

水素結合によって一次元鎖を形成する単核銅(Ⅱ)錯体 [Cu(fluorobenzoate)₂(pyridine)₂(H₂O)] の断熱法による熱容量測定

固相内での相転移を示す分子性材料が多数報告されている中で、定量的な熱容量測定は、その相転移によるマクロとミクロの変化をつなぐ強力な実験手法です。本研究では、前の研究紹介記事で紹介した 3 種類の単核銅(Ⅱ)錯体 [Cu(4-FBA)₂(py)₂(H₂O)] (1), [Cu(3-FBA)₂(py)₂(H₂O)] (2), [Cu(3,4-F₂BA)₂(py)₂(H₂O)] (3) (ここで 4-FBA, 3-FBA, 3,4-F₂BA, py は、それぞれ 4-fluorobenzoate, 3-fluorobenzoate, 3,4-difluorobenzoate, pyridine に対応) に対して、7 K から 300 K までの範囲で断熱法による熱容量測定を行い、相転移に関する詳細な検討を行いました。

Fig. 1 に断熱法による熱容量測定結果を示します。錯体 1, 2, 3 はそれぞれ 170.7 K, 171.3 K, 267.5 K をピークトップとする一次相転移を示しました。特に、錯体 2 の相転移に関しては示差走査熱量測定では確認できておらず、単結晶 X 線構造解析の結果から錯体 2 の相転移は 160 ~ 170 K に存在すると予測していましたが、今回の測定で相転移の存在を明確に示すことができました。また、転移エントロピーは、それぞれ $4.304 \pm 0.020 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (錯体 1), $1.537 \pm 0.004 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (錯体 2), $6.078 \pm 0.025 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (錯体 3) でした。類似の錯体でありながら、錯体 2, 1, 3 の順に転移エントロピーが大きい理由は、結晶構造解析の温度依存性測定の結果と対応しています。すべての錯体において carboxylate の配位に関与しない O 原子は、隣接分子上の H₂O 配位子との間で水素結合を形成していますが、転移の前後でその距離が約 3 % 程度伸縮しています。さらに、錯体 1, 3 では fluorobenzoate 配位子の芳香環部位の配向が変化し、隣接芳香環とのなす角が最大で 45 ° 変化していますが、錯体 2 ではそのような変化は確認できません。つまり、錯体 1, 3 では水素結合距離と fluorobenzoate 配位子の配向の変化が協同的に起こることによって相転移するのに対し、錯体 2 では水素結合距離の伸縮のみが相転移に寄与しているために、その転移エントロピーが最も小さいといえます。また、錯体 3 の転移エントロピーが最も大きいのは、錯体 3 でのみ分子回転による秩序—無秩序型の相転移が起こるためで、そのことは誘電異常を示すのに対応しています。このように、構造相転移による分子配列変化の違いを熱容量測定により明らかにできました。

本研究は、北海道大学、東北大学との共同研究によって行いました。

(高橋仁徳, 宮崎裕司, 中野元裕)

発 表

高橋仁徳, 宮崎裕司, 中野元裕, 芥川智行, 中村貴義, 錯体化学会第 67 回討論会(札幌), 2Fa-09(2017).

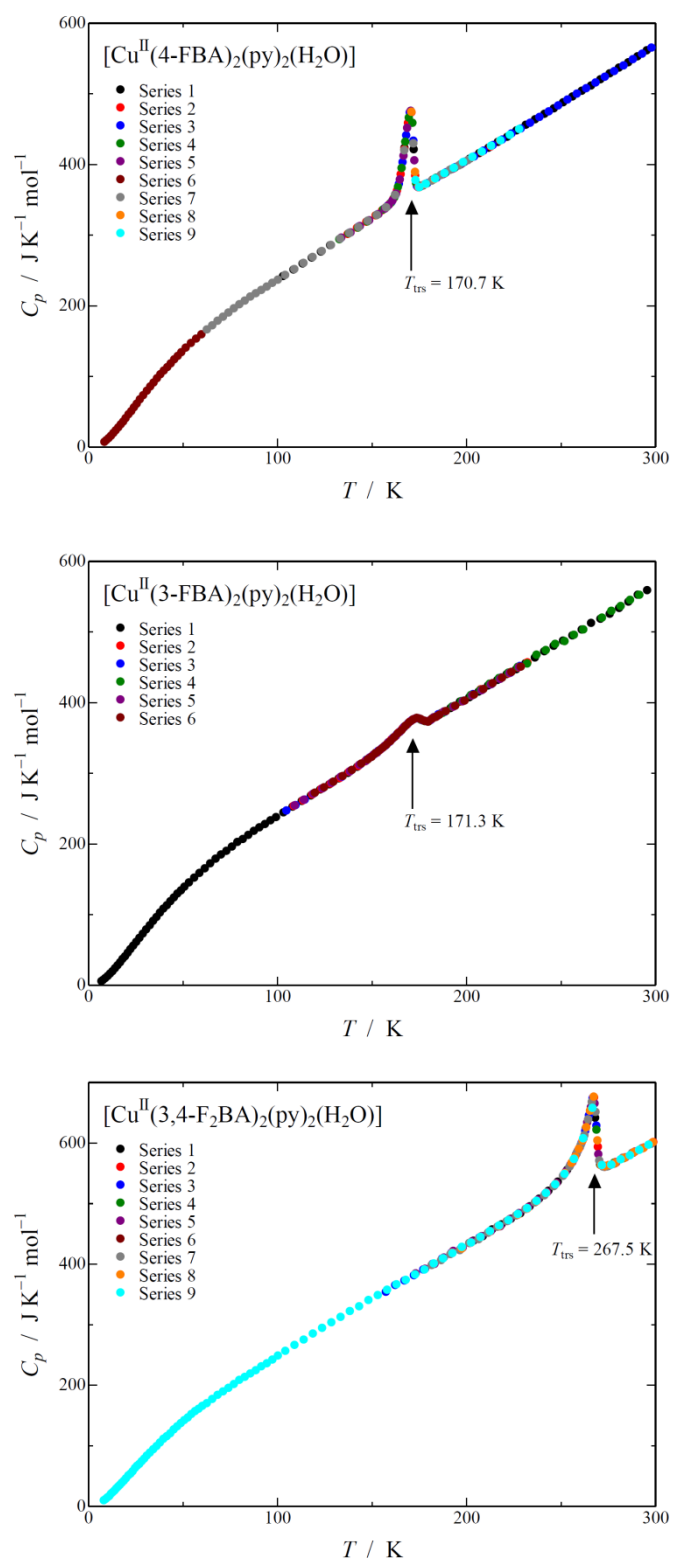


Fig. 1. Heat capacities of complexes **1** (top), **2** (middle), and **3** (bottom).

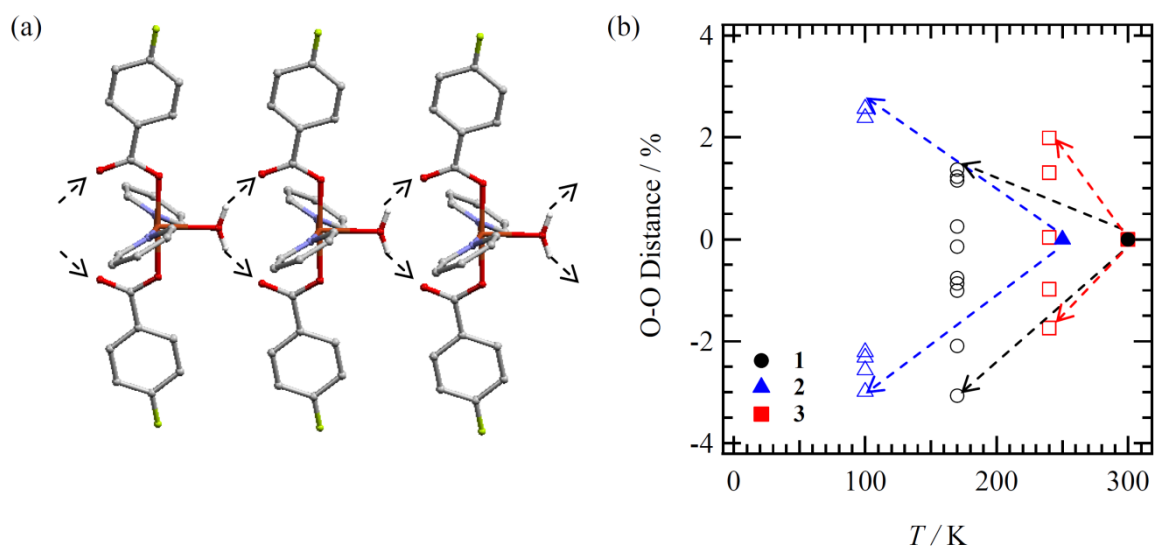


Fig. 2. (a) One-dimensional hydrogen bonding between H_2O ligand and non-coordinated oxygen atom in neighboring mononuclear complex. (b) Distance change through phase transition. Circle, triangle, and square symbols are the data for complexes **1**, **2**, and **3**, respectively. Closed and open symbols correspond to the data above and below the phase transition temperature, respectively.

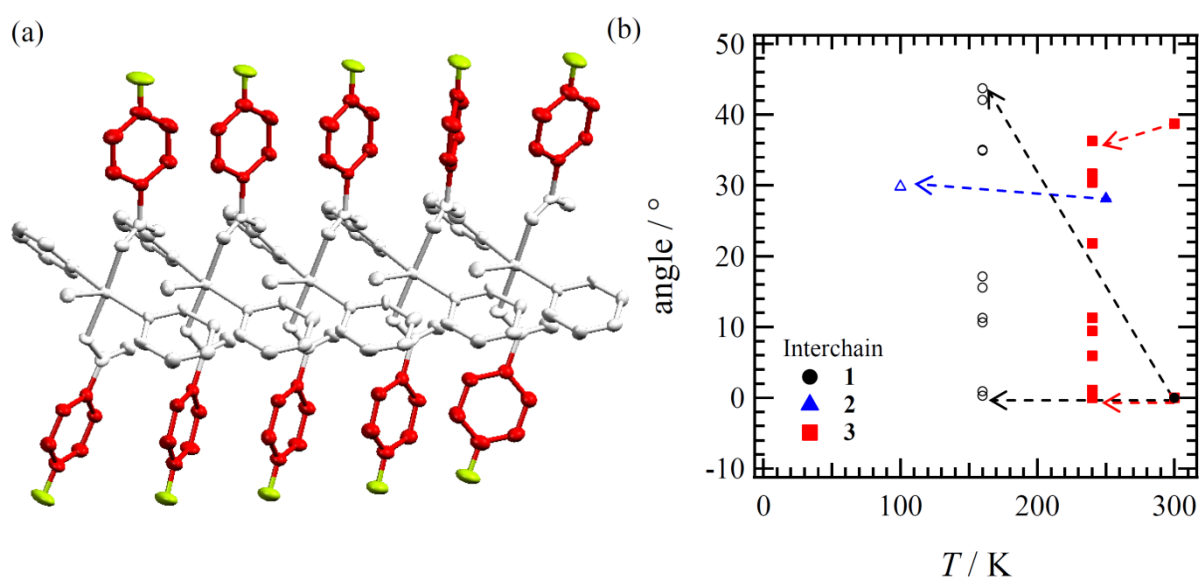


Fig 3. Crystal structural change of orientation of aromatic ligand in fluorobenzoate ligands. (a) Red aromatic ligands correspond to the crystallographic independent ligands in complex **1** below the phase transition temperature. (b) Angle change between neighboring aromatic rings in one-dimensional chain through the phase transition. Circle, triangle, and square symbols are the data for complexes **1**, **2**, and **3**, respectively. Closed and open symbols correspond to the data above and below the phase transition temperature.