

MMX系ハロゲン架橋複核金属錯体の熱容量

擬一次元ハロゲン架橋複核金属錯体と呼ばれる一群の物質は、一次元鎖の中に金属-金属結合を持ち様々な電子状態をとる可能性があります。また、ここでとりあげる一連の化合物では配位子にアルキル基を持つため、その運動が電子状態に影響を与える可能性があります。たとえば、 $Pt_2(MeCS_2)_4I$ では、ジチオ配位子のねじれ運動によって相転移が起きることを分かりました(No.19, 研究紹介 19 参照)。今回は、 $Pt_2(EtCS_2)_4I$ と $Pt_2(n-PenCS_2)_4I$ について、断熱型熱量計及び、照射型 ac 熱量計を用いて、精密熱容量測定を行いました。

$Pt_2(EtCS_2)_4I$ についての照射型 ac 熱量計による測定結果を Fig. 2 に示します。絶対値は断熱型熱量計で決めた熱容量の値に合わせてあります。180 K と 230 K 付近に小さな熱異常があることがわかります。180 K という温度は金属-絶縁体転移に対応しています。また、235 K 付近に一次元鎖が伸びる構造相転移があると報告されているので、230 K の熱異常はこれに対応していると思われる。

$Pt_2(n-PenCS_2)_4I$ についての断熱型熱量計による測定結果を Fig. 3 に示します。室温から冷却した場合(図中□), 207.4 K で一次相転移が見られました。これは抵抗率測定の結果と

対応しています。一度 320 K 以上に昇温し相転移を起こすと元の相に戻りません。これも抵抗率測定の結果と対応しています。370 K から急冷して高温相を過冷却し、昇温方向で測定すると(図中×), 220.5 K で一次相転移が、180 K 付近で高次相転移が起きることがわかりました。これらはこれまで報告されていません。また、単結晶について、照射型 ac 熱量計で測定したところ 240 K 付近に熱容量のふくらみが見られました。これは金属-絶縁体転移に対応しているものと思われます。

今回の測定で特筆されることは、低温相と室温相の間の一次相転移のエントロピーが、約 $49 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という大きな値になったことです。室温相の結晶構造が x 線構造解析によって決定されていますが、それによるとジチオ配位子のねじれ構造による二つの配座間の無秩序と、配位子のアルキル側鎖の乱れが、3つの錯体あたり1つの錯体についてだけ見られます。低温相でこれらすべてが秩序化しているとする、配位子のねじれに対して予想されるエントロピーは、錯体あたり4つのジチオ配位子があるので、 $1/3 \times 4 R \ln 2 (\sim 7.68 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ となります。一方、 $Pt_2(MeCS_2)_4I$ の場合のようにジチオ配位子がシンクロナイズしているとするときさらに小

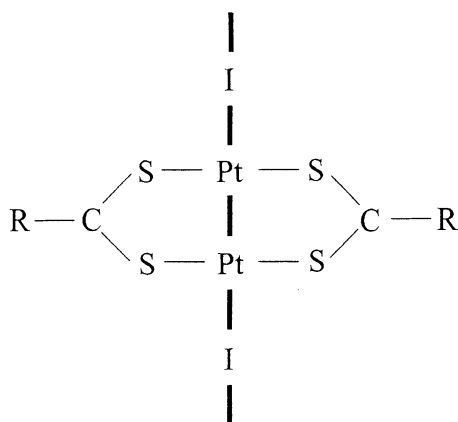


Fig. 1. Schematic drawing of $Pt_2(RCS_2)_4I$ complexes. R indicates an alkyl group.

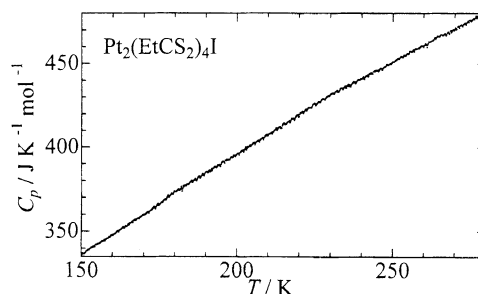


Fig. 2. Molar heat capacity of $Pt_2(EtCS_2)_4I$ measured by chopped-light ac calorimetry. The absolute scale of C_p was adjusted to that by adiabatic calorimetry. Small thermal anomalies at 180 K and at 230 K are due to a metal-insulator transition, and a higher-order structural phase transition, respectively.

さく $1/3 \times R \ln 2 (\sim 1.92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ になります。また、アルキル鎖の乱れに対して予想されるエントロピーを、アルカンの融解エントロピーを基に見積ると、最大で $60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 程度になります。しかし、これは大変極端な見積りで、結晶中で一部のアルキル鎖だけが液相中に匹敵するほど激しく乱れているというのは考えにくいことです。しかも、高温相ですべての配位子が区別できなくなるので、室温相から高温相への転移エントロピーは、この2倍になるはずですが、今回の結果では非常に小さい値になりました。振動エントロピーなど、他の可能性も含めより詳しい検討が必要なようです。今後アルキル部分を *n*-Pr や *n*-Bu に変えて、今回の結果と比較していきたいと思います。

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)

発表

池内賢朗, 佐藤あかね, 中澤康浩, 齋藤一弥, 山下貴美, 満身稔, 鳥海幸四郎, 徂徠道夫, 分子構造総合討論会 (東京), 4p87 (2000).
池内賢朗, 佐藤あかね, 中澤康浩, 齋藤一弥, 山下貴美, 満身稔, 鳥海幸四郎, 徂徠道夫, 熱測定討論会 (東大阪), 2C1510 (2000).

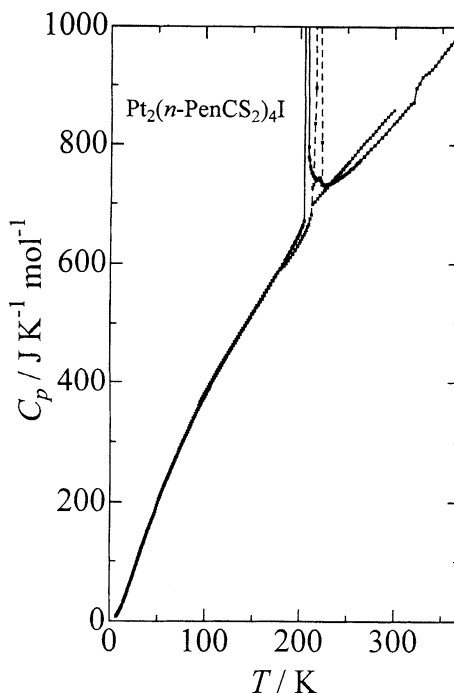


Fig. 3. Molar heat capacities of $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$ measured by adiabatic calorimetry. Square, measured after cooling from a room temperature; cross, measured after rapid cooling from 370 K.

Heat Capacities of Halogen-Bridged MMX Chain Binuclear-Metal Complexes, $\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$ and $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$.

Heat capacities of halogen-bridged one dimensional binuclear-metal (the so-called MMX chain) complexes, $\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$ and $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$, were measured by adiabatic calorimetry and chopped-light ac calorimetry. For $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$, when measuring after cooling from a room temperature, a first-order phase transition was observed at 207.4 K. The entropy of this transition is as large as $50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, which roughly corresponds to that on melting for the disordered pentyl chains reported in the crystallographic study. Another monotropic phase transition was observed at 320 K on heating. In the case of rapid cooling from 370 K, a first-order phase transition was detected at 220.5 K, and a broad anomaly probably due to a higher-order phase transition was detected at 180 K. A very small thermal anomaly was detected at 240 K by ac calorimetry, and is attributed to a metal-insulator transition.

(by S. Ikeuchi & K. Saito)