

サーモクロミズム錯体 (IPA) CuCl_3 の相転移

物質を過熱したり冷却することによってその色が変わる現象をサーモクロミズムと言いますが多くの例が知られています。この現象は、それ自体見た目が鮮やかで人の興味を引くだけでなく、工業的に各種の温度指示材としての応用例もあります。我々は、その中でも固相で可逆的にサーモクロミズムを示す4種の錯体 $[\text{M}(\text{dieten})_2]\text{X}_2$: {dieten = *N,N*-diethylethylenediamine ; $\text{M}=\text{Cu}^{2+}$, Ni^{2+} ; $\text{X}=\text{BF}_4^-$, ClO_4^- } について熱容量測定を中心に実験を重ね、相転移のメカニズムについて研究し報告してきました(本レポートNo.10研究紹介18)。従来は、中心金属に対する配位の仕方が平面四配位から僅かに歪んで四面体構造へと変化し変色する系について研究してきましたが、今回は配位子の結合が一部変わるもので、表題の化合物 (IPA) CuCl_3 : {IPA = $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$ } の相転移について紹介します。この錯体の色は、加熱することによって褐色からオレンジ色へと変化します。

熱容量測定の結果を図1に示します。黒く塗っ

てあるのが安定相で、白丸が高温相を急冷して得られる過冷却準安定相です。安定相にはサーモクロミズムに伴う大きな転移が、過冷却相には高次転移とその低温側にガラス転移による熱容量のとびが観測されています。それではまず安定相のサーモクロミズム転移について述べます。335.6 Kに熱容量のピークを持つ大きな転移が観測されました。転移エンタルピーは、5.54 kJ mol^{-1} 、転移エントロピーは、16.5 $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ とそれぞれ得られました。この錯体は、構造解析によると図2に見られるように $[(\text{CuCl}_3)_n]^{n-}$ の鎖状構造を取ることが知られています。低温ではIPAが銅原子に架橋していない塩素原子に強く水素結合していたものが、高温では水素結合が切れて塩素原子が銅原子の方に配位し三架橋構造に変化することが分かっています。銅原子に注目すると低温相のピラミッド型五配位から高温相では歪んだ八面体六配位へと変化していることになります。この過程に於いて銅原子に対する配位子場強度が変化し d-d 吸収帯が

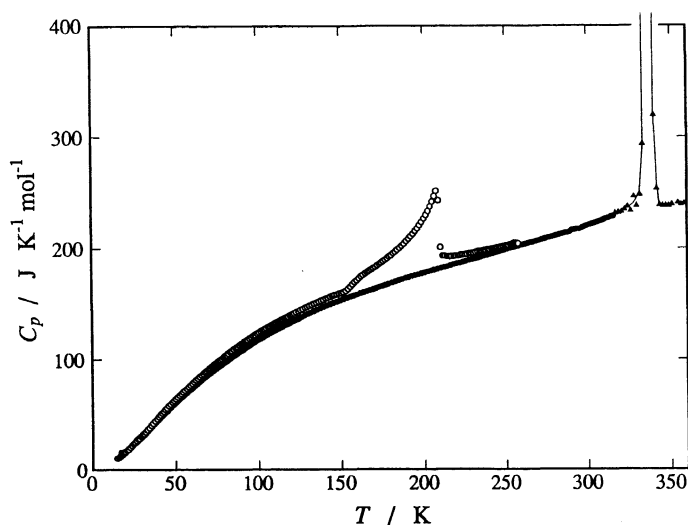


Fig.1 Molar heat capacity of (IPA) CuCl_3 .

● and ▲, stable phase;
○, quenched phase.

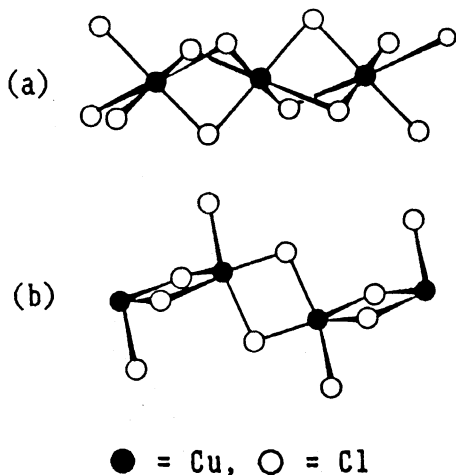


Fig.2 The structure of $[(\text{CuCl}_3)_\infty]^{n-}$.

(a), high temperature phase;

(b), low temperature phase.

シフトし結晶の色が変化します。更にNMRより静止しているIPAが昇温するとC-N軸を二回回転軸として運動し始めることが分かっています。相転移のエントルピー、エントロピーの変化量はIPAの回転運動と構造変化及びそれに伴う配位子場の変化に起因すると考えられますが現在ところその定量的な解析には至っていません。

ん。

次に、過冷却した準安定相の高次転移について述べます。この転移の温度領域では、磁化率の値に変化が見られず、赤外スペクトルにも変化が無いので銅原子の回りの環境の変化や各原子間結合の振動状態の変化ではないと思われます。155 K付近では熱容量測定時における試料の自発的溫度ドリフトに図3の様に、正から負へと昇温に連れて変化しているのが観測されました。この熱異常は高次転移の低温側の裾でIPAの運動が凍結していることによるガラス転移であると思われます。275 Kより安定化の発熱が始まりそれ以上の温度での過冷却相の熱容量測定は行えませんでした。過冷却相は、0 Kで 3.5 kJ mol^{-1} だけ安定相より高いエンタルピー状態にあり、残余エントロピーは、 $5.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であることが分かりました。(IPA) CuCl_3 の熱容量を測定を行いました、その結果得られた準安定過冷却相の高次転移とガラス転移はおそらく今回初めて発見されたものです。

参考文献

西森昭人, 徂徠道夫, 第27回熱測定討論会(京都), 1210B (1991) .

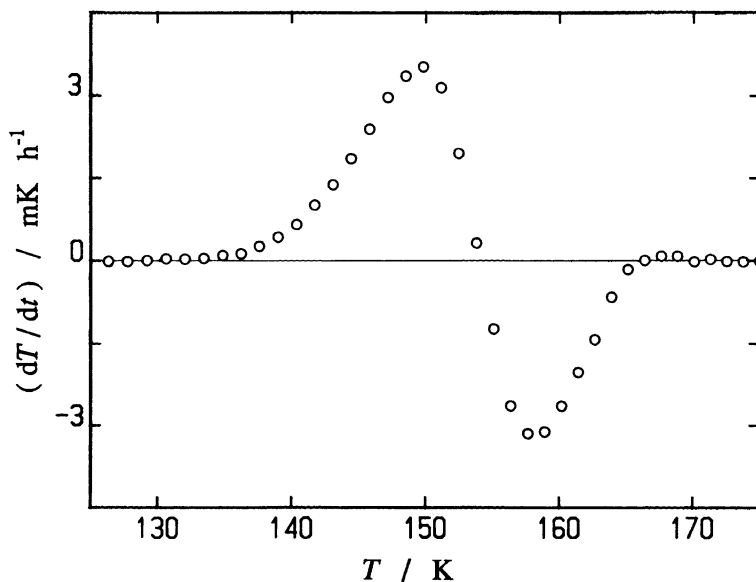


Fig.3 Spontaneous temperature drift of (IPA) CuCl_3 .