

水素結合する溶媒 DMF を持つ水素結合型電荷移動錯体 [Pt(DmeOabt)₂]₃(TCNQ)₃(DMF)₄

水素結合型電荷移動錯体ではドナーとアクセプターが水素結合をしています。このような電荷移動錯体ではプロトンと電子が連動して移動することによって新たな物性が生じる可能性があり、関心が持たれています。ここで取り上げる錯体のドナーとアクセプターは、それぞれ Pt(DmeOabt)₂ と TCNQ です。この錯体はこれらの分子を溶媒 DMF に溶かし電解法によって合成されています。錯体には Pt(DmeOabt)₂ と TCNQ が等量含まれる以外に結晶中に DMF も含まれていることがわかっています。ドナー、アクセプター、DMF の比は Pt(DmeOabt)₂ : TCNQ : DMF = 3 : 3 : 4 です。X 線結晶構造解析からドナー分子と水素結合

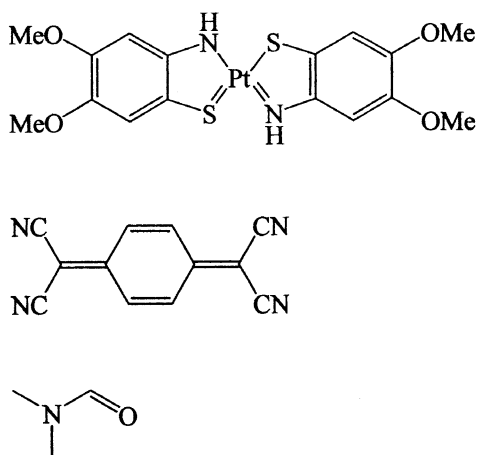


Fig. 1. Molecules of Pt(DmeOabt)₂, TCNQ and DMF. In as-grown sample, a hydrogen bond exists between Pt(DmeOabt)₂ and TCNQ. In complex, the number of DMF molecules having a hydrogen bond with Pt(DmeOabt)₂ is the same that having no effect on hydrogen bond. One Pt(DmeOabt)₂ molecule and one TCNQ molecule accumulate alternatively. After desorption of DMF, hydrogen bond is formed between Pt(DmeOabt)₂ and TCNQ. Four Pt(DmeOabt)₂ molecules and four TCNQ molecules accumulate alternatively.

をしている DMF と空間を埋めている DMF の二種類があり、その数は 1 : 1 です。また、温度を上げて DMF を脱離させた後冷却して伝導度を測ると、伝導性がよくなることがわかっています。この錯体の熱容量測定、熱重量分析および DSC の結果を紹介します。

断熱型熱量計を用いて DMF を含んだ錯体の熱容量を測定しました。130 K 付近でガラス転移に特徴的な熱容量の傾きの変化と温度ドリフトの振る舞いが見られました。この錯体では単位格子当たり 2 分子ある空間を埋めている DMF が温度の上昇とともに乱れが激しくなることが見出されています。熱容量の傾きの変化が起きる前後の温度の熱容量からガラス転移点における熱容量の跳びの大きさは約 6 J K⁻¹ mol⁻¹ と見積もられます。この大きさは、DMF 二分子がそれぞれ二つの配向をとる場合に期待される熱容量の大きさ（最大 7.2 J K⁻¹ mol⁻¹）で説明可能です。これらから、観測されたガラス転移は空間を埋めている DMF の分子運動に対応していると思われます。

この錯体の熱重量分析の結果を Fig. 2 に示します。DMF の脱離に対応する質量の急激な

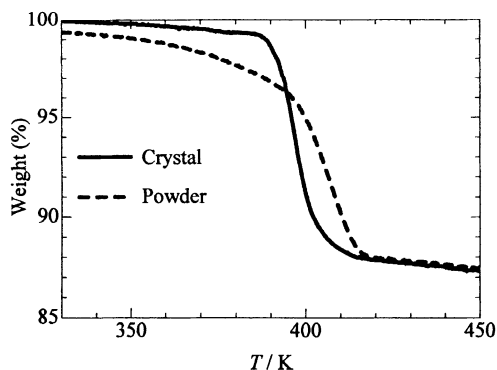


Fig. 2. TG curve of [Pt(DmeOabt)₂]₃(TCNQ)₃(DMF)₄, on heating from room temperature at 10 K min⁻¹. Solid line, crystal; Broken line, powder. All DMF molecules desorb in a single step.

減少が見られます。質量の減少がすべて DMF の脱離だと仮定した場合のドナー分子、アクセプター分子、DMF の組成比は報告されている結果と一致します。これらから、DMF の脱離は水素結合の有無にかかわらず一段階で起きることがわかりました。

DMF が脱離する際の熱量変化を見るために、DSC を測ると Fig. 3 で示すようになりました。驚くべきことに DMF が蒸発するだけならば吸熱が起きるはずですが、実際は発熱が起きています。このことから、DMF の脱離に伴って DMF の蒸発よりも大きい熱量を発生させる現象が起きている事が示唆されます。DMF が脱離した後の錯体についても X 線結晶構造解析が成功しています。DMF が含まれている場合では、ドナー内の NH の水素はアクセプター内の窒素または DMF 内の酸素と水素結合をし、ドナーとアクセプターは一分子ごとに交互積層しています。一方、DMF が抜けると、ドナー内の NH の水素はすべてアクセプター内の窒素と水素結合をし、ドナーとアクセプターはそれぞれ 4 個の同一分子でひとつのドメインを形成し二種類のドメインが交互積層しています。これらから、先程の発熱現象は DMF が抜ける前後で大きく結晶構造が変わることに対応して

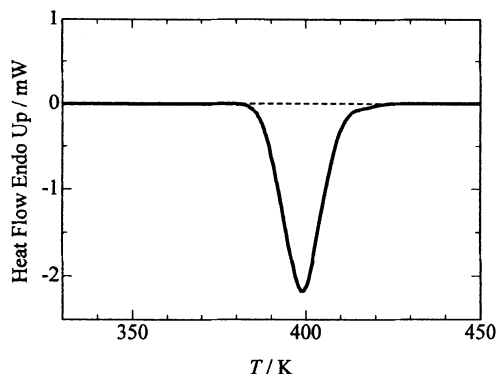


Fig. 3. DSC curve of $[\text{Pt}(\text{DmeOabt})_2]_3(\text{TCNQ})_3(\text{DMF})_4$, on heating from room temperature at 10 K min^{-1} . An exothermic peak was observed around 400 K. This peak shows that between desorption of DMF and the change of structure occur simultaneously.

いることが示唆されます。DMF の脱離に必要な熱量よりも結晶構造の大きな変化によって発生する熱量が大きくなることがわかりました。この研究は大阪大学大学院理学研究科の中筋一弘教授、久保孝史博士、中谷智也君との共同研究です。

(池内賢朗、齋藤一弥)

A Charge Transfer Metal Complex with Hydrogen Bond System, $[\text{Pt}(\text{DmeOabt})_2]_3(\text{TCNQ})_3(\text{DMF})_4$: Effect of DMF

A charge transfer metal complex with hydrogen bond system, $(\text{Pt}(\text{DmeOabt})_2)_3(\text{TCNQ})_3(\text{DMF})_4$, was measured by thermogravimetry, differential scanning calorimetry and adiabatic calorimetry. The glass transition due to DMF molecules having no effect on a hydrogen bond was detected at 130 K. An exothermic in the DSC shows that the magnitude of endothermic effect, due to desorption of DMF is smaller than that of exothermic effect, due to the change in the packing mode of molecules.

(by S. Ikeuchi and K. Saito)