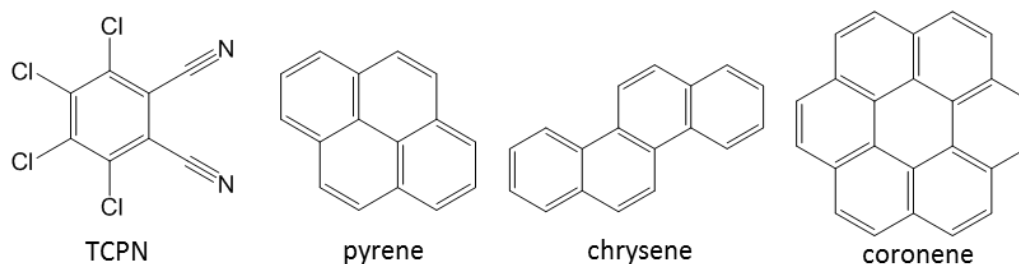


## 電荷移動錯体結晶中における極性分子の回転運動と誘電的性質

(北大院・総化<sup>1</sup>, 北大院・理<sup>2</sup>)○米山奈帆<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 motion and dielectric property of polar molecules  
in charge-transfer crystals(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.<sup>1</sup>,  
Faculty of Science, Hokkaido Univ.<sup>2</sup>)○Naho Yoneyama<sup>1</sup>, Jun Harada<sup>1,2</sup>, Yukihiko Takahashi<sup>1,2</sup>, Tamotsu Inabe<sup>1,2</sup>

**【序】** 電荷移動(CT)錯体とは電子供与体(ドナー)と電子受容体(アクセプター)からなる分子間化合物である。π共役系有機分子で構成される CT 錯体結晶は構造や物性について多くの研究が行われている。その中でも平面構造をもつ分子を用いた交互積層型の CT 錯体結晶中では分子が面内回転運動を行う例がいくつか知られている。私たちはこれまでにアクセプター分子として極性分子を用いて CT 結晶を作製し、単結晶 X 線構造解析および誘電率測定を行うことにより、極性分子が面内回転運動を行い、結晶が誘電応答を示すことを明らかにしてきた。本研究では円盤状に近い極性分子であるテトラクロロフタロニトリル(TCPN)を多くのドナー分子と組み合わせて作製した CT 結晶について検討した。

**【実験】** ドナー分子として pyrene, chrysene, coronene を用いて TCPN と溶媒中で錯形成させた場合、蒸発法により pyrene-TCPN, chrysene-TCPN, coronene-TCPN が得られた。それぞれの結晶について X 線結晶構造解析, DSC 測定, 誘電率測定を行った。



**【結果と考察】** 作製したいずれの結晶も交互積層型の構造をとり、結晶中の分子には構造の乱れが観測された。DSC 測定の結果、pyrene-TCPN は 220 K 付近に相転移が見られ、相転移前後で結晶構造が変化した。相転移点より上の高温相(空間群  $P2_1/n$ )では pyrene と TCPN の両分子は結晶学的な対称心上に存在した (図 1-i)。また両分子に構造の乱れが観測された。TCPN の 2 つのアノ基は  $60^\circ$  ずつ回転した異なる 6 つの配向が存在し、pyrene 分子は約  $33^\circ$  向きの異なる 2 つの配向をとることが分かった。一方、低温相では構造変化に伴って結晶のドメインが 2 つになり、双晶となることが分かった。両分子は対称心上にはないものの空間群は  $P-1$  となった。どちらの分子も配向の乱れは消失し、格子内に独立 2 分子が存在する構造とな

った。同一積層カラム内に存在する TCPN は同じ方向を向いているが、別のカラムに存在する TCPN が  $180^\circ$  反転した配向をとることで結晶全体としての極性は打ち消されていた(図 1-ii)。同様の結晶構造の変化が 300 K 付近で構造相転移の起こる chrysene-TCPN についても観測された。

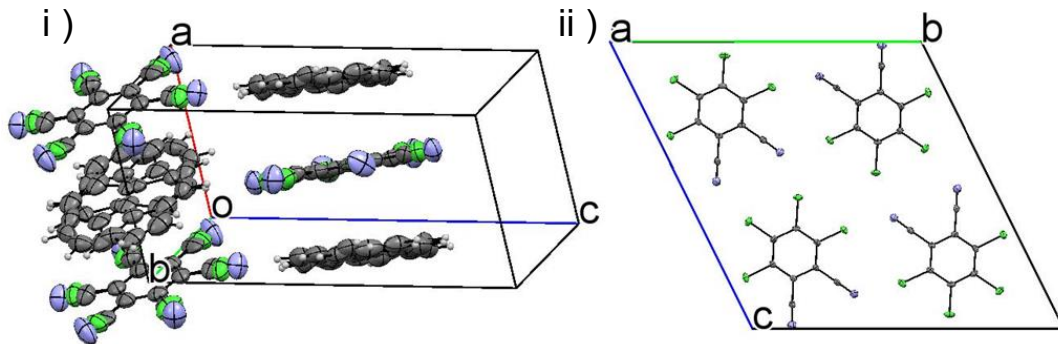


図 1 i) pyrene-TCPN の結晶構造 (300 K) ii) pyrene-TCPN の a 軸投影図 (100 K)

また、coronene-TCPN は 100 K、300 K のいずれの温度においても極性空間群  $P2_1$  となり、TCPN 分子の 2 つのシアノ基が  $60^\circ$  回転した 2 つの配向をとり、結晶全体として  $b$  軸方向に極性を持つことが X 線結晶構造解析により明らかとなった。coronene 分子は 300 K において 3 つの配向を、100 K において 2 つの配向をとることが分かった。融点以下の温度では相転移は確認できなかった。

さらに作製した各単結晶について積層軸に垂直な方向に交流電場を印加し誘電率の温度変化を測定したところ、それぞれの結晶で極性分子 TCPN の運動に由来する誘電応答が観測された。特に pyrene-TCPN は相転移点前後で誘電率が急激に変化する誘電異常が観測された(図 2)。これは、低温相では TCPN に配向の乱れが無く誘電応答が生じないが、高温相では TCPN の面内回転による配向分極の変化が起こるためである。

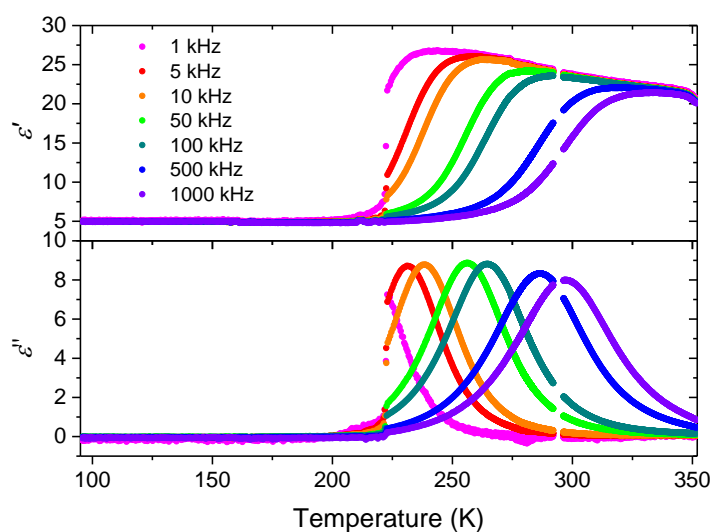


図 2 pyrene-TCPN の誘電率の温度変化