

アルキル鎖はエントロピー溜： Pt₂(RCS₂)₄I (R: *n*-Pr, *n*-Bu, *n*-Pen)の場合

擬一次元ハロゲン架橋複核金属錯体と呼ばれる物質は一次元鎖の中に金属-金属結合を持つため、多様な電子状態をとる可能性があります。また、ここで取り上げる一連の化合物は配位子の中にアルキル基が含まれているので、その運動が一次元鎖の電子状態に影響を与えている可能性があります。今までに当センターでは Pt₂(MeCS₂)₄I (Y. Miyazaki *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 197 (2002)), Pt₂(EtCS₂)₄I と Pt₂(*n*-PenCS₂)₄I (No.21, 研究紹介 12) および Pt₂(*n*-BuCS₂)₄I (S. Ikeuchi *et al.*, *Phys. Rev. B*, **66**, 115110 (2002))について研究してきました。今回は Pt₂(*n*-PrCS₂)₄I について紹介します。

Pt₂(*n*-PrCS₂)₄I の熱容量を断熱型熱量計によって測定すると Fig. 2 のようになりました。209 K と 358.8 K に相転移による熱異常が見られます。これらは、電気・磁気測定の結果と一致しています。

Pt₂(*n*-PrCS₂)₄I の構造解析の結果によると、室温における配位子の乱れ具合は Pt₂(*n*-BuCS₂)₄I や Pt₂(*n*-PenCS₂)₄I と同じです。そこで、Pt₂(*n*-PrCS₂)₄I と Pt₂(*n*-PenCS₂)₄I についても、昨年報告した Pt₂(*n*-BuCS₂)₄I と同じ配位子の乱れのモデルを用いて計算した値と転移エントロピーの実測値を比較してみます。配位子の乱れのモデルは、室温相では 3 分の 1 の錯体についてアルキル基が 2 つの配座間で無秩序に乱れているにもかかわらず、高温相では秩序状

態に戻ることを想定しました。Table はその結果の比較です。Pt₂(*n*-PrCS₂)₄I の低温側の相転移と Pt₂(*n*-BuCS₂)₄I の高温側の相転移で実測値と計算値はよく一致しています。これらの相転移では配位子の乱れのみが変化することが報告されています。一方、Pt₂(*n*-PrCS₂)₄I の高温側の相転移と Pt₂(*n*-BuCS₂)₄I の低温側の相転移で実測値は計算値よりも大きくなっています。これらでは配位子の乱れだけでなく電子状態も変化することが報告されているので、転移エントロピーの過剰分は、格子系の影響を強く受けた電子状態の変化によるエントロピーの大きさであると考えられます。これらの結果から Pt₂(*n*-BuCS₂)₄I で用いたモデルで Pt₂(*n*-PrCS₂)₄I の結果を定量的に説明できることがわかります。

Pt₂(*n*-PenCS₂)₄I では、実測値が低温側の相転移では計算値よりもはるかに大きく、高温側の相転移では非常に小さくなっています。低温側の相転移で実測値が大きいことは、室温相における配位子の乱れの状態数が Pt₂(*n*-BuCS₂)₄I のモデルで考えられているよりも大きいことを表していると考えられます。長いアルキル基はより柔軟と考えられるので、これは自然なことです。すると、室温相でアルキル基に蓄えられた大きなエントロピーが相転移でジチオ部分にたくさん移ると考えれば、Pt₂(*n*-PenCS₂)₄I の実験結果も定性的ですが理解が可能です。

以上のように、ここで取り上げた化合物では

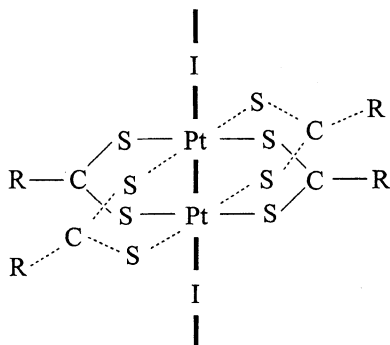


Fig. 1. Schematic drawing of Pt₂(RCS₂)₄I complex (R: alkyl chain).

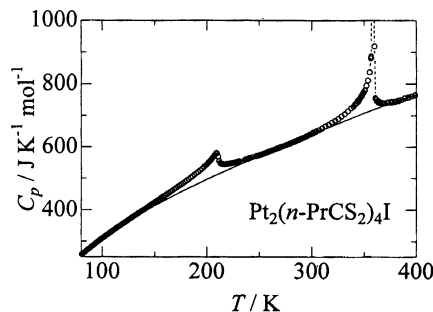


Fig. 2. Molar heat capacities of Pt₂(*n*-PrCS₂)₄I (open circle) and the assumed normal heat capacity (solid curve) to separate the excess heat capacities due to phase transitions.

Table. Model and experimental entropies of phase transitions of $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$, $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ and $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$. The model is as follows: Dithiocarboxylato groups and alkyl chains are not disordered at low temperature (LT). In one-third complexes four dithiocarboxylato groups and four alkyl chains are independently disordered at room temperature (RT) (see Fig. 1 in the next account). In all complexes four dithiocarboxylato groups are independently disordered, but four alkyl chains are ordered in the high-temperature (HT) phase. There are additionally electronic-magnetic contribution in the RT-HT phase transition of $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ and the MT-HT phase transition of $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$

	LT (MT) phase $\rightarrow$ RT phase		RT phase $\rightarrow$ HT phase	
	T / K	$\Delta_{\text{trs}}S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	T / K	$\Delta_{\text{trs}}S / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$	209	14.6	358.8	10.1
$\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$	213.5	20.09	323.5	7.46
$\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$	207.4	49.0	324	< 0.2
Model		15.36		7.68

Fig. 3 で模式的に示されるように、アルキル基からジチオ部分にエントロピーが移動していることがわかりました。これと似た振る舞いはサーモトロピック液晶でも報告されています(研究紹介 14 参照)。ここで紹介している化合物と液晶化合物は長いアルキル基を持っていること以外に共通点がありません。このことは、長いアルキル基を持つ物質について相の熱力学的安定性を議論する場合、アルキル基がエントロピーをためる働きを持つことを十分に考慮する必要がありますを示しています。

本研究は、姫路工業大学理学部の鳥海幸四郎教授、満身稔博士のグループとの共同研究です。
(池内賢朗, 齋藤一弥)

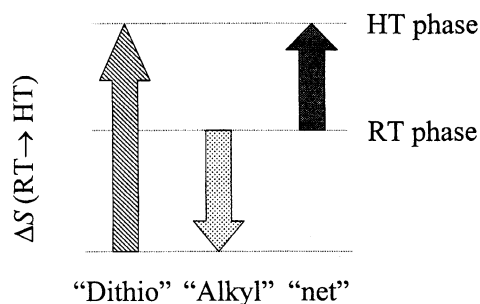


Fig. 3. Schematic drawing of the entropy transfer from alkyl chain to dithiocarboxylato group in the phase transition from the room-temperature (RT) phase to the high-temperature (HT) phase.

発表

S. Ikeuchi, Y. Nakazawa, K. Saito, M. Mitsumi, K. Toriumi and M. Sorai, 57th Annual Calorimetry conference (New

Brunswick, USA), 15 (2002).

池内賢朗, 中澤康浩, 齋藤一弥, 満身稔, 鳥海幸四郎, 徂徠道夫, 第 38 回熱測定討論会 (金沢), 1B1130 (2002).

Alkyl Chain as Entropy Reservoir in Halogen-Bridged MMX Chain Binuclear-Metal Complexes, $\text{Pt}_2(\text{RCS}_2)_4\text{I}$ (R: *n*-Pr, *n*-Bu, *n*-Pen)

Heat capacity of a halogen-bridged one-dimensional binuclear-metal (the so-called MMX chain) complex, $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$, was measured by adiabatic calorimetry. A higher-order phase transition due to the change in structural disorder was detected at 209 K, and a first-order phase transition having a large tail on the low temperature side was observed at 358.8 K. The magnitude of the entropy of transition shows that upon the phase transition from the room temperature phase to the high temperature phase, the entropy reserved in the alkyl chains is transferred to dithiocarboxylato groups in all of $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$, $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ and $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$. The role of alkyl chains as entropy reservoir is suggested to be a general function of long alkyl chains in determining phase behavior of compounds.

(by S. Ikeuchi & K. Saito)