

## 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<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>) ○足達俊祐<sup>1</sup>, 原田潤<sup>1,2</sup>, 高橋幸裕<sup>1,2</sup>, 稲辺保<sup>1,2</sup>

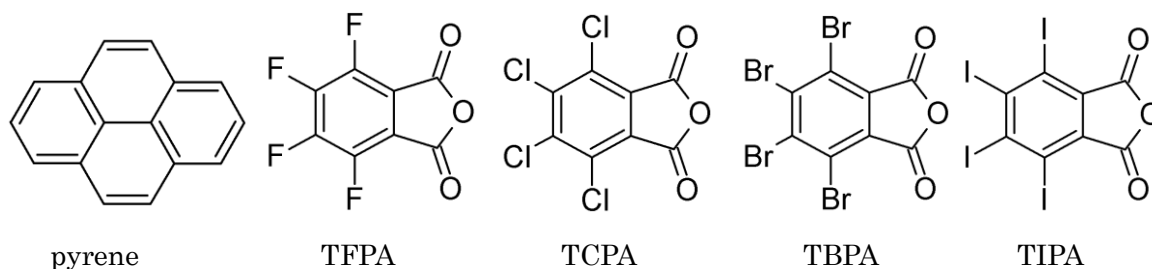
### Molecular Motions in Organic Solids with Weak Charge-Transfer Interaction

(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>,  
Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>)

○Shunsuke Ashidate<sup>1</sup>, Jun Harada<sup>1,2</sup>,  
Yukihiro Takahashi<sup>1,2</sup>, Tamotsu Inabe<sup>1,2</sup>

【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る。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ているが、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やドナー・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であるドナー分子 **pyrene** 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、分子運動と機能について検討を行った。

【実験】ドナー分子として **pyrene**、アクセプター分子としてテトラフルオロ無水フタル酸(TFPA)、テトラクロロ無水フタル酸(TCPA)、テトラブロモ無水フタル酸(TBPA)およびテトラヨード無水フタル酸(TIPA)を用いた。**pyrene**-TFPA 錯体、**pyrene**-TCPA 錯体は気相法、**pyrene**-TBPA 錯体、**pyrene**-TIPA 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 1 に、常温における **pyrene**-TCPA の結晶構造を示した。分子が *a*

軸に沿って face-to-face で重なり合う交互積層型の電荷移動錯体であることが分かった。ドナー分子、アクセプター分子のいずれも配向の乱れ (disorder)があり pyrene は 2 つの配向, TCPA は 6 つの配向をとっていることが分かった, このことから pyrene, TCPA とともに結晶中で面内回転を行なっていることが示唆される。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, 配向と対称性の変化に伴う相転移が起こることが予想される。150 K~330 K の温度領域で DSC 測定を行ったところ, 290 K と 180 K で 1 次相転移の存在が確認された。そこで, 185 K および 90 K において X 線構造解析を行い, 相転移後の pyrene-TCPA の結晶構造を確認した。図 2 に 185 K での結晶構造を, 図 3 に 90 K での結晶構造を示した。相転移に伴い配向数が変化し, 185 K での結晶構造では 1 つの pyrene(A)は 2 つの配向, もう片方の pyrene(B)は 1 つの配向をとり, また TCPA は占有率がほぼ 1 対 1 の 2 つの配向をとることが判明した。更に低温である 90 K での結晶構造はドナー分子である pyrene, アクセプター分子である TCPA とともに配向を 1 つしかとらず, disorder が消滅していることが判明した。このことから, これらの相転移は, 温度低下に伴い分子の配向が揃うことで起こっていると考えられる。また, 300 K および 185 K では結晶構造に対称心が存在し極性のない空間群であるが, 90 K では対称心が存在せず極性のある空間群となっている。これは回転している極性分子 TCPA の配向の乱れが揃うことによって対称性が変化したことに起因している。従って, 結晶構造としては強誘電体の条件を満たしており, 本物質が強誘電体となることが期待される。また pyrene-TBPA においても X 線結晶構造解析によると室温で分子運動を示唆する結晶構造を持つことが確認された。しかし, pyrene-TBPA は pyrene-TCPA と異なり 310 K でしか 1 次相転移を持たないことが DSC 測定によって判明し, 90 K 以上では極性空間群もとらないことが分かった。

本講演ではアクセプターを TFPA, TIPA とした錯体も含めて, これら 4 つの結晶の分子運動と構造相転移, 及びそれに起因する物性について議論する予定である。

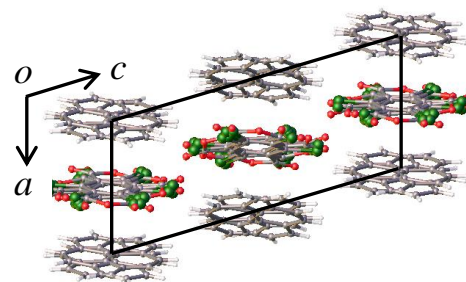


図 1 300 K での pyrene-TCPA

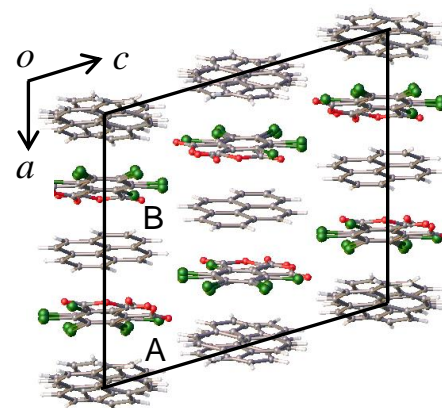


図 2 185 K での pyrene-TCPA

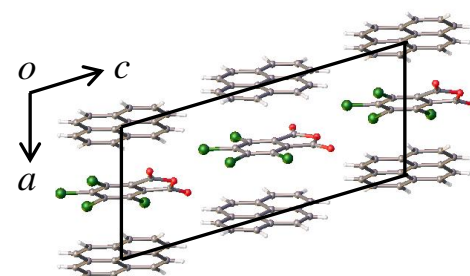


図 3 90 K での pyrene-TCPA