

ハロゲン架橋一次元複核白金錯体 $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$ の相転移

MMX 型一次元ハロゲン架橋複核白金錯体は、一次元鎖中に金属-金属結合を有する $-\text{X}-\text{M}-\text{M}-\text{X}-$ 型構造をとる新しいタイプのハロゲン架橋一次元錯体です。この MMX 型一次元構造は、多様な電子状態をとり得るため、新しい物性や機能性を発現する可能性があり、最近注目を集めています。ハロゲン架橋一次元複核白金錯体 $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$ ($\text{dta}=\text{CH}_3\text{CS}_2-$) はハロゲン架橋金属錯体の中で唯一金属導電性を示す錯体として知られています。ただこの錯体の電気伝導性については、300 K から 350 K にかけて見かけ上、半導体→金属→半導体と異常な挙動を示し、しかも電気抵抗率の温度変化が負のヒステリシスをもつという、熱力学的には考えにくい現象を示すことが報告されています。また単結晶 X 線構造解析で、この錯体が 230 K 付近と 365 K 付近で、ジチオ酢酸配位子のねじれ運動に関する二次相転移と一次相転移を起こすことが報告されています。私たちはこの奇妙な相挙動を熱力学的立場から解明するために、この錯体の精密熱容量測定を行いました。

熱容量測定には研究室既設の微少試料用断熱型熱量計を使用しました。測定試料量は約 1.7 g で、6～385 K の温度範囲で測定しました。Fig.1 に熱容量曲線を示します。373.4 K に相転移が観測されました。これまでに行われた研究から、この相転移は負のヒステリシスを示す一次相転移であると言われてきました。しかし今回の測定では、潜熱は特に観測されず、相転移の形もどちらかというと高次相転移に近い形をしています。この相転移は転移温度の低温側にだけでなく、高温側にも裾をひいていて、装置の測定限界温度においてもまだ相転移が完結していません。また、最初の測定以外の測定シリーズは良い再現性を示しています。このことは最初の測定では、試料が何らかの結晶ひずみをもち、相転移を経験することによってそのひずみが解消し、それ以降の測定では安定した物性を示したものと考えられます。ヒステリシスの存在を確かめる実験も行いましたが、図から

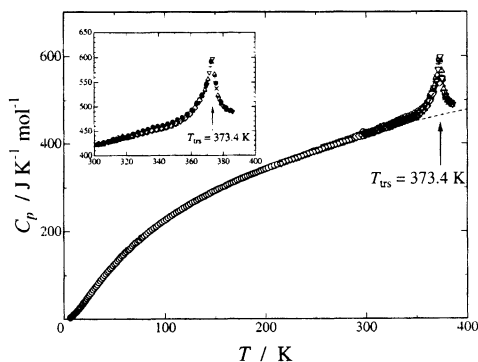


Fig.1 Molar heat capacities of $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$. ○ and ●: series 1 (6-385 K), △: series 2 (272-385 K), □: series 3 (257-350 K), ▽: series 4 (215-385 K), ◇: series 5 (290-365 K), ×: series 6 (297-385 K), +: series 7 (354-385 K). Dashed curve indicates the normal heat capacity. Inset shows the heat capacities around the phase transition.

わかるように、このようなヒステリシスは見出されませんでした。以上のことから、観測された相転移は高次相転移的であり、以前電気抵抗率測定で報告されたヒステリシスは、測定時に相転移を経験していない試料を用いたことによるものと考えざるを得ません。

また、以前行われた X 線結晶構造解析や電気抵抗率実験で報告された 230 K 付近の高次相転移や 300 K 付近の半導体→金属転移については、Fig.1の熱容量データには現われていません。しかしこれらの相転移の大きさがかなり小さい可能性があるので、熱容量を温度で割ることにより、小さな熱異常を見つけやすくなりました。Fig.2 にそのプロットを示します。このプロットからも 230 K 付近や 300 K 付近に相転移や熱異常は見られません。

観測された相転移の転移エンタルピー・エントロピーを求めるために、相転移の影響のない

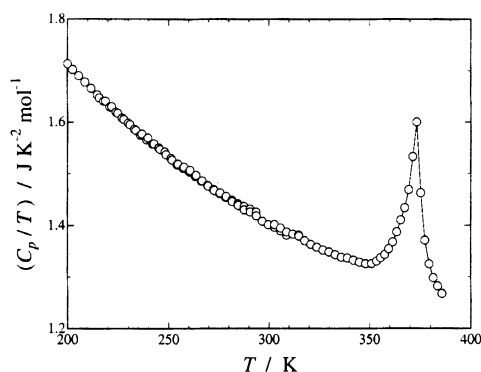


Fig.2 Heat capacities divided by temperature of $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$.

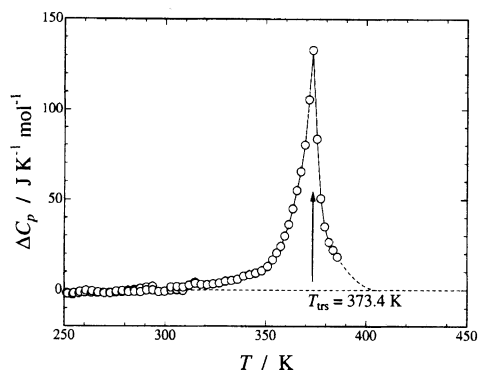


Fig.3 Excess heat capacities of $\text{Pt}_2(\text{dta})_4\text{I}$.

温度範囲の熱容量データを用いて正常熱容量を Fig.1 のように決定し、全体の熱容量から差し引くことにより、過剰熱容量を Fig.3 のように計算しました。相転移の高温側については 2 次式を用いて補外しました。得られた過剰熱容量から転移エンタルピー・エントロピーが、それぞれ $(2.07 \pm 0.03) \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $(5.64 \pm 0.11) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められ、転移エントロピーが $R \ln 2$ ($= 5.76 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) に極めて近い値となりました。もしこの相転移がジチオ酢酸配位子のねじれ構造に基づく 2 つの配座間の動的無秩序によるものであれば、1 mol 当たり 4 つのジチオ酢酸配位子があるので、転移エントロピーは $4R \ln 2$ ($= 23.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) になるはずですが、しかし実際には $R \ln 2$ に近いので、

4 つのジチオ配位子の運動は独立ではなく、シンクロナイズしていると結論できます。

今回の熱容量測定から、この錯体の相挙動に関して、かなり正確な理解ができたのではないのでしょうか。最初にも述べましたように、MMX 型一次元ハロゲン架橋複核白金錯体はとても興味深い物性を示す物質なので、今後も熱測定を絡めた研究を行っていくとおもしろいと思います。

(王 琦, 宮崎裕司)

参考文献

王 琦, 宮崎裕司, 徂徠道夫, 山本昌広, 北川 宏, 三谷洋興, 第 48 回錯体化学討論会 (高知) 1BO8 (1998)