

サーモクロミズム錯体 $[\text{Cu}(\text{daco})_2](\text{NO}_3)_2$ の熱容量と相転移

錯体 $[\text{Cu}(\text{daco})_2](\text{NO}_3)_2$ の結晶は室温ではオレンジ色ですが、高温（約90℃以上）では紫色となります。室温に戻すと再びオレンジ色になるという可逆的なサーモクロミズム現象を示します。配位子 daco (1,5-diazacyclooctane) は図1のような環状2座配位子で、室温で NO_3^- イオンと水素結合をしていることが分かっています (N. Hoshino *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1822 (1989))。このサーモクロミズム現象がどのような機構で起こるのかを解明する目的で、熱容量と赤外線吸収スペクトルの測定を行いました。

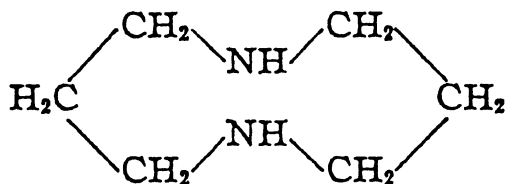


Fig.1 Molecular structure of the bidentate ligand "daco".

文献に従って試料合成を試みましたが、収率が数パーセントしかなく絶望的でした。しかし上記文献の著者のお一人であるお茶の水女子大学の福田 豊教授からの数々の有益な御助言を基に改良を加えた結果、収率は90パーセントを越えるようになりました。断熱型熱量計を用い、定圧熱容量 C_p を14~400K温度領域で測定しました。用いた試料量は5.71gでした。

測定したモル熱容量の温度変化を示したのが図2です。358.9Kに相転移に基づくピークを見出しました。相転移部分を3回測定しましたが、1回目の相転移挙動と2回目以降とで幾分違いがみられました。この相転移が加熱現象（スーパーヒーティング）を示すことを示差走査熱量計DSC による予備実験で確認していますので、相転移挙動が毎回少しずつ異なるのはそのためと考えられます。他方、冷却に際しては相転移が337Kで起こり、約20Kも過冷却（アンダークーリング）しました。これらの事実から、この相転移が1次相転移であることが判明しました。

転移点より低温側のベースラインを有効振動数分布法で求め、高温側のベースラインは直線

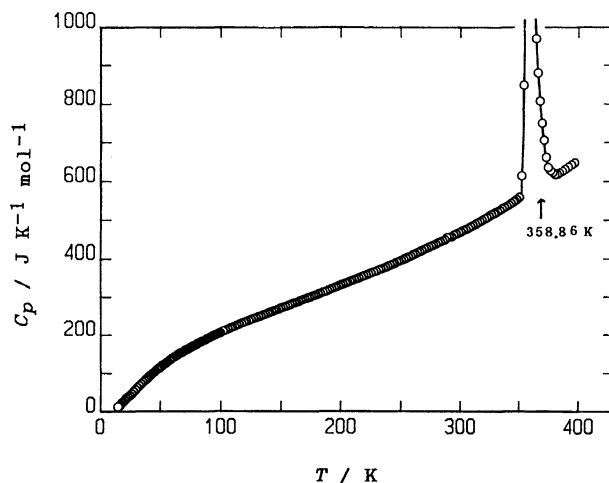


Fig.2 Molar heat capacity of the thermochromic complex, $[\text{Cu}(\text{daco})_2](\text{NO}_3)_2$.

フィットをさせて求めました。これらのベースラインを用いて転移エンタルピーと転移エントロピーを求めたところ、 $\Delta H=8450 \pm 300 \text{ J mol}^{-1}$ 、 $\Delta S=23.51 \pm 0.83 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。転移エントロピーにボルツマンの原理($\Delta S=R \ln W$)を適用すると、1錯体当りのエネルギー的に等価なマイクロな状態数として、 $W=16.9 \pm 1.7$ が得られました。8員環配位子dacoが高温相で椅子型とボート型の立体配座を取ると仮定すると、図3に示したように配位子一つ当たり4種類のコンフォメーションが考えられます。本錯体には配位子dacoが2個存在するので、錯体当りのコンフォメーションの総数は $4 \times 4 = 16$ 通りとなります。 $R \ln 16 = 23.05 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ は、実測の転移エントロピー ($23.51 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)と極めて良い一致を示しています。本錯体の高温相の結晶構造解析が未だ行われていませんので、転移エントロピーの解釈は一つの可能性を示唆したに過ぎませんが、偶然にしてはあまりにも良すぎる一致です。

赤外線吸収スペクトルでは、 3200 cm^{-1} 付近のNH伸縮振動と 1460 cm^{-1} 付近のNH変角振動に関して、室温と高温でほとんど変化が見られませんでした。このことより、配位子dacoと NO_3^- イオンの間の水素結合は高温相でも切れないと推測されます。また、 1750 cm^{-1} 近辺の NO_3^- モードのコンビネーションバンドは低温相でスプリットし、高温相で単一ピークになっています。これはおそらく高温相で配位子dacoが激しく立体配座の変換をするため NO_3^- イオンまわりの対称性が高くなるためと考えられます。

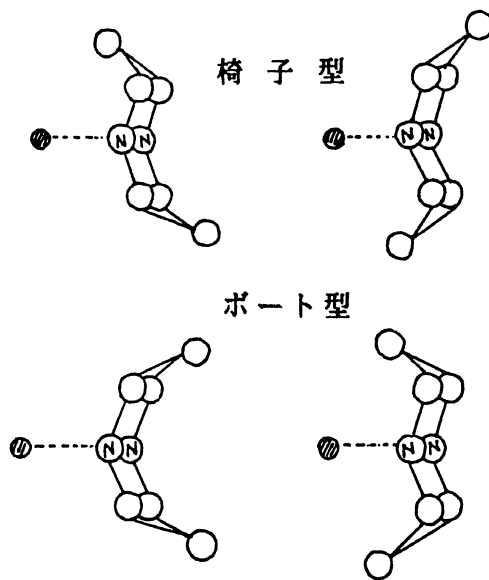


Fig.3 Possible conformations of the ligand “daco” in the high temperature phase.

以上の事より、本錯体の低温相では $[\text{CuN}_4]$ が平面ですが、高温相での配位子dacoの分子運動により、中心金属元素の銅イオンまわりの平面四配位が少し上下に歪み、対称性が変わると同時に配位子場が弱くなり、オレンジ色から紫色に変化するものと考えられます。

参考文献

原比佐子, 徂徠道夫, 第42回錯体化学討論会(奈良), 3B06 (1992).