

一次元水素結合ネットワーク型ロジウム(II)–セミキノ錯体 [Cp*Rh(HBSQ-Me₄)]PF₆の熱容量と相転移

プロトン移動と電子移動とがカップルした反応系の研究は、ミトコンドリア膜やバクテリア膜に存在するシトクロム c オキシダーゼに見られる酵素反応のような、生物における電子伝達系に関わる酵素反応の機構を解明する上で重要な役割を担っています。特に、このような研究に関連した分子間水素結合をもつ π -共役電子系に基づく強誘電体の研究・開発が近年注目されています。例えば、スクエア酸（四角酸）は 373 K 付近で分子間水素結合内のプロトンの秩序–無秩序転移に伴う反強誘電性–常誘電性相転移を示すことが知られていますし、クロコン酸（五角酸）は室温以上で強誘電性を示すことがわかっています。

今回、水素結合内のプロトンのダイナミクスやプロトンの双安定性に基づく強誘電性だけでなく、プロトン移動に伴う中性–イオン性相転移やセミキノラジカルあるいは金属イオンによる磁性を発現できる特異な電子系の構築を目指した研究の一環として、兵庫県立大学の満身稔先生のグループは水素結合型ロジウム(II)–セミキノ錯体 [Cp*Rh(HBSQ-Me₄)]PF₆ (Cp*Rh-PF₆, Fig. 1) の合成・物性研究を行ってこられました。これまでの先行研究では、単結晶 X 線・中性子線構造解析から、Cp*Rh-PF₆ 錯体では錯体カチオンと *p*-ベンゾセミキノンとの間での非常に強い分子間水素結合により、一次元ジグザグ鎖状構造を形成していることがわかっており、高温相（単斜晶系，P2₁）はプロトンが無秩序になっている相，低温相（単斜晶系，P2₁/c）はプロトンが秩序化した相となっています。誘電率測定も行われており、238 K 付近に反強誘電性–常誘電性相転移が見出されました。また、IR スペクトル測定から、ソリトンの存在を示す 2400 cm⁻¹ 付近の O–H 伸縮振動モードによるブロードな吸収スペクトルと 1720 cm⁻¹ の S バンドに対応する弱くブロードな吸収スペクトルが観測されました。私たちは満身先生との共同研究というかたちで、Cp*Rh-PF₆ 錯体のこの非常に興味深い相挙動を熱容量測定から調べました。

熱容量測定は断熱法により行いました。Fig. 2 にその測定結果を示します。237.1 K に二次相転移と思われる熱容量ピークを観測しました。この熱異常が広い温度範囲にわたっているため、正常熱容量をより正確に決めるために、全体の熱容量から分子内振動の寄与を差し引くことにしました。同じく共同研究者である大阪大学基礎工学研究科の北河康隆先生が計算された全基準振動の値を用いて差し引いた熱容量 (Fig. 3 中白丸) は、高温側で若干熱容量の値が減少する傾向を示しています。これは、おそらく錯体内に多く存在するメチル基の比較的自由的な回転運動によるものでしょう。図中の実線のように定常熱容量を決めて過剰熱容量 (Fig. 3 中黒丸) を求め、転移エンタルピー・エントロピーを見積もったところ、それぞれ 1.035 kJ mol⁻¹, 5.216 J K⁻¹ mol⁻¹ となりました。転移エントロピーの値がプロトンの秩序化のエントロピー変化の予想値 $R\ln 2$ (= 5.763 J K⁻¹ mol⁻¹) に近いですが、若干小さくなっています。この原因として考えられるのは、水素結合ネットワーク中にソリトンが観測されていることから、すでに転移温度以上でプロトンが短距離的に秩序化した一次元水素結合ネットワークの断片が生じており、これが転移温度以下で長距離的に秩序化する際、ボルツマンのエントロピーの式 $S = k_B \ln W$ 中の微視的状态数 W がプロトンが完全に独立に無秩序化している場合より減少するため、結果としてエントロピーの値が小さくなるというものです。現在、類似錯体 [Cp*Rh(HBSQ-Me₄)]CF₃SO₃ での研究を進めており、その結果が待たれます。

(東 信晃, 宮崎裕司)

発表

小松裕貴, 満身 稔, 江崎一成, 鳥海幸四郎, 宮東達也, 水野元博, 東 信晃, 宮崎裕司, 中野元裕, 花島隆泰, 鬼柳亮嗣, 大原高志, 錯体化学会第 64 回討論会 (東京), 2Bb-09 (2014).
小松裕貴, 満身 稔, 江崎一成, 鳥海幸四郎, 宮東達也, 水野元博, 東 信晃, 宮崎裕司, 中野元裕, 花島隆泰, 鬼柳亮嗣, 大原高志, 平成 26 年度日本結晶学会年会 (東京), 1-OB-05 (PB-016) (2014).

M. Mitsumi, K. Ezaki, Y. Komatsu, K. Toriumi, T. Miyatou, M. Mizuno, N. Azuma, Y. Miyazaki, M. Nakano, Y. Kitagawa, T. Hanashima, R. Kiyanagi, T. Ohhara, and K. Nakasuji, *Chem. Eur. J.* **21**, 9682 (2015).

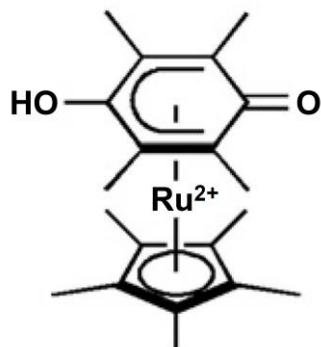


Fig. 1. Molecular structure of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{HBSQ-Me}_4)]\text{PF}_6$.

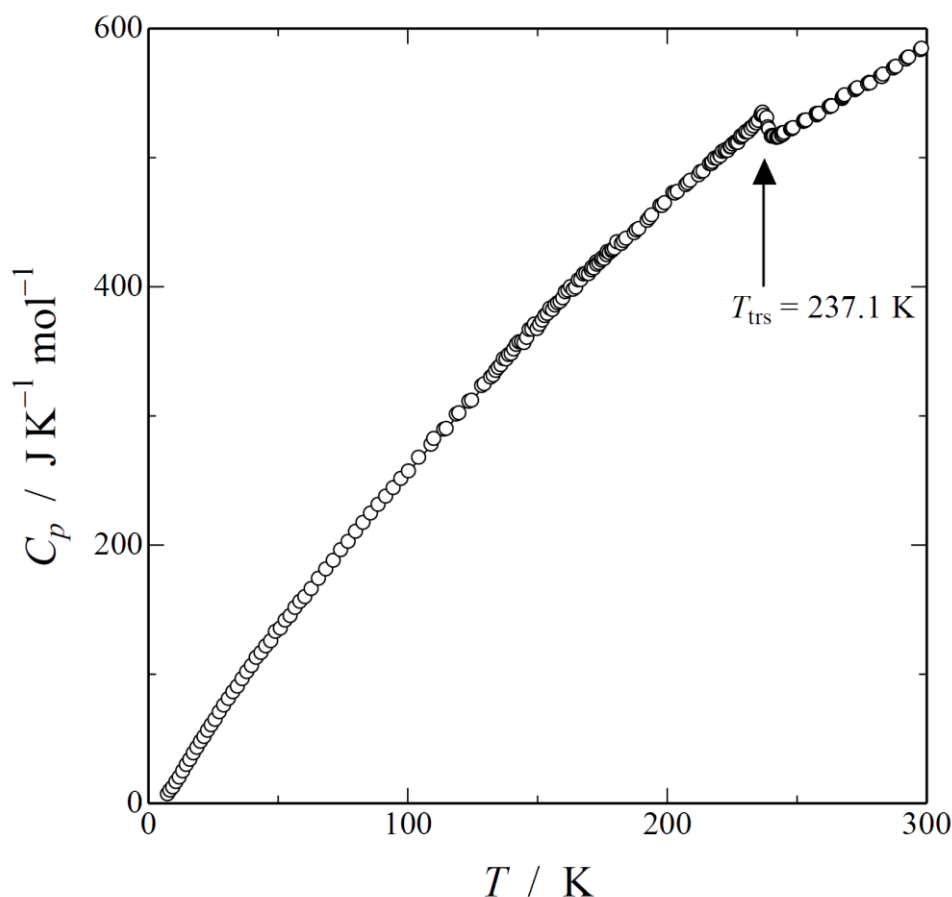


Fig. 2. Heat capacities of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{HBSQ-Me}_4)]\text{PF}_6$ by adiabatic calorimetry.

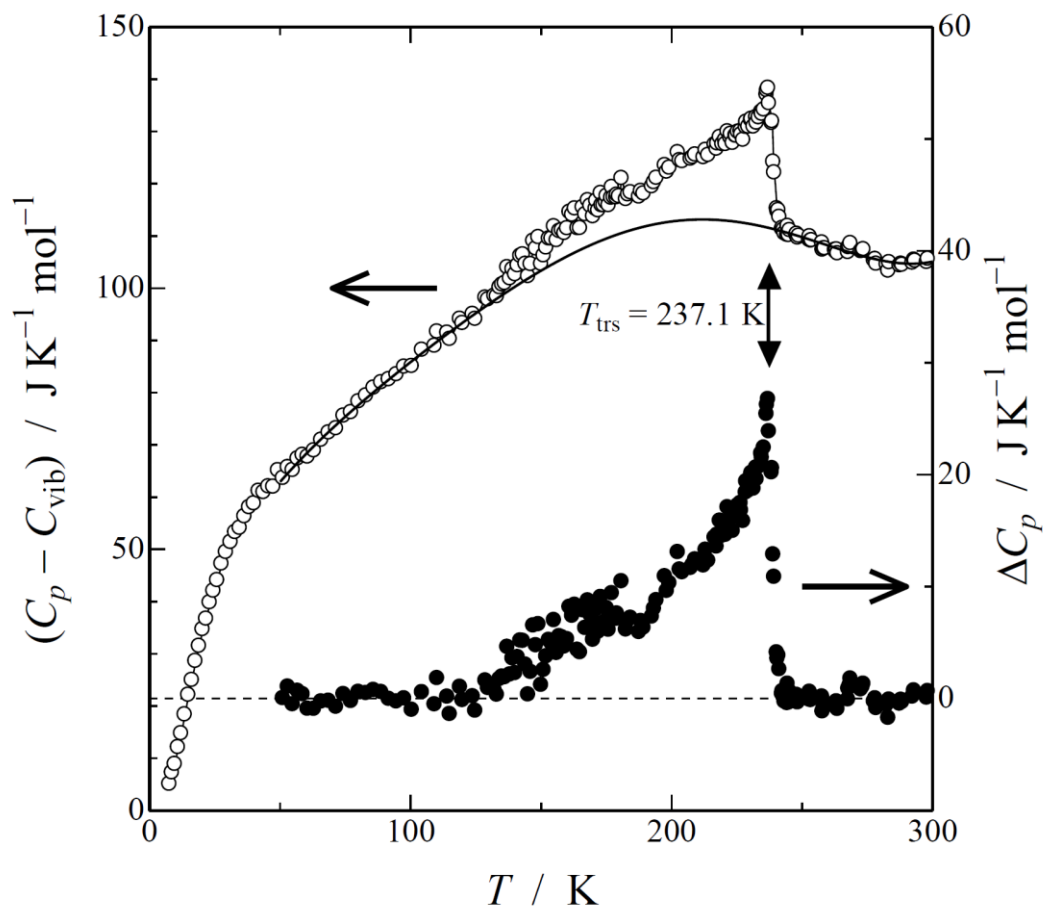


Fig. 3. Heat capacities of $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{HBSQ-Me}_4)]\text{PF}_6$ subtracted by the heat capacity evaluated with the calculated normal modes (open circles), normal heat capacity (solid curve), and estimated excess heat capacities (solid circles).