

DSC, X線, UV-Visスペクトル測定による臭素架橋一次元白金錯体の構造相転移とサーモクロミズム現象の研究

Phase Transition and Thermochromism in Bromo-Bridged 1-D Pt Complex Studied by DSC, X-ray and UV-Vis Spectrum Measurements

中村 茜、木村 憲喜

(和歌山大学教育学部)

Akane Nakamura and Noriyoshi Kimura

Department of Chemistry, Faculty of Education, Wakayama University

2005年9月14日受理

Abstract

We performed the DSC, X-ray and UV-Vis spectrum measurements on $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ in which a modification was reported by crystallizing from aqueous solution below room temperature. A metastable phase crystallizing below room temperature showed a different phase transition with thermochromism at ca. 380K to the stable form. The obtained X-ray powder patterns confirmed that the phase transition at 380K was transformation into the stable form.

1. 序

金属錯体中の金属原子は、原子を取り巻く環境によってさまざまな色を呈する。金属錯体における発色原因は主に次のような3通りの可能性が考えられ、

1. 配位子場吸収
2. 電荷移動吸収
3. 配位子の特性吸収

これらの原因によって可視部の光が吸収される。

今回、取り上げるハロゲン架橋一次元混合原子価錯体 ($[\text{M}(\text{en})_2][\text{MX}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ (M: Pt, Pd; en: エチレンジアミン; X: Cl, Br, I)) の発色の原因は主に M^{2+} から M^{4+} への電子移動¹⁾ によるもので、ハロゲンや金属原子を変えることにより吸収波長を連続的に変化させることが可能であり、これまでさまざまな光物性研究²⁾ がなされている。最近の研究で、 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ は、室温以上、以下で結晶化させると結晶の色が異なることが知られており^{3,4)}、X線構造解析の実験³⁾ から構造に多形が存在することが明らかになっている。

本研究では、 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ のDSC (示差走査カロリメトリー)、X線構造解析、UV-Vis (紫外可視) 吸収スペクトルを測定することにより、構造相転移の有無や色の変化を明らかにすることを試みた。

2. 実験

臭素架橋一次元白金錯体 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ は、文献1)に従って合成し、30℃ (sample I) と10℃ (sample II) でそれぞれ再結晶した。

相転移温度は、Seiko電子工業(株)製DSC6100熱分析システムを用い、200–400Kの温度範囲で昇温、降温速度ともに2Kmin⁻¹で決定した。リファレンスには酸化アルミニウム Al_2O_3 を用いた。

粉末X線回折は、Philips社製X'PERT-PW3040/00を用いCu K α 線で測定した。

可視紫外吸収スペクトルはShimadzu社製UV-2450分光計を用いて測定した。

3. 結果と考察

$[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ の室温における結晶写真を図1に示す。この図から、結晶(I)は緑色の針状結晶であり、結晶(II)は青緑色の板状結晶であることがわかる。

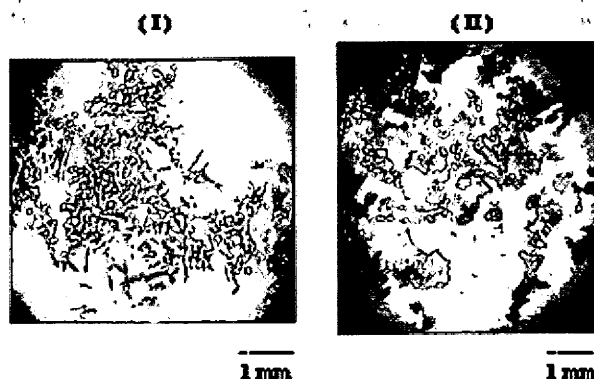


図1 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ の室温における結晶写真。I、IIはそれぞれsample I、IIを示す。

次に、室温におけるUV-Vis吸収スペクトルを図2に示す。

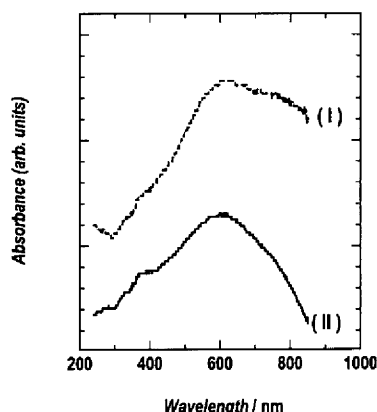


図2 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ の室温におけるUV-Vis吸収スペクトル。I、IIはそれぞれ異なるサンプル(sample I、II)を示す。

(I)、(II)ともに600nm付近に大きな吸収が観測された。これらの吸収は文献1より一次元混合原子価錯体における $\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^{4+}$ への電荷移動吸収バンドであることが予想される。この吸収を詳しくみると700-900nmでのスペクトルの形状が異なる。(I)の方が長波長側にピークが見られ、(I)の架橋臭素原子の歪みが小さいと考えられる。

次に、sample IIにおける相転移の有無を調べるために420Kまでオイルバスで加熱し、色の変化を光学顕微鏡で観察した。加熱前後のsample IIの結晶写真を図3に示す。

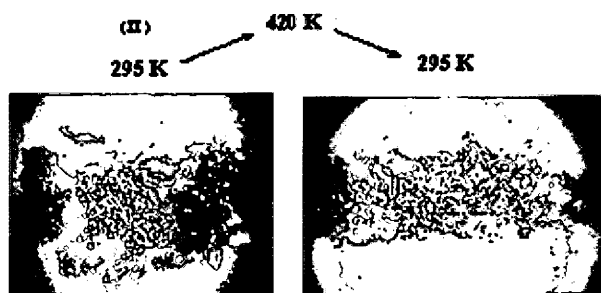


図3 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ (sample II)の加熱前、後の室温における結晶写真。

加熱前のsample IIは青色であり、420Kまで加熱することにより図1、2に示したようにsample Iと同じ色になった。この時の色の変化は不可逆的であり、一度緑色に変化すると青色には戻らなかった。

加熱前(Before)、後(After)のUV-Vis吸収スペクトルを図4に示す。

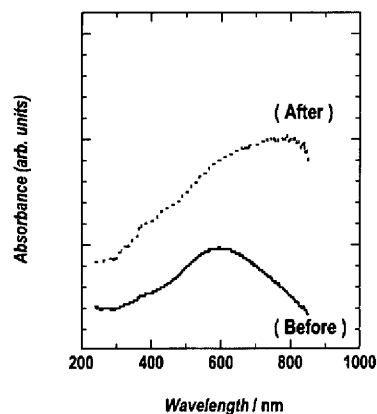


図4 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ (sample II)の加熱前(Before)と加熱後(After)の室温におけるUV-Vis吸収スペクトル。

得られたスペクトルから、420Kまで加熱することにより、sample I とほぼ同じ吸収を示すことが確認できた。さらに、相転移温度を明らかにするためにDSCの測定を行った。得られたDSC曲線を図5に示す。

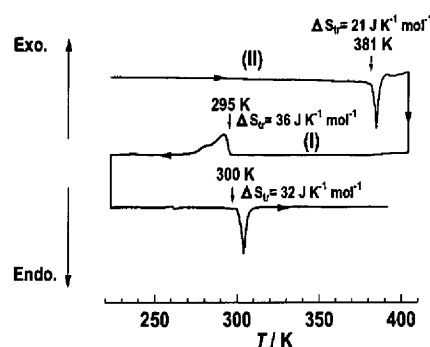


図5 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ (sample II)のDSC曲線。 ΔS_{tr} はそれぞれの転移点における転移エントロピーを示す。

sample IIを200Kから徐々に温度を上げていくと、381Kで転移点が観測された。光学顕微鏡で見られた色の変化はこの相転移によるものと思われる。次に、400Kから温度を下げると380K付近では転移点は観測されず、296Kに新たに転移点が観測された。さらに、温度を上昇させても380K付近では転移点は観測されなかった。このことから、381Kの相転移は不可逆であることがDSC曲線から明らかになった。

図6に、sample IIの室温におけるX線回折パターン(結晶相II)と420Kまで加熱した後の回折パターン(結晶相I)を示す。

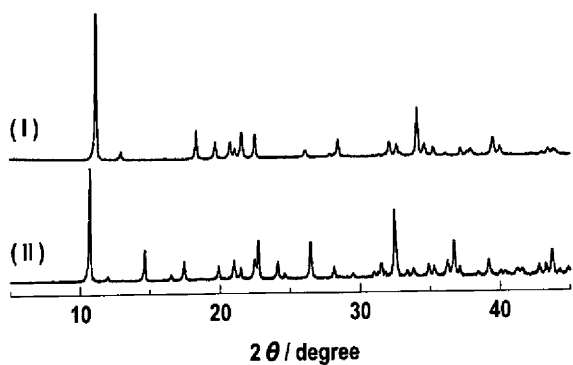


図6 $[\text{Pt}(\text{en})_2][\text{PtBr}_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_4$ (sample II) の加熱前(II)と加熱後(I)の室温における粉末X線パターン。

IはIIと異なるパターンを示すことから、381Kの転

移は構造相転移であることがわかる。さらに、結晶相Iの回折パターンを詳しく解析すると、結晶構造がsample Iと同形であることがわかった³⁾。このことから、sample IIは381Kで構造相転移を起こしsample Iと同形となり、青色から緑色に変化することが本研究から明らかになった。

参考文献

- 1) N. Matsumoto, M. Yamashita and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2334 (1978).
- 2) H. J. Keller, in: *Extended linear chain compounds*, vol. 1, ed. J. S. Miller, Plenum Press, New York, p. 357 (1982).
- 3) K. Toriumi, unpublished data.
- 4) N. Kimura, T. Hachisuka, Y. Nakano and R. Ikeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1778 (2001).