

MMX系ハロゲン架橋複核金属錯体の熱容量 その2

$\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ の一次相転移と構造の乱れ

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。今までに、 $\text{Pt}_2(\text{MeCS}_2)_4\text{I}$ (No.19, 研究紹介 19), $\text{Pt}_2(\text{EtCS}_2)_4\text{I}$ と $\text{Pt}_2(n\text{-PenCS}_2)_4\text{I}$ (No.21, 研究紹介 12) について報告しました。今回は、 $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ (Fig. 1) について紹介します。

断熱型熱量計による測定結果を Fig. 2 に示します。213.5 K と 323.5 K に一次相転移が見られますが、これらは、抵抗率や磁化率測定の結果と対応しています。また、これまで報告の

ない高次相転移による熱異常を 114 K に見いだしました。

中間相 ($114\text{ K} < T < 213.5\text{ K}$), 室温相 ($213.5\text{ K} < T < 323.5\text{ K}$), 高温相 ($323.5\text{ K} < T$) の結晶構造が決定されていますので、転移エントロピーの大きさから各相の構造の乱れについて考えてみます。中間相では構造的な乱れは見られないので、構造の乱れに関するエントロピーはゼロと考えることができます。室温相 (Fig. 1a) では3分の1の錯体について、配位子のジチオ部分がねじれ構造にあたる2つの間で無秩序になり、配位子のブチル基は2つのコンフォメーションを持っています。乱れのエントロピーは、錯体あたり4つのジチオ配位子が存在し独立に乱れているとすると、 $1/3 \times 4 R \ln 2^2 (= 15.4\text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ になります。一方、以前研究した $\text{Pt}_2(\text{MeCS}_2)_4\text{I}$ では、4つのジチオ部分のねじれ運動がシンクロナイズしていました。そこで、その可能性についても考えることにすると $1/3 \times R \ln 2^2 (= 3.8\text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$ になります。高温相 (Fig. 1b) では、すべての錯体について、配位子のジチオ部分は2つの配座間で無秩序であり、配位子のブチル基は一方の配座だけが見られているので乱れていないと仮定します。すると、Table のようになります。

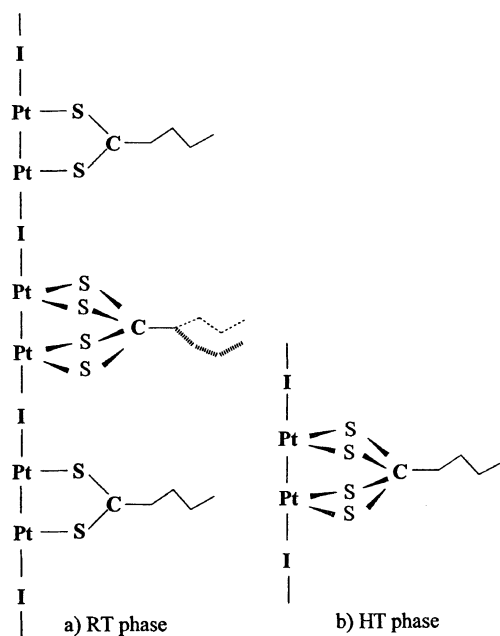


Fig. 1. Schematic drawing of $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ complex. Four dithiocarboxylate ligands are coordinated. a) In the room-temperature phase (RT phase), the structural disorder is detected for the dithiocarboxylate group and the butyl chains belonging to one-third of complexes. b) In the high-temperature phase (HT phase), the structural disorder is detected for all of the dithiocarboxylate group.

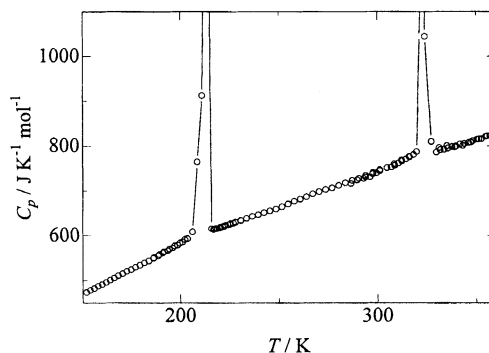


Fig. 2. Molar heat capacity of $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ measured by adiabatic calorimetry. The temperature of two first-order phase transitions correspond well to those of anomalies in resistivity and/or magnetic susceptibility.

Table. Expected entropy from possible models of structural disorder (independent or synchronized) of dithiocarboxylate ligand, in the middle-temperature phase (MT phase), the RT phase and the HT phase, in $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$. The experimental value of the entropy of transition is $20.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ from the MT phase to the RT phase, and $7.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ from the RT phase to the HT phase. The most favorable pattern is the dithiocarboxylate group in both the RT and the HT phases and the butyl chain in the RT phase are independently disordered, and the butyl chain in the HT phase ordered.

	Dithiocarboxylate ligand		$S_{\text{ligand}} / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
MT phase	ordered	0	
RT phase	independent	15.4	$(=1/3 \times 4R \ln 2^2)$
	synchronized	3.8	$(=1/3 \times R \ln 2^2)$
HT phase	independent	23.1	$(=4R \ln 2)$
	synchronized	5.8	$(R \ln 2)$

ここで考えているモデルでは、転移エントロピーは各相のエントロピーの差として求めることになります。室温相から高温相への転移エントロピーの実測値は $7.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ です。この値は、室温相でジチオ部分及びブチル基が独立に乱れ、高温相でジチオ部分は独立に乱れブチル基は乱れていない場合に予想される値と良く一致しています。一方、中間相から室温相への転移エントロピーの実測値は ($20.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) は、予想される値より大きいものです。磁化率測定の結果から、この転移はスピナーバイエルス転移のような性格を持つと報告されていますので、予想値と実測値の差は、これにあたる考えられます。つまり、3分の1の錯体について配位子のブチル基は中間相から高温相に移る過程で、秩序状態—無秩序状態—秩序状態と変化していると考えられます。結局、室温相でブチル基に蓄えられたエントロピーが、高温相で新たにジチオ部分が乱れるために使われることになります。このような現象は、サーモトロピック液晶 BABH におけるキュービック

相 (Cub) からスメクティック C 相 (SmC) への転移 (A. Sato *et al.*, *Liq. Cryst.*, **26** 8 (1999)) と類似していると考えられます。今後 $\text{Pt}_2(n\text{-PrCS}_2)_4\text{I}$ を測定して今までの結果と照らし合わせていきたいと思っています。

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)

発表

池内賢朗, 佐藤あかね, 中澤康浩, 齋藤一弥, 満身稔, 鳥海幸四郎, 徂徠道夫, 日本物理学会春の分科会 (東京), 24pXD (2001).

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 37 回熱測定討論会 (仙台), 1P05 (2001).

S. Ikeuchi, A. Sato, Y. Nakazawa, K. Saito, T. Yamashita, M. Mitsumi, K. Toriumi and M. Sorai, International Symposium on Cooperative Phenomena of Assembled Metals Complexes, P-063 (Osaka), (2001).

First-Order Phase Transition and Structural Disorder of a Halogen-Bridged MMX Chain Binuclear-Metal Complex, $\text{Pt}_2(\text{N-BuCS}_2)_4\text{I}$.

Heat capacity of a halogen-bridged one-dimensional binuclear-metal (the so-called MMX chain) complex, $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ was measured by adiabatic calorimetry. A thermal anomaly probably due to a higher-order phase transition was detected at 114 K, and first-order phase transitions were observed at 213.5 K and 323.5 K. The magnitude of the entropy of transition shows that, upon heating, the butyl chain in one-third complexes in crystalline $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ is changed from the ordered to disordered state upon the phase transition at 213.5 K, and resume the ordered state from the disordered state at 323.5 K. The magnitude of the entropy gain at the phase transition from room temperature phase to high temperature phase shows that in $\text{Pt}_2(n\text{-BuCS}_2)_4\text{I}$ the entropy reserved in alkyl chain is transferred to dithiocarboxylate groups.
(by S. Ikeuchi & K. Saito)