

有機電荷移動錯体 TTF-CA 結晶多形の熱力学的安定性

有機電荷移動錯体は大きく分けると二種類に分類されます。一つは電子受容体と電子供与体が別々に積み重なった分離積層型、もう一つはそれらが交互に積み重なった交互積層型です。前者は有機伝導体もしくは有機超伝導体になる可能性があるため、世界中で非常に多くの研究が行われています。一方、後者は大抵の場合絶縁体であるため、応用の面ではほとんど注目されていません。しかし錯体によっては電子供与体から電子受容体への電荷移動度が比較的小さい中性相から、電荷移動度の大きいイオン性相へ不連続的に変化する中性-イオン性相転移 (N-I 転移) という興味深い挙動を示すため、これもまた盛んに研究されています。この N-I 転移は通常錯体に圧力を加えるときに見られる現象ですが、まれに大気圧下で温度変化させるときに観測される場合があります。テトラチアフルバレン-パラクロラニル (TTF-CA) はそのような温度誘起 N-I 転移を示す数少ない有機電荷移動錯体の一つです。

当研究室ではこれまでに TTF-CA 錯体についての熱力学的研究を行ってきました (本レポート No. 13 および No. 14 を参照)。この錯体は合成法の違いにより N-I 転移を示す結晶と示さない結晶が得られることが知られています。溶液法で N-I 転移を示す錯体と示さない錯体の二種類を合成して熱容量測定を行ったところ、転移を示す錯体は熱処理によって相転移が消滅しました。このことから N-I 転移を示す錯体は準安定相であると述べました。しかし共昇華法で合成した化合物の熱容量測定を行ったところ、大きな N-I 転移が観測されましたが、相転移温度が溶液法の場合とわずかに異なり、またこの転移は熱処理を行っても消失しませんでした。

このように TTF-CA 錯体には幾つかの結晶多形が存在するのですが、それらの熱力学的安定性に関しては熱容量測定からは明確な結論が得られませんでした。そこで TTF-CA 結晶多形の熱力学的安定性を直接調べるため、それらの結晶多形の溶解熱測定を行いました。また TTF-CA 錯体の反応に関する熱力学量を決定するために、TTF 結晶と CA 結晶の溶解熱測定も行いました。さらに CA 結晶以外の化合物については熱容量も測定しました。

N-I 転移を示さない TTF-CA 結晶 (TTF⁺-CA⁻) は等物質量の TTF と CA のアセトニトリル溶液を沸点付近で混合し、徐冷することによって得られました。また N-I 転移を示す TTF-CA 結晶 (TTF⁰-

CA⁰) は等物質量の TTF と CA を共昇華させることによって得られました。溶解熱測定は有機溶媒系用に改良を加えたサーモメトリック社製恒温壁型溶解熱量計 LKB8700 型を用い、粒径をそろえた TTF, CA, TTF⁺-CA⁻, および TTF⁰-CA⁰ をそれぞれアセトンに溶解させることによって行いました。終状態を等しくするために、CA は TTF 溶液に溶解させました。熱容量測定は微量試料用断熱型熱量計を用いて行いました。

Fig. 1 に TTF, TTF⁺-CA⁻, および TTF⁰-CA⁰ の熱容量測定結果を示します。TTF⁰-CA⁰ では 82.8 K

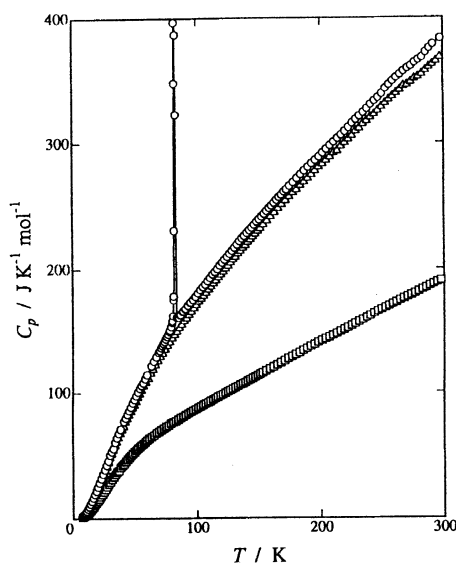


Fig. 1 Molar heat capacities of TTF-CA crystal polymorphs and TTF crystal. ○: TTF⁰-CA⁰, △: TTF⁺-CA⁻, □: TTF.

に N-I 転移の大きな熱容量ピークが観測されました。転移エンタルピーおよびエントロピーはそれぞれ $419.0 \pm 4.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $5.070 \pm 0.058 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ となりました。TTF と TTF⁺-CA⁻ には何も熱異常は見られませんでした。

298.15 K における溶解熱測定結果を Fig. 2 に示します。TTF⁺-CA⁻ と TTF⁰-CA⁰ のエンタルピー差、 $H_T^0(\text{TTF}^+-\text{CA}^-) - H_T^0(\text{TTF}^0-\text{CA}^0)$ は $5.8 \pm 8.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ となり、TTF⁰-CA⁰ の方がエンタルピー的に安定であることがわかりました。また今回の熱容量測定結果および千原らの CA の熱容量測定結果

Table 1 Thermodynamic functions for the reactions leading to TTF-CA crystal polymorphs at 298.15 K.

	$\Delta_r H^\circ$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta_r S^\circ$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta_r G^\circ$ kJ·mol ⁻¹
TTF(cr) + CA(cr) → TTF ⁺ -CA ⁻ (cr)	-11.5 ± 5.1	-50.7	3.6 ± 5.1
TTF(cr) + CA(cr) → TTF ⁰ -CA ⁰ (cr)	-17.3 ± 8.3	-29.7	-8.4 ± 8.3

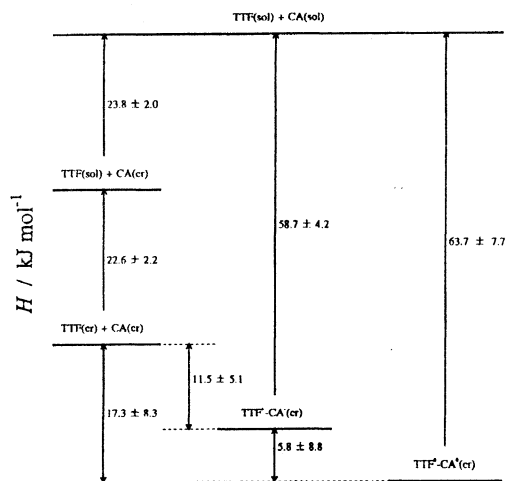


Fig. 2 Enthalpy relationship between TTF-CA crystal polymorphs at 298.15 K determined by solution calorimetry.

(H. Chihara and K. Masukane, *J. Chem. Phys.* **59**, 5397 (1973)) から, TTF⁺-CA⁻ と TTF⁰-CA⁰ の 298.15 K におけるエントロピー差, $S_T^\circ(\text{TTF}^+-\text{CA}^-) - S_T^\circ(\text{TTF}^0-\text{CA}^0)$ は $-21.0 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ となるので, TTF⁺-CA⁻ と TTF⁰-CA⁰ の自由エネルギー差, $G_T^\circ(\text{TTF}^+-\text{CA}^-) - G_T^\circ(\text{TTF}^0-\text{CA}^0)$ は $12.1 \pm 8.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ となりました. 従って TTF⁰-CA⁰ の方が熱力学的に安定であることが結論されました. さらに同様の解析を TTF(cr) + CA(cr) → TTF⁺-CA⁻(cr) と TTF(cr) + CA(cr) → TTF⁰-CA⁰(cr) の化学反応に適用して 298.15 K におけるこれらの反応の熱力学量を求めたところ, Table 1 のような結果が得られました. TTF⁰-CA⁰ の方が生成しやすいことがわかります.

今回の溶解熱測定から得られた TTF-CA 結晶多形の熱力学的安定性の結果はこれまでに報告した同結晶多形の熱的挙動と一見矛盾しているように思われます. これには二通りの解釈が考えられます. 一つは溶液法で得られた N-I 転移を示す TTF⁰-CA⁰ 結晶

が微結晶で, それ自身の表面効果およびそのまわりに多量に存在する N-I 転移を示さない TTF⁺-CA⁻ 結晶との間の界面効果により不安定化して, より安定な TTF⁺-CA⁻ 結晶に安定化したという見方, もう一つは溶液法と共昇華法で得られた TTF⁰-CA⁰ 結晶が本質的に違うものであるという見方です. 今のところどちらが正しいのか結論できていません. 結晶多形のより詳しい結晶構造解析が必要です.

今回の研究は単に TTF-CA 結晶多形の熱力学的安定性を決定したということだけでなく, TTF-CA 錯体の電荷移動機構を研究する上で指標となり得る熱力学諸量が得られたということで, 非常に意味のある研究であると思います. 現在これらの熱力学量から TTF-CA 錯体の電荷移動機構について考察中です.

(小川敦巳, 宮崎裕司)

参考文献

小川敦巳, 宮崎裕司, 徂俵道夫, 第33回熱測定討論会(岡山), 3B0940 (1997)