

Title	Thermodynamic Study on Thermo-chromic Phase Transitions in Transition Metal Complexes
Author(s)	西森, 昭人
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3070474
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	にし 西	もり 森	あき 昭	ひと 人
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)			
学位記番号	第 1 0 9 3 8 号			
学位授与年月日	平成 5 年 9 月 27 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻			
学位論文名	Thermodynamic Study on Thermochromic Phase Transitions in Transition Metal Complexes (遷移金属錯体のサーモクロミズム相転移に関する熱力学的研究)			
論文審査委員	(主査) 教授 徂徠 道夫 (副査) 教授 松尾 隆祐 教授 海崎 純男			

論 文 内 容 の 要 旨

温度を変化させることによって物質の色が変わる現象を、サーモクロミズムと言い数多くの物質が知られている。サーモクロミズム現象には様々なタイプがある。可逆的に起こるものや不可逆なもの、狭い温度範囲で急激に変色するものや広い温度範囲で徐々に変色するもの、固相で起こるものや溶液で起こるものなど色々である。今回、固相で相転移を伴って可逆的に色が変化する 6 種の錯体について、示差熱分析・熱容量測定・赤外スペクトル・可視紫外スペクトルなどの測定手段を行ってその相転移について研究した。

測定した 6 種の錯体は、相転移において配位数の変化しないものと、変化するものの 2 つのグループに分けられる。前者は、 $[M(\text{dieten})_2]X_2$ ($M = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$; $\text{dieten} = N, N$ -diethylethylenediamine; $X = \text{BF}_4^-, \text{ClO}_4^-$) で表わされる。後者は、 $(\text{IPA})_n\text{CuCl}_{n+2}$ ($n = 1, 2$; $\text{IPA} = \text{isopropylammonium}$) である。

$[M(\text{dieten})_2]X_2$ の色は加熱することによって、銅錯体で赤から紫に、ニッケル錯体でオレンジ色から赤に変化する。断熱型熱量計を用いて 13K から 420K の温度領域で熱容量測定を行った。いずれの試料にも 200K から裾を引く大きな相転移を観測した。転移温度、転移エントロピー、転移エンタルピーは、それぞれ $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ で 302.64K, 55.3JK⁻¹mol⁻¹, 16.62kJmol⁻¹。 $[\text{Cu}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ で 317.64K, 55.2JK⁻¹mol⁻¹, 17.43kJmol⁻¹。 $[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{BF}_4)_2$ で 374.86K, 57.4JK⁻¹mol⁻¹, 20.85kJmol⁻¹。 $[\text{Ni}(\text{dieten})_2](\text{ClO}_4)_2$ では、382.01K, 54.7JK⁻¹mol⁻¹, 20.18kJmol⁻¹であった。転移温度には大きな違いが見られたが、転移エントロピーはいずれの場合でもほぼ等しい値となった。このことは、相転移に伴って同じ程度の変化が起きていることを示している。相転移の熱力学量をキレート環のパッキング運動、Chesnut モデル、角重なりモデルを用いて計算し、既に報告されている構造や分光のデータと総合してこれらの錯体のサーモクロミズム相転移について研究した。特に、転移エントロピーだけでなく転移エンタルピーについても実測値をよく説明できた。

$(\text{IPA})\text{CuCl}_3$ は昇温すると、茶色からオレンジ色へと変化する。転移温度、転移エントロピーはそれぞれ、335.63K, 16.5JK⁻¹mol⁻¹であった。高温相を急冷して得られる過冷却相において、154K にガラス転移、207.75K に高次転移を観測した。ガラス転移によって凍結された残余エントロピーは、5.53JK⁻¹mol⁻¹と求められた。過冷却相は、

0 K で安定相よりも 3.55 kJ mol^{-1} 高いエンタルピー状態にあることも判明した。

$(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$ は緑から黄色へと変化する。サーモクロミズムに伴う相転移の転移温度、転移エントロピーはそれぞれ、 321.96 K 、 $32.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であった。更にその高温側の 355.33 K にも転移を観測した。高温相を急冷して得られる過冷却相には、 250 K と 286 K に転移を観測した。

$(\text{IPA})\text{CuCl}_3$ と $(\text{IPA})_2\text{CuCl}_4$ の過冷却相における相転移は今回の熱測定によって初めて観測されたものである。

論文審査の結果の要旨

ある種の遷移金属錯体は、固相で電子状態の変化を伴う珍しいサーモクロミズム相転移を示す。従来、この種の研究は主として各種分光法、X線構造解析、磁気測定などで行われていた。西森君は6種のサーモクロミズム錯体を合成し、精密な低温熱容量測定を行い、従来の知見と相補的に組み合わせることによりサーモクロミズム現象の多彩な機構を明らかにした。相転移に関しては、これまでともすればエントロピーの議論に偏りがちであったが、西森君はエンタルピーの定量的な評価をも行った。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。