

化学のフロンティア-5-翔け若き研究者たち ; B部門  
: 無機関連化学 金属錯体の固相サーモクロミズム:  
熱構造異性化反応を中心にして

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-02 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/37506">http://hdl.handle.net/2297/37506</a>

# 金属錯体の固相

## サーモクロミズム

### —熱構造異性化反応を 中心にして—

Even brilliant colors are  
all bound to scatter,  
Who in our changing  
world can stay  
forever?  
.....



カット：狩衣、烏帽子姿の  
‘くま’さんが詠める歌。色  
は錯体の基本、そして、昔  
の‘読み書き’の基本がこの  
歌。さて、どう訳します？  
(英文は文献<sup>1)</sup>の Preface  
より引用；カット絵：成出  
智美作)。

井原良訓

色はまさに錯体の‘顔’ともいうべきものであり、エネルギーとしては最も普遍的な熱によって、その‘表情’を変えるサーモクロミズムについての記述、データはおそらく膨大な数にのぼるものと思われる。本稿ではサーモクロミズムの中でもその因果関係が明確で、しかも可逆性が期待できる固体の熱構造異性化反応に焦点をあてる。このような反応系は転移前後の両構造間のエネルギー差や結晶場の違いを定量的に見積もるには理想的な系となる。

#### 序にかえて

筆者のサーモクロミズムへの興味は、学生時代に合成した  $[\text{Cu}(\text{NN-deen})_2](\text{ClO}_4)_2$  (NN-deen = N, N-ジエチルエチレンジアミン) に始まる<sup>1)</sup>。43 °C で赤色から青紫色へと鮮やかに変色するこの化合物は速い可逆性を持ち、手軽に合成できることから、現在では筆者も錯体化学入門実験の一つに加えている。

この変色の原因は長い間、加熱によって二つの  $\text{ClO}_4^-$  がアキシアル方向から配位圏内に侵入することによる平面四角形から八面体への配位形の変化に対応するものと考えられていた。しかしながら、近年



Solid-Phase Thermochemistry of Metal Complexes—On Thermal Structural Isomerization

Yoshinori IHARA 金沢大学助手 (大学院自然科学研究科) 理学博士

筆者紹介：〔経歴〕昭和51年金沢大学理学部化学科卒、53年同学大学院修士課程修了、同年金沢大学教育学部助手、63年から現職。〔専門〕錯体化学、熱化学。〔趣味〕魚釣り、読書(推理小説)。〔連絡先〕912 金沢市丸の内1-1 金沢大学教育学部内(勤務先)。

のX線結晶解析によれば<sup>2)</sup>、両者とも平面形錯体で、特筆すべき構造上の差は認められなかった。むしろ紫色形の方が  $\text{Cu}^{2+} \cdots \text{OClO}_3^-$  の距離は長くなり (365→416 pm)、両イオン間の相互作用はほとんどない。あえて両形間の相違を見いだすとすれば、キレート環のコンホメーションにある。赤色のキレート環はゴージュ配置を取り、N-H $\cdots$ Oの水素結合が認められるのに対し、紫色形の環は平坦でC-C距離は著しく短くなる (151→137 pm)。また  $\text{CuN}_4$  平面内の結晶場は温度の上昇とともに減少することがEPRの  $g_{\parallel}$  値から予想されている<sup>3)</sup>。

したがって現在では、このサーモクロミズムの機構は次のように考えられている。熱振動により配位子と  $\text{ClO}_4^-$  との水素結合が弱められ、キレート環のコンホメーションの変換が急速に起こるようになる。そのため  $\text{Cu}^{2+}$  と NN-deen の理想的

な軌道の重なり合いが阻害され、d-d 帯は赤色移動する。結局、アキシアル方向の相互作用の増大を伴わずに、平面内の結晶場の減少が起こることになる。

さて、約 40 年を要したこの反応機構の解明にまつわる顛末は高温での錯体の同定の難しさを示している。実際のところ、転移前後の両錯体間での電子(拡散反射)スペクトルの変化が乏しい(d-d 帯が若干、移動する程度)ために、その機構については推測の域を出ない例も数多くある<sup>4)</sup>。一方、錯イオンの配位形の変化に基づくサーモクロミズムについては、結晶場分裂パターンの大きな変化を伴うために、種々の手段によりその因果関係を明確に指摘できる場合が多い。本稿ではまず、筆者らの平面形四配位形から八面体型六配位形への異性化反応についての研究を中心に、代表的な構造異性化反応の例をいくつか紹介する。次いで、異性化の方向に見られる反応の傾向や反応が起こるための条件などについて考察する。

## 配位多面体の変化を伴う 構造異性化反応

### 平面四角形から四面体への変化

テトラクロロ銅(II)イオン([CuCl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>)は溶液中では、Cl<sup>-</sup> どちらの静電的反発を小さくするために四面体構造をとるが、固体では対イオンの種類によって平面形構造になることもある。種々のアンモニウム誘導体との塩がこの例で、アンモニウムイオンと塩化物イオンとの水素結合(N-H...Cl)によってCl<sup>-</sup>の陰電荷が減少し、さらにアキシアルの配位子場が弱いという条件が重なれば平面形をとることになる。

これらの平面形錯体は緑色から黄色への著しいサーモクロミズムを示す。この変化が四面体への異性化反応によるものであることは電子スペクトルパターンの変化から明らかであるが、80°C で変色するメチルフェネチルアンモニウム塩([NCH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Ph)<sub>2</sub>][CuCl<sub>4</sub>])については、転移前後の両錯体のX線結晶解析が行なわれている<sup>5)</sup>。室温の緑色形はほぼ完全な平面形であるの

に対し、黄色形ではやや平坦に歪んだ四面体構造をとっている。後者のCl-Cu-Clの最大角度は138.1°で、それぞれのCu-Cl距離はやや短くなる。ジエチルアンモニウム塩も50°Cで同様の変化をする<sup>6)</sup>。この反応は吸熱的に進行し(ΔH=14.7 kJ mol<sup>-1</sup>)、冷却すれば緑色形に戻る可逆性を持つ。

この種の異性化反応の機構は次のように説明できる。加熱によって対イオン側への分極が起こり、水素結合が弱められる。すなわち室温ではN-H...Cl結合の形成のために減少していたCl<sup>-</sup>の陰電荷が幾分か回復する。そこで程度の差こそあれ、4個のCl<sup>-</sup>は互いの静電的反発を避けるべく、四面体配置に近づこうとする。したがって、この種の転移反応には、陽イオンとして水素結合が可能で分極しやすい多原子分子イオンが必要となる。

### 八面体から四面体への変化

(R<sub>x</sub>NH<sub>4-x</sub>)<sub>2</sub>[NiCl<sub>4</sub>](R=アルキルないしアリル)も銅(II)錯体と同様にサーモクロミック(黄色→青色)な物質として知られる<sup>7)</sup>。電子スペクトルから転移後の青色形は四面体構造をとり、黄色形はさらに粉末X線解析の結果から八面体形のNiCl<sub>6</sub>の単位からなる複数のCl<sup>-</sup>で架橋したポリマー構造であると予想される。転移温度は70~200°Cで、水素結合が強ければ(MeNH<sub>2</sub>...Cl)高くなり、弱ければ(Me<sub>3</sub>NH...Cl)低くなる。ジプロモビス(4-メチルチアゾール)ニッケル(II)([NiBr<sub>2</sub>(4-met)<sub>2</sub>])はメタノール中では青色、エタノール中では黄色の結晶として得られる。後者は室温でも徐々に青色形へと変化する<sup>8)</sup>。この反応は不可逆的である。黄色形はアキシアル位に4-metを持ち平面内のBr<sup>-</sup>で架橋した八面体形であり、一方、青色形は四面体形と同定されている。

### 平面四角形から八面体への変化

この変化は配位数の増加する転移反応の数少な

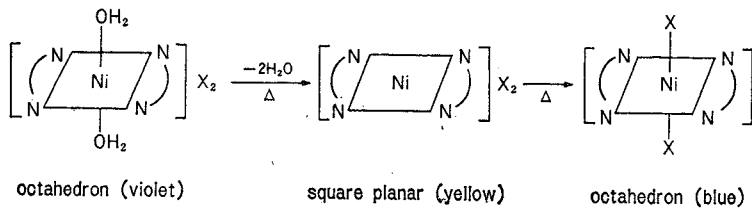


図1  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NN})_2]\text{X}_2$  の熱化学反応。

例である。筆者らは、C-置換エチレンジアミンを含むニッケル(II)錯体 ( $[\text{Ni}(\text{NN})_2]\text{X}_2$ , X = Cl ないし Br) で、この種の反応に基づくサーモクロミズムの例を数多く報告してきた<sup>9)</sup>。多くの場合、紫色の八面体型ジアqua錯体の配位水離脱反応の後に、目的の転移反応が見られる(図1)。脱水は比較的低温度(100°C以下)で完了し、錯体は黄色へと変わる。その後、130~180°Cの間で平面四角形から八面体への転移反応(黄色から青色への変化)が始まる。この反応は吸熱的であり( $\Delta H=0.49\sim 15.9\text{ kJ mol}^{-1}$ )、可逆性を持つものが多い。また反磁性から常磁性(*ca.* 3.0 BM)への急激な磁気的変化を伴う。ところで熱化学反応中の配位形の移行の様子は電子スペクトルにより明瞭である。図2に  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bn})_2]\text{Br}_2$  (1,2-bn=1,2-ブタンジアミン)の場合を例示した。各々のスペクトルは、その配位形に特有のd電子のエネルギー状態を反映している。反応の機構は、配位圏外にXイオンを保持する役目を果たしていた水素結合(N-H...X)が加熱による熱振動のために弱められ、その結果、二つのX<sup>-</sup>がアキシャル方向から近づき八面体型六配位錯体を形成すると考えるのが妥当であろう。

検討したジアミンはエチレンジアミンの誘導体として考えた場合、①モノ置換体(1,2-bnなど)、②1,1-ジ置換体(2-メチル-1,2-プロパンジアミンなど)、③1,2-ジ置換体の *dl* 体(*dl*-2,3-ブタンジアミンなど)、④③の対応する *meso* 体の四つに大別できる。③のジアミン錯体で熱異性化反応の例が多く、①、②、④の順に反応は起こりにくくなる。特に、*dl* 体と *meso* 体間の反応性の違いは顕著である。これは図3に示したようなC-置換基の配向に基づく立体障害の効果

から説明できる。*meso* 体と1,1-ジ置換体の場合には置換基のどちらか一つはアキシャル方向に向き、anation(外圏の陰イオンが配位圏内に侵入し、金属イオンと新たに配位結合を生成する反応)に対する立体障害となる。一方、*dl*

体では二つの置換基ともエカトリアル配向となり、十分に anation が可能な空間を持つ。

この型の反応の活性化エネルギーは200~300  $\text{kJ mol}^{-1}$  の値をとるが、rigidな *dl*-1,2-シクロヘキサンジアミン(*dl*-chxn)錯体の場合は異常に高い(塩化物:778;臭化物:466  $\text{kJ mol}^{-1}$ )。また同一ジアミン錯体間では、塩化物の方が対応する臭化物より高くなる。これは格子エネルギーならびにN-H...Xの水素結合の強さの違いを反映しているものと思われる。なお、いくつかの試料については、増田らによって<sup>10)</sup>、さらに詳細に反応の速度論的解析が行なわれている。

### シス-トランス異性化反応

配位多面体としての形の変化はないが、分子、イオンの配位位置の変化に基づいて起こるシス形とトランス形間の熱異性化反応がある。八面体六配位形のクロム(III)錯体 ( $[\text{CrX}_2(\text{diamine})_2]$ -

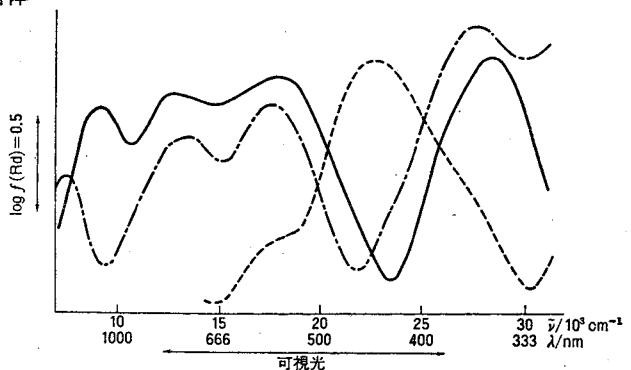


図2  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(1,2\text{-bn})_2]\text{Br}_2$  の拡散反射(電子)スペクトル変化(縦軸  $\log f(\text{Rd})$ )は、溶液の場合の吸光度に相当する。室温<紫色>(—): 100°C<黄色>(.....): 160°C<青色>(-.-.)。

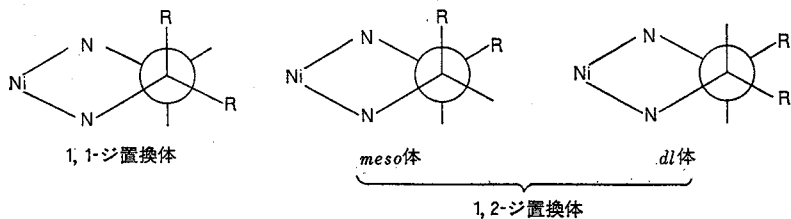


図3 配位ジアミンのC-置換基(R)の配向。

X, X=Cl ないし Br) に、この種の例が多い<sup>11)</sup>。反応は紫色(シス)と緑色(トランス)間の顕著なサーモクロミズムを伴う。トランス体で低エネルギー側の d-d 吸収帯の分裂が起こることが両者の色の違いに反映されている。DTA から見積もった転移開始温度は 150 °C から高いものでは 240 °C を超え、20~40 °C の温度幅をもって完了する。すべてが吸熱反応であり、 $\Delta E$  はほとんどが 200 kJ mol<sup>-1</sup> 程度である。

土屋らは<sup>11)</sup> “加熱による異性化は、Cr<sup>3+</sup> と五員環を形成するジアミン(エチレンジアミン、1,2-プロパンジアミンなど)のキレートではトランス→シス、六員環を形成するジアミン(1,3-プロパンジアミン、2,4-ペンタンジアミンなど)のキレートではシス→トランスの方向に起こる”という規則性を発見している。それでは五員環と六員環を形成するジアミンを同時に含む混合錯体ではどうかというと、この場合は五員環形成ジアミンの効果が支配的となり、トランス→シスの変化が起こる。また異性化温度、 $\Delta E$  はともに低くなり、単一ジアミン錯体に比べて異性化しやすくなる。ところで、dl-2,3-ブタンジアミン(bn)錯体のトランス→シス異性化反応の中間体として、mer-[CrCl<sub>3</sub>(bn)<sub>2</sub>] が単離された。したがって、この反応は途中、配位結合の開裂が起こる“bond rupture”機構で進むものと考えられる(図4)。

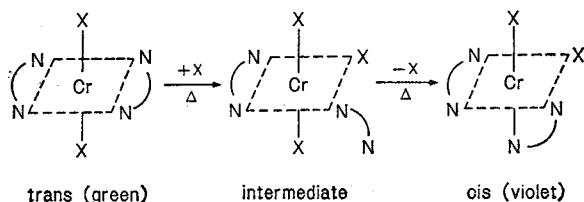


図4 Trans→Cis 異性化反応の機構。

図5に、現在までに知られている配位多面体間の熱構造異性化反応を相関図としてまとめた。矢印は加熱による変化の方向を示している。転移はすべて一方通行であり、加熱による逆方向の変化は認められない(もちろん“冷却による逆方向の変化”はあり得る)。例えば、[CuBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup>のイソプロピルアンモニウム塩は二段階のサーモクロミズムを示すが、これは平面四角形(2量体)→八面体(3量体)→四面体(多量体)の構造変化に対応し<sup>6)</sup>、図中のルートに沿った異性化を起こしている。

高温形は四面体構造をとるものが多く、変化はこの方向に収束していくことがわかる。もちろん、サーモクロミズムを示すものには、ニッケル(II)、銅(II)錯体が多く、用いる配位子もハロゲン化物イオンやジアミンなどの例が多いことも大きな原因の一つであろう。しかしながら、エネルギー的に近接した種々の構造が可能な状況の中でも、内部エネルギーの増加とともに構造が配位子間の立体的、静電的反発が最も小さくなる配置に収束してゆくことは興味深い事実である。

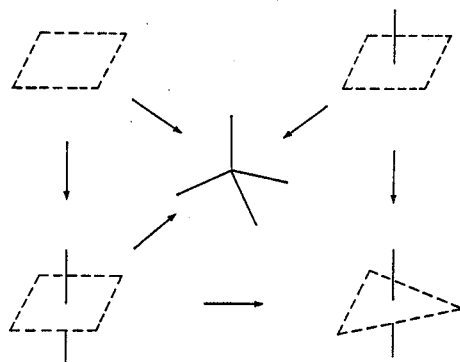


図5 構造異性化反応の相関図。

転移反応が起こるためには、両構造がエネルギー的に等価に近い状態であることが必要である。筆者らが研究した平面形四配位形から八面体六配位形への反応の場合を含めても、反応のエンタルピー変化にまで言及している例は少ないが、 $\Delta H$ をそのままエネルギー差と考えれば、異性化反応のためのその差は  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  を超えない程度というのが一つの目安となる。このエネルギー差は水素結合などの結晶のパッキングの状態を反映していることは既に述べてきたとおりである。

ほんのわずかな結晶充填の差が反応を左右していると思われる興味深い例がある。 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dl-chxn})_2]\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}$  ないし  $\text{Br}$ ) は配位水離脱後、anation に基づく平面四角形→八面体の変化を起こすが(図 1)<sup>9)</sup>、*dl*-chxn を光学分割した *l*-chxn の同型の錯体では、もはや類似の反応は見られなくなる<sup>12)</sup>。ラセミ体の場合は錯基内にこれを 2 分子取り込む方法は 3 種類 (*d* と *d*, *d* と *l*, *l* と *l*) あるが、*l*-chxn 錯体と反応性が著しく異なることを考慮すると、選択的に *d* 体と *l* 体を 1 分子ずつ取り込んだ *d-l* 型の錯体を形成している可能性が高い。これは立体選択性の観点からも興味深い。この *d-l* 型と *l-l* 型のわずかなキレート環の配向の差が反応の成否に大きくかかわっていることがわかる。

ところで、室温形と高温形とではどちらが本来の安定形であろうか。溶液中では、溶媒分子のドナー-アクセプター性も絡み問題は複雑であるが、高温形と同じ配位形の電子スペクトルを与えるものが多い。したがって、これが錯イオンとして本来とるべき形であるといえるかもしれない。結晶では対イオンが加わることにより、水素結合や格子エネルギーなどの結晶充填にあたって作用する二次的な相互作用のために金属イオンを取り巻く配位子の安定な配置がくずれる。このような相互作用による安定化は、おそらく熱エネルギーでも解消される程度のものであり、そのため加熱によって、錯イオンとしての本来の安定形に引き戻される方向に反応が進むことになるのであろう。

紙面の都合もあり一部紹介できなかったものもあるが、種々の熱構造異性化反応について概説してきた。構造の移行機構から判断すると、“bond rupture”による例外はあるが、ほとんどが配位多面体全体の歪みによる“distorsion isomerization”といえる。本文中では議論をわかりやすくするために転移前後の構造を明確に区別しているが、実際にはそれらから歪んだ構造をとっている場合が多い。ちなみに、示温材料として既に商品化されている  $\text{M}_2[\text{HgI}_4]$  ( $\text{M}=\text{Ag}, \text{Cu}, 1/2 \text{ Pb}$  など)のサーモクロミズムは、加熱による四面体のわずかな“構造の歪み”にその原因がある。

さて、固体の熱構造異性化反応は“drastic phase transition”である。そのため磁気的に急激な変化を伴うものもあり、今後、電気的性質も含めた物性面でも興味深い話題を提供してくれるものと思われる。

引用文献

- 1) P. Pfeiffer and H. Glaser, *J. Prakt. Chem.*, 151, 134 (1938).
- 2) M. M. Andino, J. D. Curet, and M. M. Muir, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 32, 3185 (1976); I. Grenthe, P. Paoletti, M. Sandstrom, and S. Glikberg, *Inorg. Chem.*, 18, 2687 (1979).
- 3) H. Yokoi, M. Sai, and T. Isobe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 2232 (1969).
- 4) K. Sone and Y. Fukuda, “Inorganic Thermochemistry”, Springer, Heidelberg (1987).
- 5) R. L. Harlow, W. J. Wells, G. W. Watt, and S. H. Simonsen, *Inorg. Chem.*, 13, 2106 (1974).
- 6) D. R. Bloomquist and R. D. Willett, *Coord. Chem. Rev.*, 47, 125 (1982).
- 7) J. R. Ferraro and A. T. Sherren, *Inorg. Chem.*, 17, 2498 (1978).
- 8) M. N. Hughes and K. J. Rutt, *Inorg. Chem.*, 10, 414 (1971).
- 9) 例えば, Y. Ihara, Y. Fukuda, and K. Sone, *Inorg. Chem.*, 26, 3745 (1987).
- 10) 例えば, 松田, 平沢, 久米, 伊藤, 増田, 井原, 第 56 春季年会 (東京), 2IV A 25 (1988).
- 11) 例えば, R. Tsuchiya, A. Uehara, and T. Yoshikuni, *Inorg. Chem.*, 21, 590 (1982).
- 12) 成出, 井原, 第 38 回錯塩化学討論会 (徳島), 665 (1988).

© 1989 The Chemical Society of Japan