

電荷移動錯体TTF-クロラニルの中性-イオン性相転移 (第2報) —共昇華法で得た単結晶試料の熱容量測定—

有機電荷移動錯体を分類すると大きく分けて2種類存在します。一方は比較的電荷移動度の小さい中性的なものであり、他方は電荷移動度の大きいイオンのようなものです。電子供与体と受容体が交互に積層した多くの交互積層型錯体の中で、中性とイオン性の境界付近に位置する一群の中性錯体は、圧力印加によってイオン性に不連続的に転移することが報告されています。電子の供与体であるテトラチアフルバレン (TTF) と電子の受容体であるパラクロラニル (CA) から成るTTF-CA錯体 (図1) は

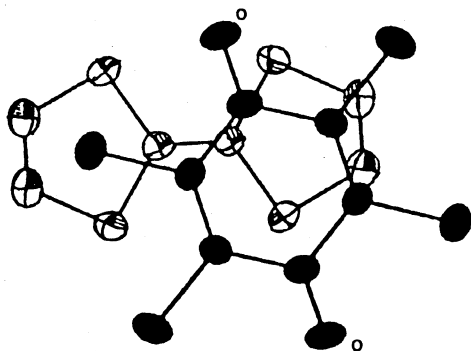
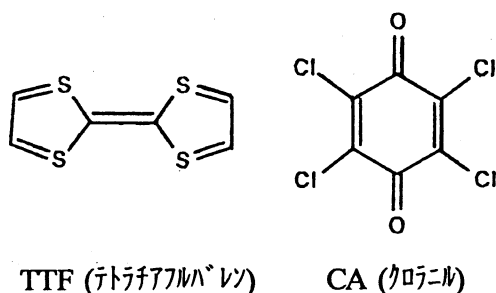


Fig.1 Projection of the CA moiety onto the plane of the TTF moiety in TTF-CA, after J. J. Mayerle *et al.*, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 35, 2988 (1979).

温度変化のみによって約84 Kで同様の現象を示す珍しい錯体であり、最初の報告 (J. B. Torrance *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 46, 253 (1981)) 以来、多彩な研究が展開されています。

私も溶液法で調製した錯体試料の熱容量を測定し、83.5 Kにピークを有する中性-イオン性相転移現象 (NI 転移) を観測しました。ところが転移エントロピーは $(0.39 \pm 0.01) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ と極めて小さいばかりか、錯体合成上の微妙な条件の違いによって相転移挙動が敏感に影響を受けることが分かりました。極端な場合にはNI 転移を示さない結晶多形が得られました。すなわちNI 転移を起こす結晶の高温相 (N相) と低温相 (I_1 相) およびNI 転移を起こさない結晶の相 (I_2 相) の少なくとも3相が存在することを突き止めました。熱容量測定した試料は、どうやらN相と I_2 相の混合物だったようです。さらに明らかになったことは、TTF-CA錯体のNI 転移は、熱力学的には準安定状態で起こっているということです。このあたりの事情は本レポートNo.13の「研究紹介6」で報告しました。今回はその続報として、共昇華法で作製した単結晶の熱容量測定によるより正確な熱力学量の決定について紹介します。

特級試薬のTTFとCAをそれぞれ単独に昇華精製したあと、共昇華装置で電荷移動錯体を作りました。昇華装置のデザインや各部の温度設定について、東京工業大学の腰原伸也先生から有益なご助言を頂いていたので、比較的短期間で稼働状態にこぎ着けることが出来ました。それでもキラキラと黒光りする単結晶が幾つも現れたときには、思わず「やった!」と叫び声をあげたものです。

このようにして調製した単結晶をより集め、断熱型マイクロ熱量計で8 Kから300 Kの温度範囲の熱容量を測定しました。用いた試料の質量は約0.70グラムです。測定結果を示したのが図2ですが、82.6 Kに大きな1次相転移を観測し

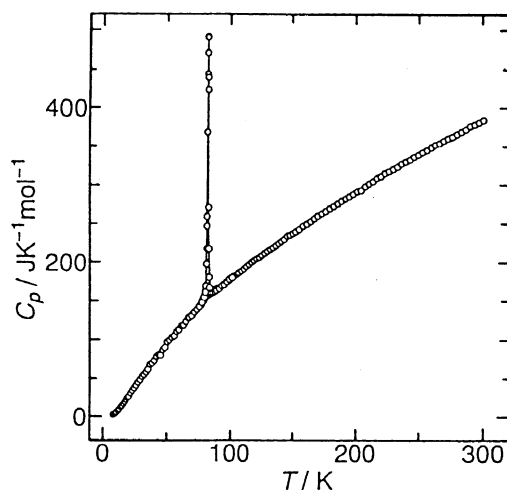


Fig.2 Molar heat capacity of the charge-transfer complex, TTF-CA, prepared by co-sublimation method.

ました。ピークの大きさ（転移のエントロピー）は、以前に溶液法で得た試料の約12倍にもなりました。これほど綺麗に見える単結晶ですが念には念をと思い、高分子学科の小林雅通先生のところで室温での顕微赤外スペクトルを取らせて頂きました。その結果図3に示したように、明らかにスペクトルの異なる結晶多形が2種類混在していることが判明しました。aについては、 1650 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ 伸縮モードが観測されていますが、bにおいてはより低波数側にシフトしています。このことからaはN相に、bは I_2 相に対応する結晶多形だと推測されます。

無作為に抽出した80個の結晶粒子の赤外スペクトルから推定すると、試料として集めた単結晶の84%がN相、16%が I_2 相となりました。純度を補正し、N相が100%と仮定した場合の転移のエントロピーとエントロピーを見積もると、それぞれ $(450 \pm 10) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ および $(5.5 \pm 0.2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ となりました。

N I 転移を境にして低温側と高温側の構造上の大きな違いは、TTF分子とCA分子の間の距離です。これは電荷移動の度合いが異なることに起因しています。室温での結晶構造解析では、TTFとCAいずれの分子にも配向に関する無秩序さは観測されていませんので、転移のエントロピーとエントロピーは結晶の弾性振動

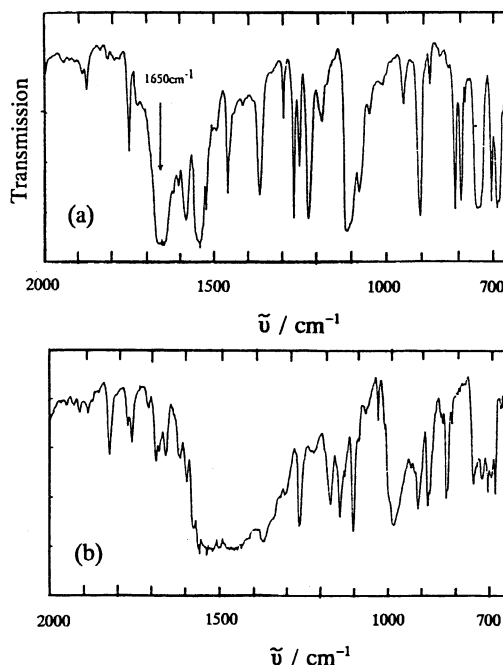


Fig.3 Infrared absorption spectra recorded at room temperature for two crystalline polymorphs of TTF-CA : (a) the neutral modification (N phase) and (b) the ionic modification (I_2 phase).

の変化に起因していると結論できます。格子エネルギーの評価と格子力学的な計算ができれば、さらに定量的な議論ができそうです。私たちは目下、TTF、CAおよびTTF-CA錯体の溶解熱測定を組み合わせることにより、電荷移動による安定化エネルギーを決定することを目標に研究を進めています。

共昇華法に関して有益なご助言を頂いた腰原伸也先生に深く感謝いたします。

(川村朋子, 徂徠道夫)

参考文献

川村朋子, 徂徠道夫, 第28回熱測定討論会（東京）, 1210B（1992）.

川村朋子, 宮崎裕司, 田代孝二, 小林雅通, 徂徠道夫, 第30回記念熱測定討論会（豊中）, P 23（1994）.