

サーモクロミズム錯体 $(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$ の相転移

金属錯体の中には、鮮やかな色を呈するものが数多く知られています。それらは、昔から絵の具やインクなどの顔料として用いられ世の中を彩ってきました。結晶や溶液の美しい色に引かれて化学の道に入った人もあると思います。これら錯体の色の原因には、様々なものがあります。例えば、可視光領域での配位子場吸収帯 (d-d band) や電荷移動吸収帯 (CT band) や混合原子価吸収帯 (IV band) 等があります。金属錯体の中には、温度や圧力と言った外的条件を変化させることによってその色が変わるものが知られています。我々は、温度を変化させることによって色が変化する「サーモクロミズム」を示す錯体について色の変化と相転移について熱容量測定を中心に研究してきました。扱ってきた化合物は、いずれも固相で可逆的にサーモクロミズムを示す錯体です (本レポートNo.13 研究紹介11)。

今回は、昨年紹介した $(\text{IPA})\text{CuCl}_3$ (ここで IPA は $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3$ の省略です) の関連化合物である $(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$ について紹介します。この錯体は室温では緑色で、加熱することによって黄色へと変化します。その低温相の構造は、図1に示すように CuCl_4^{2-} がリボン状に広がり

IPAイオンとの間で $\text{N-H}\cdots\text{Cl}$ の強い水素結合を形成して層状構造となっています。更に結合角に僅かな違いがあり、2種類のリボンが存在しています。一方、その高温相ではリボンが切れて個々の CuCl_4^{2-} は IPA イオンに取り囲まれ孤立していることと IPA イオンの配向が乱雑であることなどが分かっています。

熱容量測定に先立ち行った示差熱分析の結果を図2に示します。安定相では330 Kにサーモクロミズムに伴う吸熱とその高温側352 Kに吸熱を観測しました。高温相を急冷して得られる過冷却相においては250 Kと286 Kに吸熱を観測し更に高温側で352 Kに吸熱を観測しました。安定相の高温側の転移と過冷却相の二つの転移は今回初めて見いだしたものです。また、安定相を得るためには、300 Kでアニールして数週間以上かかることも判明しました。示差熱分析の結果をもとにして熱容量測定を行いました。その結果を図3に示します。白丸が安定相、黒丸が過冷却相を表します。それではまず安定相について述べていきます。322 Kにサーモクロミズム相転移に伴う熱異常が観測されました。この転移は過熱現象を示しました。熱容量測定時に試料及び試料容器に加えたジュールエネルギー

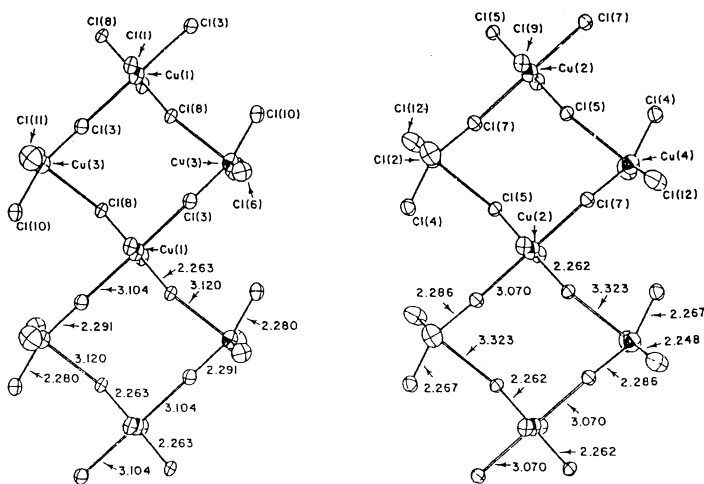


Fig.1 Illustration of two varieties of CuCl_4^{2-} ribbons in $(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$ (after D. R. Bloomquist *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2610 (1981)).

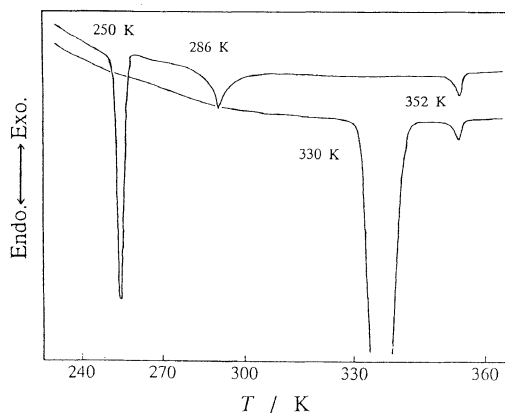


Fig.2 Typical DTA runs of $(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$. The upper line indicates the heating run of the quenched metastable sample and the lower line indicates that of annealed sample. The heating rates of both runs were about 3.5K min^{-1} .

ギ-の積算量と温度との関係を図4に示します。325 Kを越えたところで急に温度が下がり始め、その後はしばらくの間加熱を続けても温度が下がっているのが見られます。一番下がった温度を転移温度、低温と高温のデータをそれぞれ直線でフィッティングして転移温度でのギャップを転移エンタルピー、さらに転移エンタルピーを転移温度で割って転移エントロピーとしました。それぞれ $T_{\text{tr}} = 321.96\text{ K}$, $\Delta_{\text{tr}}H = 10.6\text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{tr}}S = 32.9\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ と見積もられました。さらに高温側で観測された転移は、転移温度が 355.33 K , 転移エンタルピー 1.03 kJ mol^{-1} , 転移エントロピー $2.89\text{ JK}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ でした。

次に、過冷却相の転移について述べますが、この二つの転移は示差熱分析では観測されましたが、熱容量測定においては 210 K より安定化の発熱を示し始め 230 K 以上では測定が困難となりました。安定相と過冷却相の 0 K でのエンタルピー差は 4.5 kJ mol^{-1} と求められました。

$(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$ も昨年報告した $(\text{IPA})\text{CuCl}_3$ と同様に高温相が過冷却し、その過冷却相において相転移を示すという複雑な相挙動を示しました。いずれの試料においてもサーモクロミズ

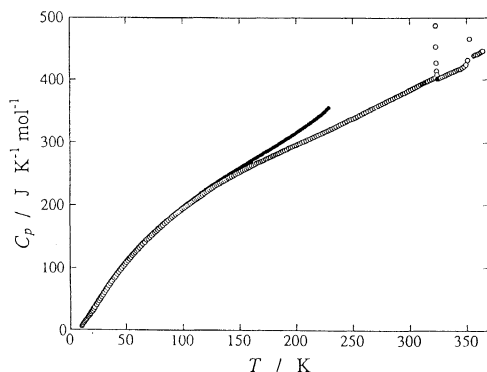


Fig.3 Molar heat capacities of $(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$. Open circles show the data of stable phases, while filled circles show the data of the quenched metastable phase.

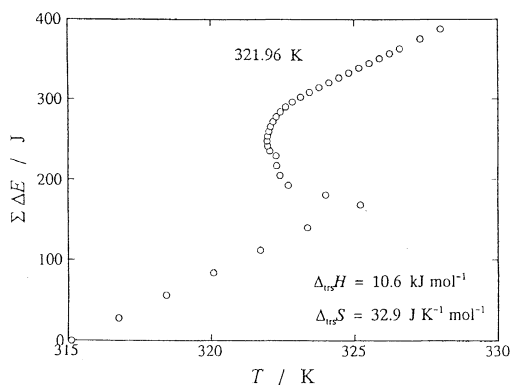


Fig.4 Relationship between supplied Joule energy and measured temperature. $\Sigma \Delta E$ on the ordinate indicates the sum of the Joule energy supplied to the sample and sample container.

ム相転移に伴って化学結合が切断されたり、新たな結合ができるなど大きな構造変化の起きる場合には、このような複雑な挙動を示すようです。(西森昭人)

参考文献

西森昭人, 徂徠道夫, 第28回熱測定討論会 (東京), 2204 A (1992).