

弱い電荷移動相互作用をもつ分子錯体中の分子運動

(北大院・総化¹, 北大院・理², JST-CREST³) 足達俊祐¹, 高橋幸裕^{1,2,3},
長谷川裕之^{2,3}, 原田潤^{1,2,3}, 稲辺保^{1,2,3}

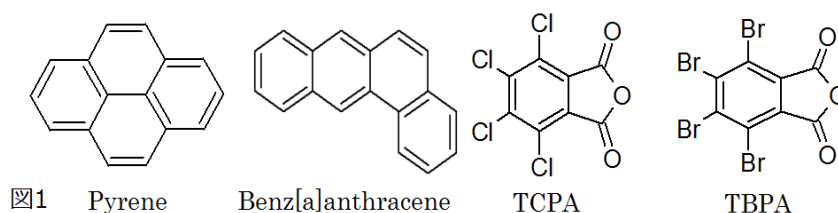
Molecular Motions in Organic Solids with Weak Charge-Transfer Interaction

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng. Hokkaido Univ.¹,
Grad. School of Sci. Hokkaido Univ.², JST-CREST³)

Shunsuke Ashidate¹, Yukihiro Takahashi^{1,2,3},
Hiroyuki Hasegawa^{2,3}, Jun Harada^{1,2,3}, Tamotsu Inabe^{1,2,3}

【序】電荷移動錯体結晶は、電子供与性分子（ドナー）と電子受容性分子（アクセプター）からなる分子性固体であり、これまでにドナーとアクセプターの組み合わせによって様々な機能性物質が開発されてきた分子性材料群であるが、一方これまではある程度電荷移動相互作用の強い系の電子機能に注目した研究が多かった。一方、弱い電荷移動相互作用を持つ組み合わせでは、結晶中で分子運動が起こることが知られており、このような系の結晶では分子ダイナミクスとドナー・アクセプター間の電荷移動相互作用に起因した様々な機能の発現が期待できる。本研究では、多環式芳香族化合物のドナー分子と無水フタル酸系のアクセプター分子からなる弱い電荷移動相互作用を持つ錯体を合成し、その構造と機能について検討を行った。

【実験】ドナー分子として Pyrene および Benz[a]anthracene、アクセプター分子としてテトラクロロ無



水フタル酸(TCPA) およびテトラブロモ無水フタル酸 (TBPA) を用いた(図 1)。

Pyrene-TCPA 錯体は気相法、pyrene-TBPA 錯体は再結晶法、Benz[a]anthracene-TCPA 錯体は気相法、Benz[a]anthracene-TBPA 錯体は再結晶法によって作製し、それぞれの物質について単結晶 X 線構造解析、DSC 測定、誘電率測定を行った。

【結果・考察】図 2 に、常温における Pyrene-TCPA の結晶構造を示した。図のように本物質は a 軸に沿って分子が face-to-face で重なり合う交互積層型の電荷移動錯体であった。更に熱因子から Pyrene と TCPA 共に結晶中で熱的な分子振動が示唆され、Pyrene は 2 つの配向、TCPA は 6 つの配向を取っていることが判明した。もしこれらの配向の disorder が分子

運動に起因するならば温度低下に伴い、分子運動の停止に伴う相転移が存在することが期待される。150 K ~ 330 K の温度領域で DSC 測定を行ったところ、2 つの 1 次相転移の存在が確認された。これらの相転移は、本物質の分子運動が温度低下に伴い段階的に停止する際に生じていることが、低温 X 線構造解析によって確かめられている。分子運動に起因した相転移が確認されているので、誘電率測定を行ったところ、相転移点での誘電異常が観測された。また Pyrene-TBPA においても同様の分子運動による 2 つの 1 次相転移の存在が確認された。しかし、X 線結晶構造解析によると Pyrene-TCPA と Pyrene-TBPA での分子運動の束縛の様子が異なることから、誘電率測定にも相転移に起因すると考えられる誘電異常が観測されたが、Pyrene-TCPA とは異なる挙動となっている。

次に、図 3 に、常温における

Benz[a]anthracene-TCPA の室温の結晶構造を示した。Benz[a]anthracene、TCPA のいずれも結晶学的に非等価な 2 種類の分子が存在しており、b 軸に沿って、ドナー分子とアクセプター分子が face-to-face で重なり合う交互積層型の電荷移動錯体となっていた。TCPA 分子について異常に大きな温度因子が観測されたことから、結晶中で分子面内の回転運動が起きていることが示唆された。一方、ドナーの

Benz[a]anthracene は占有率がほぼ 1 対 1 の 2 つの配向を取っており、アクセプターの T CPA は 3 種類の配向を取っているが、それぞれの T CPA の配向の向きと占有率は異なっていることが判明した。アクセプター分子の運動は Pyrene-TCPA や

Pyrene-TBPA 錯体結晶において起きている運動と同様のものだと考えられ、

Benz[a]anthracene-TCPA においても同様の分子運動とそれに由来する構造の乱れ (disorder) が温度変化することにより相転移が起こることが期待される。そこで、150 K ~ 430 K の温度領域で DSC 測定を行ったところ、一つの熱異常が観測され、相転移が確認された。しかし、Benz[a]anthracene-TCPA では Pyrene-TCPA および Pyrene-TBPA で確認された誘電異常が確認できなかった。また、Benz[a]anthracene-TBPA でも類似の分子運動が確認されたが、Benz[a]anthracene-TBPA では融点である 440 K ~ 150 K の温度範囲における DSC 測定や、90 K での X 線結晶構造解析では相転移を確認することはできなかった。本講演ではこれら 4 つの錯体の結晶中での分子運動と構造相転移およびその分子運動に起因する誘電応答について議論する。

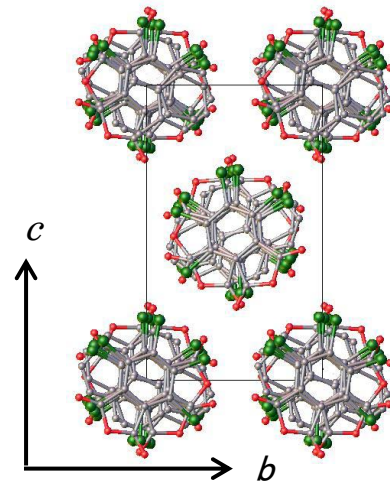


図 2 Pyrene-TCPA

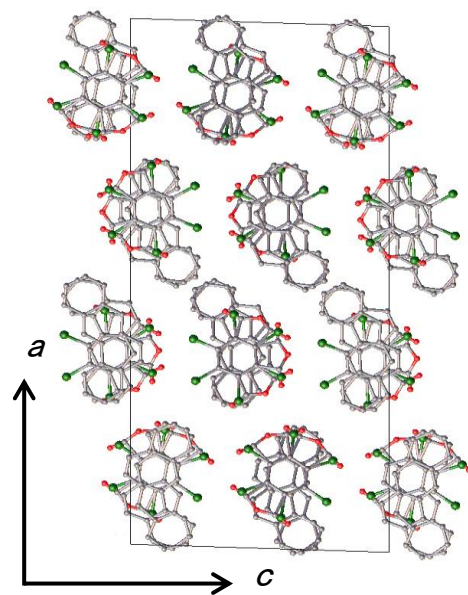


図 3 Benz[a]anthracene-TCPA