

## *trans*-スチルベンを含む電荷移動錯体のガラス転移

私たちは、分子運動と電荷移動との関わりについて研究をおこなってきました。昨年、電荷移動に関わる部分の分子運動の可能性を確かめるため *trans*-スチルベン-TCNQ の熱容量測定をおこないました。その結果、TCNQ 錯体中における STB 分子の分子内運動の凍結によるガラス転移を観測し、電荷移動部分における分子運動が可能であることを報告しました。ここで観測されたガラス転移温度は 250 K であり、STB 単独の場合のガラス転移温度 170 K より高温側に現れました。そこで今回は、ガラス転移温度と電荷移動量との関係や、組成との関係を調べるために STB-TCNQF<sub>4</sub>、STB-(TNB)<sub>2</sub> [TNB: トリニトロベンゼン] について熱容量測定をおこない比較検討を試みました。

今回はじめて合成した STB-TCNQF<sub>4</sub> については構造解析をおこないました。その構造を Fig. 1 に示します。昨年報告した TCNQ 錯体とは異なり、この TCNQF<sub>4</sub> 錯体は STB 分子の配向に構造解析上、乱れは見られませんでした。また、結晶構造も TCNQ 錯体のものとは異なり、*a* 軸の方向に交互積層しており、STB と TCNQF<sub>4</sub> の組成比は 1:1 です。

STB-TCNQF<sub>4</sub> について 180 K~300 K の熱容量測定結果を Fig. 2 に示します。240 K 付近

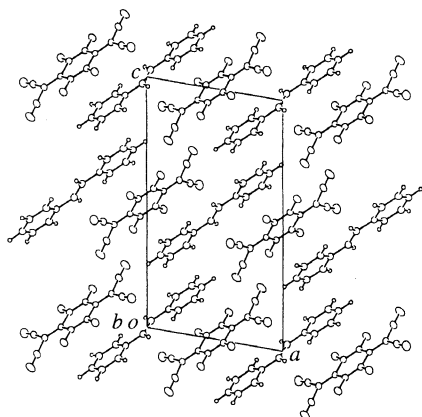


Fig. 1. Crystal structure of STB-TCNQF<sub>4</sub> was determined by single-crystal X-ray diffractometry. The structure is of the mixed stack type and different from STB-TCNQ.

で熱容量の値に階段状の熱異常が現れています。また、この付近における温度ドリフトの温度依存性のグラフからもガラス転移に特徴的な挙動であることが分かります。

TNB 錯体については熱容量の値に顕著な異常は見られませんでした。温度ドリフトの温度依存性には、ガラス転移と思われる挙動が 140 K 付近に観測されました。

また、TCNQ 錯体と同様に、TCNQF<sub>4</sub> 錯体、TNB 錯体中の STB 分子中央の二重結合距離に異常が報告されており、両錯体中で STB 分子がなんらかの運動を起こしていると考えられます。これまでの実験結果をふまえると、TCNQ F<sub>4</sub> 錯体、TNB 錯体中でもクランクシャフト運動に似た運動が起きており、観測したガラス転移はその運動が凍結したことによるものだと考えられます。構造解析上は見られなかったわずかな乱れが熱容量測定の結果観測されたこととなります。

ガラス転移温度は TCNQ 錯体、TCNQF<sub>4</sub> 錯体、TNB 錯体でそれぞれ 250 K、240 K、140

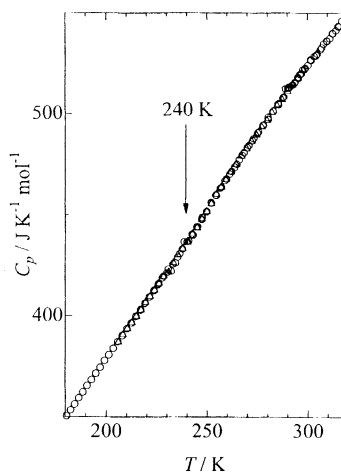


Fig. 2. Heat capacities of STB-TCNQF<sub>4</sub> around a glass transition. Anneal at 230 K for 22 h before the measurement data shown by triangle. The stepped thermal anomaly around 240 K is attributed to a glass transition.

Kと決定しました。これはそれぞれの錯体中にあるSTB分子の運動の難易を現しているともみなすことができます。これらのガラス転移温度の違いは、それぞれの錯体の電荷移動による相互作用や、結晶構造の違いが影響していると考えられます。TCNQF<sub>4</sub>錯体の場合、電荷移動量はTCNQ錯体より大きく、STB分子とTCNQF<sub>4</sub>分子の電気的な相互作用が強いと予想され、ガラス転移温度はTCNQ錯体より高温側に現れそうですが、実際は低温側に現れています。この原因の一つとしてドナー分子・アクセプター分子の重なり様式の違い (Fig. 3) が考えられます。TCNQF<sub>4</sub>錯体ではSTB分子とTCNQF<sub>4</sub>分子が少しずれた形で重なっており、STB分子がTCNQ錯体中よりも運動しやすいような環境のためではないかと思われます。また、TNB錯体のガラス転移温度はSTB単独のガラス転移温度 170 K よりも低い値でしたが、これはSTB-(TNB)<sub>2</sub>中のドナー分子・アクセプター分子の重なり様式がTCNQ錯体、TCNQF<sub>4</sub>錯体とは大きく異なっているということが影響しているのではないかと思います。現段階ではガラス転移温度と電荷移動量や組成との関係は、はっきりとは分かりませんが、STBを含む同じ構造の電荷移動錯体どうしを比較することができれば、これらの関係をより明確にすることができると思います。

(岡田瑞穂, 齋藤一弥)

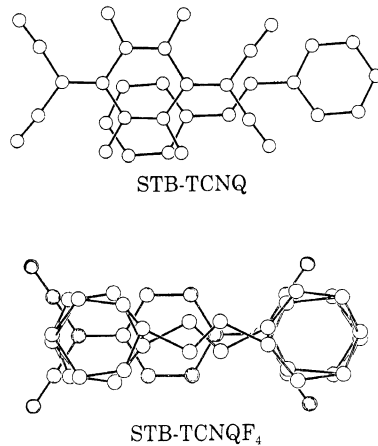


Fig. 3. Relative position of molecules in STB-TCNQ and STB-TCNQF<sub>4</sub>. The position of STB molecule in STB-TCNQF<sub>4</sub> is different from that in STB-TCNQ. The mutual interaction between STB and TCNQF<sub>4</sub> seems to be weaker than that between STB and TCNQ, resulting in easier dynamic motion of STB molecule in STB-TCNQF<sub>4</sub> than in STB-TCNQ.

#### 発表

岡田瑞穂, 佐藤あかね, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 分子構造総合討論会 (東京), 4P102 (2000).

岡田瑞穂, 佐藤あかね, 齋藤一弥, 徂徠道夫, 第36回熱測定討論会 (東大阪), P45 (2000).

## Glass Transition of Charge-Transfer Complexes Containing *trans*-Stilbene

Heat capacities of two charge transfer complexes containing *trans*-stilbene (STB) were measured by adiabatic calorimetry between 6 K and 320 K. Crystal structure of STB-TCNQF<sub>4</sub>, synthesized for the first time in this study, was determined by single-crystal X-ray diffractometry. The structure is of the mixed stack type and different from STB-TCNQ. In case of STB-TCNQF<sub>4</sub>, a glass transition, relating to freezing of the intramolecular crankshaft motion of STB molecule, was detected at 240 K. STB-[trinitrobenzene (TNB)]<sub>2</sub> also showed a similar thermal anomaly attributable to a glass transition around 140 K. The glass transition temperatures observed so far are different among STB-TCNQ, STB-TCNQF<sub>4</sub>, STB-(TNB)<sub>2</sub> and the neat STB. The difference, which reflects hardness of the dynamic motion of STB molecule in the crystal, is discussed along with the difference of crystal structure and the degree of charge-transfer in each complex.

(by M. Okada & K. Saito)