

trans-スチルベンを含む分子間化合物のガラス転移 —STB-(TCNB)₂の熱容量—

結晶中の小さな分子が配向を変えることはしばしば観測されています。しかし、このような分子運動が電荷移動という強い相互作用の下でも可能かどうか興味を持たれるところです。私たちはこれまでに、弱いドナーである *trans*-スチルベン (STB) が作る 1:1 電荷移動錯体 STB-TCNQ (K. Saito et al., *Chem. Phys. Lett.*, **318**, 75 (2000)) および STB-TCNQF₄ (No. 21, 研究紹介 11) において、ガラス転移より高温では STB 分子のクラックシャフト運動が起きていることを確認してきました。今回は 1:2 の組成を持つ 1, 2, 4, 5-テトラシアノベンゼン (TCNB) との錯体を取り上げることにしました。STB-(TCNB)₂ の室温での構造解析 (G. Agostini et al., *J. Phys. Chem.*, **92**, 997 (1988)) によれば、STB 分子の配向は約 4:1 の割合で無秩序があるとされています。

酢酸エチルを溶媒として STB-(TCNB)₂ を合成し、断熱法により熱容量を測定しました。測定結果の一部を Fig. 1 に示します。189 K の小さな異常は、試料の乾燥で除ききれなかった酢酸エチルの融解によるもので、融解潜熱の大きさから試料中に残った酢酸エチルの量は 0.1 wt% 以下と見積もることができます。

210 K 付近で熱容量が階段状に大きくなっ

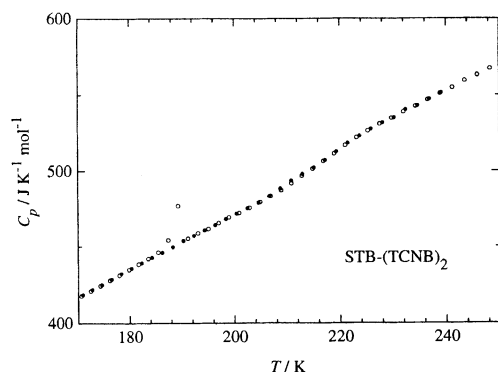


Fig. 1. Measured heat capacities around a glass transition. A step in C_p is seen around 210 K. Data obtained after different thermal treatments are shown by different symbols (see Fig. 2).

ていることがわかります。この付近では、温度追跡中に発熱-吸熱というエンタルピー緩和が見られました (Fig. 2)。これから、210 K 付近の熱容量のステップ状の増大はガラス転移によるものと結論することができます。先に述べたとおり室温の STB 分子の配向に乱れが報告されていますから、このガラス転移は STB 分子のクラックシャフト運動の凍結によるものと考えるのが最も自然だと考えられます。つまり、このガラス転移より高温側では分子はクラックシャフト運動により裏返っていることになります。

対応するガラス転移温度は中性 STB 結晶で 170 K (K. Saito et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 849 (1995)), STB-TCNQ で 250 K, STB-TCNQF₄ で 240 K と決定されています。これはどんな量と相関があるでしょうか。ガラス転移温度が結晶中での STB 分子の運動しやすさを反映していることを考えると、まず思いつくのは運動に使える空間の広さです。結晶構造のデータを元に STB 分子あたりの体積を求めてみると Table 1 のようになります。あまり良い相関は見られないようです。それでは電

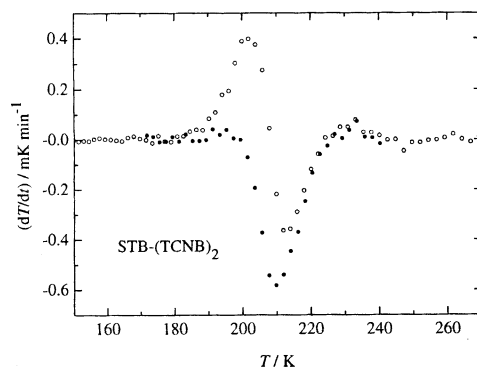


Fig. 2. Temperature drifts in heat capacity measurements. Exothermic and endothermic drift is observed in a usual experiment without special treatment (open circle) while only an endothermic drift is observed after the annealing for 20 hr around 200 K (closed circle). The glass transition temperature (T_g) is determined as 210 K.

Table 1. Comparison of glass transition temperature (T_g) of STB complexes. The T_g 's varies monotonously with respect to the charge on STB molecule (ρ_{STB}), while this does not hold for between T_g and the volume per STB molecule (V_{STB}), which is certainly a factor determining the ease for crankshaft motion in crystal.

compound	T_g / K	ρ_{STB} / e	$V_{\text{STB}} / \text{\AA}^3$
STB (neat)	170	0	257.5
STB-(TCNB) ₂	210	~ 0	257.0
STB-TCNQF ₄	240	0.1 (IR)	231.5
STB-TCNQ	250	0.2 (IR)	243.7

荷移動量はでしょうか。中性結晶では電荷移動量は当然 0 になります。STB-TCNQ と STB-TCNQF₄ については、電荷移動量を赤外吸収スペクトルを用いてそれぞれ約 0.2 と約 0.1 と見積もることができます。一方、STB-(TCNB)₂ では電荷移動量の見積りは困難ですが、その色などから判断すると、電荷移動量は 0 では無いにせよ相当小さいと考えられます。これもまとめると Table 1 のようになります。少なくとも大小関係の逆転など致命的なことは起きないようです。つまり、電荷移動によりガラス転移温度が上昇しているものと考えることができそうです。電荷移動により STB 分子中央の C=C 結合の二重結合性が弱くなり、単結合に近づいてクラクシャフト運動が容易になる可能性もあるわけですが、それよりも電荷移動で生じたクーロン力による分子運動の阻害の方が優勢ということなのでしょう。

ところで STB-(TCNB)₂ で観測された熱容量のジャンプは約 10 J K⁻¹ mol⁻¹ もあり、STB 分子の配向が 2 種類であるとして期待される最大値 3.6 J K⁻¹ mol⁻¹ よりはるかに大きいものです。室温で観測されている STB 分子の配向の乱れは対称性に寄与していませんし、相転移によって取り除かれるものでもありません。こうしたことを考慮すると、室温における STB 分子配向の乱れが、単純な「おもて」と「うら」の関係では無く、明確に区別されるより多くの可能な配向を持っている可能性を示唆しているものとも考えられます。

(齋藤一弥)

発表 表

齋藤一弥, 岡田瑞穂, 徂徠道夫, 分子構造総合討論会, 3p124 (札幌).

Glass Transition in *trans*-Stilbene Containing Complexes: Heat Capacity of STB-(TCNB)₂

Heat capacity of a crystalline intermolecular complex STB-(TCNB)₂ (STB = *trans*-stilbene, TCNB = 1,2,4,5-tetracyanobenzene) was measured below room temperature by adiabatic calorimetry. A glass transition probably due to freezing of the crankshaft motion of STB molecule was observed around 210 K. A jump in C_p around the glass transition was larger than that expected for a simple two-level system. The glass transition properties were compared with those of previously studied compound, neat STB, STB-TCNQ (TCNQ = 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane) and STB-TCNQF₄ (TCNQF₄ = 7,7,8,8-tetracyano-2,3,5,6-tetrafluoro-*p*-quinodimethane). It is suggested that the charge on STB molecule plays a primary role in determining the glass transition temperature.

(by K. Saito)