(\text{dieten})_2]X_2$ 型の錯体は、色の変化の原因がはっきりしていなかったので熱的な側面からの研究を始めました。これらの化合物の中で3つは既に熱容量測定を行い、 $55\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 以上の転移エントロピーを持つ大変大きな相転移であること(本レポートNo.8 研究紹介17参照)、転移エントロピーをキレートリングのパッキングに起因するものとしての解析や、相転移における各熱力学量の変化の様子を Chesnut のエキサイトンモデルを応用してほぼ再現出来ること(本レポートNo.9 研究紹介22)などについて紹介してきました。しかし大きな相転移とそれに伴う色の変化との関係については未解決のままでした。今回は残っていました $[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ の熱容量測定を行いましたので合わせて4つのサーモクロミズム錯体について熱測定と既に報告されている電子スペクトルやX線構造解析とを比較し錯体の色や構造の変化と熱容量、エンタルピー、エントロピーとの関係について検討しました。

図1は熱容量測定の結果を示したものです。 $[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ には相転移の高温側に

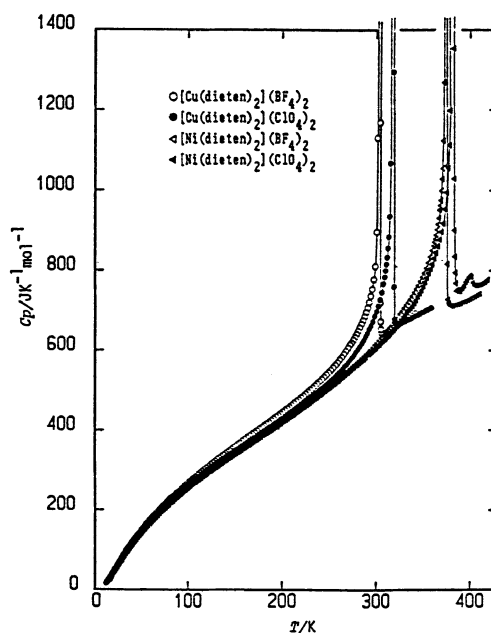


Fig. 1 Molar heat capacities of $[M(\text{dieten})_2]X_2$.

小さな副次的なピークが観測されましたがその原因については今のところ明らかではありません。相転移の熱力学量および正常熱容量の転移点におけるとびを表1にまとめました。転移温度には最大80 Kもの違いが見られますが転移エントロピーはどれもほぼ等しい値となっています。このことは相転移に伴って同程度の分子レベルでの変化が起こっていることを示唆しています。この大きな転移エントロピーが全てキレートリングのパッキングに由来するものと仮定

Table 1 Data concerning to the phase transition.

compounds	T_c K	$\Delta_{trs}H$ kJ/mol	$\Delta_{trs}S$ J/(Kmol)	ΔC_p (obs.) J/(Kmol)
$[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$	302.64	16.62	55.3	15.6
$[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$	317.64	17.43	55.2	45.5
$[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$	374.86	20.85	57.4	12.1
$[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$	382.01	20.18	54.7	48.0

Table 2 The values calculated from the chelate ring puckering and d-electron energy levels.

compounds	puckering		d-electrons	total	obs.
	ΔC_p (calc.)	$\Delta_{trs}H$	$\Delta_{trs}H$	$\Delta_{trs}H$	$\Delta_{trs}H$
	J/(Kmol)	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
[Cu(dieten) ₂](BF ₄) ₂	17	4.8	9.1	13.9	16.62
[Cu(dieten) ₂](ClO ₄) ₂	17	5.0	8.4	13.4	17.43
[Ni(dieten) ₂](BF ₄) ₂	17	6.0	15.7	21.7	20.85
[Ni(dieten) ₂](ClO ₄) ₂	17	6.0	12.0	18.0	20.18

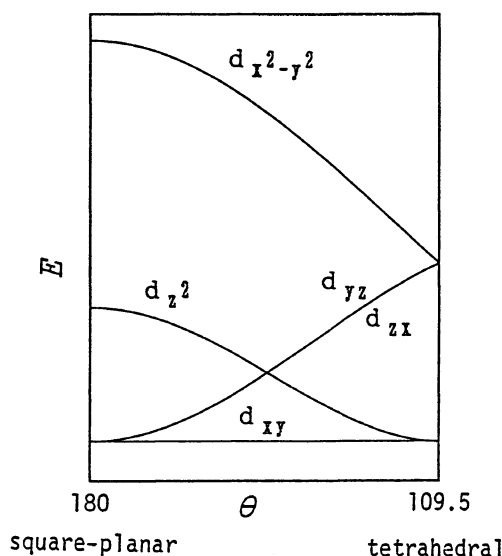


Fig. 2 Energy level diagram of d-electrons as a function of the bond angle.

することによってその運動を Einstein 関数で調和振動子近似し、転移エンタルピー、転移点における正常熱容量のとびを求め、表 2 に示しました。

次に角重なり法を用いて平面四配位と正四面体との間の構造をとる錯体の d 電子のエネルギー準位を配位子と中心金属との結合角の関数として計算しました。図 2 に d 軌道のエネルギー準位の結合角依存性を示しました。この中で色の変化に最も関係すると思われる d_{yz} , $d_{zx} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ 遷移のエネルギー変化 ΔE は、リガンド-金属-リガンドの結合角を θ ($109.5^\circ < \theta < 180^\circ$) とすると $\Delta E \propto (\cos \theta - 1)(\cos \theta + 3)$

の関係があります。Ferraro らによって測定されている吸収スペクトルの値を用いて次のよう

に計算しました。低温相、高温相のそれぞれにおいて吸収が最大となる波数を ΔE に対応させることによって θ を求める方法です。するといずれの場合も低温相の 180 度から高温相では約 166 度へと変形していると得られました。一方、ただ一つの構造の分っている [Cu(dieten)₂](ClO₄)₂ は約 176 度になっています。さて得られた低温相と高温相の結合角における各レベルに 9 個 (銅) または 8 個 (ニッケル) の d 電子を低エネルギー側から順に詰めていきその総エネルギーの差つまり転移エンタルピーに対する d 電子の寄与分を求めました。その値も表 2 に掲げました。以上のことにより転移エンタルピーの大部分は配位子の中心金属に対する結合角の変化に由来するものと思われます。

今後、電子スペクトルの極大値だけではなくその形に関する研究と、より近似の良い角重なり法の計算などが必要であると考えられますが、一応 [M(dieten)₂]X₂ 型のサーモクロミズム相転移はキレートリングのパッキングとそれに伴う配位子と中心金属との結合角の変化による配位子場強度の変化によってほぼ説明がつきそうです。

参考文献

- 西森昭人, 徂徠道夫, 第 23 回熱測定討論会 (広島), 3201A (1987).
- 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).
- 西森昭人, 徂徠道夫, D, N, Hendrickson, 第 25 回記念熱測定討論会 (豊中), 3206A (1989).