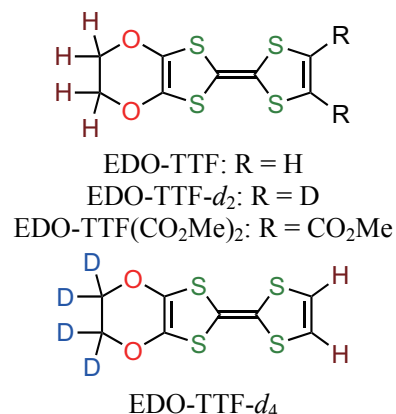
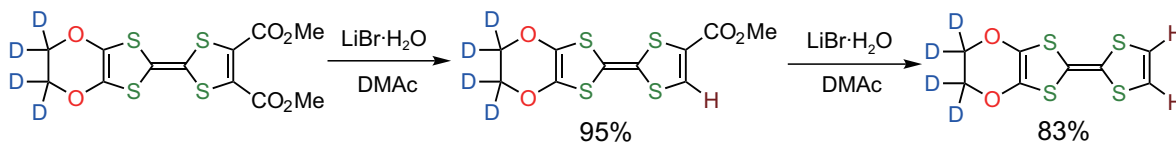


EDO-TTF- d_4 の合成とその陽イオンラジカル塩の相転移挙動(^a 京都大学大学院 理学研究科 ^b 京都大学 低温物質科学研究センター)竹下拓磨 ^{a,b}, 中野義明 ^b, 矢持秀起 ^b

【序】 (EDO-TTF)₂PF₆は279 Kでパイエルズ転移、陰イオンの秩序 - 無秩序転移、電荷秩序化転移の3種の機構が協同した特異な金属 - 絶縁体(MI)転移を起こす。この転移においては際立った分子変形が見られ、電子と分子振動の相互作用(振電相互作用)が働いている。さらにこの多重不安定系では、超高速・高効率の光誘起相転移も観測されており、その温度変化や光照射による相転移機構に大きな興味を持たれる[1]。我々は、上記の特異な相転移機構を解明するために、EDO-TTFに対する重水素置換がその塩の構造や物性に及ぼす影響を検討してきた。EDO-TTF- d_2 では、重水素が共役系に直接導入されているために、C-Hの伸縮振動や変角振動だけでなく、C=C伸縮振動にも同位体シフトが観測された[2]。また、そのPF₆塩は(EDO-TTF)₂PF₆と同形構造を持ちながら、転移温度(T_{MI})は約3 K上昇していた[3]。今回は、エチレンジオキシ基の水素を重水素置換したEDO-TTF- d_4 および、その陽イオンラジカル塩について報告する。



【合成】 EDO-TTF- d_4 は、1,4-ジオキササン- d_8 (重水素化率 99%)を出発原料として、軽水素体の合成法を改良して合成した。軽水素体の合成では、EDO-TTF(CO₂Me)₂の脱炭酸反応においてヘキサメチルホスホリクトリアミド中で減圧下加熱することにより、2つのカルボメトキシ基を1段階の反応で脱離させてEDO-TTFを得ていた(収率 ~50%)。今回の d_4 体では、溶媒にジメチルアセトアミド(DMAc)を用い、1つずつ段階的に脱離させることにより、より高収率(~78%)で目的物を得ることに成功した(図1)。NMR、元素分析、及び、質量分析からEDO-TTF- d_4 の重水素化率は約99%であると決定した。(EDO-TTF- d_4)₂PF₆は、(Bu₄N)PF₆を支持電解質とし、エタノール中で定電流電解法により作製した。陽イオンラジカル塩の重水素化率は、質量分析より約99%と決定した。X線構造解析により、得られた錯体は2:1の組成を持ち、(EDO-TTF)₂PF₆と同形構造を持つことを確認した。

図1: EDO-TTF- d_4 の合成経路。

【中性分子の赤外スペクトル】 EDO-TTF (軽水素体、 d_2 体、 d_4 体)の中性分子の赤外スペクトルを図2にまとめ、 d_2 体、 d_4 体への同位体置換により顕著なシフトを示した振動モードをそれぞれ青色、赤色で示した。上述の通り、 d_2 体ではC-H伸縮振動や変角振動だけではなく、C=C伸縮振動(ν_5, ν_6)にも同位体シフトが観測された。 d_4 体では主にエチレンジオキシ基のCH₂変角振動やC-O、C-C伸縮振動に同位体シフトを観測した。また、電子系の骨格振動を含む

O-C-S、C-S伸縮振動($\nu_{35\sim 38}$)にも大きな同位体シフトが見られた。

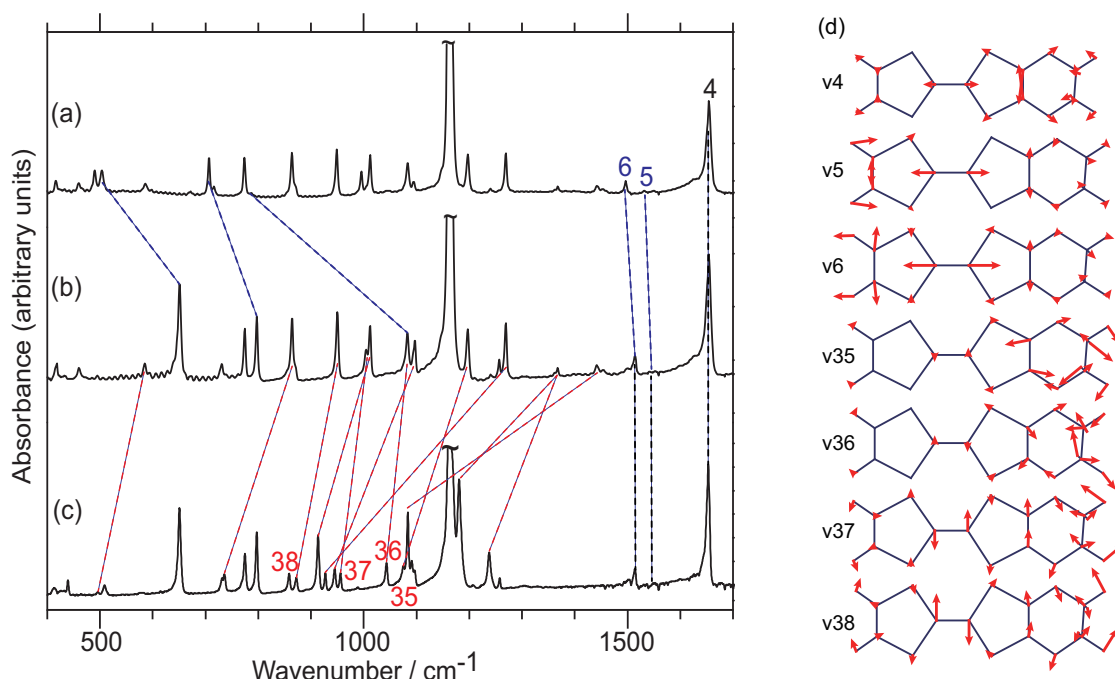


図2：中性分子(a) EDO-TTF- d_2 、(b) EDO-TTF、(c) EDO-TTF- d_4 の赤外スペクトル(KBr法)。各スペクトルに添えた数字は振動モード ν_i の番号*i*を示す。(d) 軽水素体での各振動モードにおける原子変位(B3LYP/6-31(d,p))。

【磁化率】 SQUIDによる磁化率測定の結果、軽水素体と同様に、(EDO-TTF- d_4) $_2$ PF $_6$ の300 Kでの常磁性磁化率は $2.75 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ で、Pauli常磁性に矛盾しない温度変化を示したが、室温直下で常磁性は完全に消失した。また、この相転移はヒステリシス幅(ΔT_{MI})をもつ1次相転移であった。降温、昇温の測定サイクルを繰り返すと転移温度が変化した、その値は約3サイクルで収束し、一定値を示した。ここで、降温(昇温)測定時に、磁化率が高温相の半分になる温度を $T_{MI\downarrow}$ ($T_{MI\uparrow}$)とし、 $T_{MI} = (T_{MI\uparrow} + T_{MI\downarrow})/2$ 、ヒステリシス幅 $\Delta T_{MI} = T_{MI\uparrow} - T_{MI\downarrow}$ と定義した。収束した T_{MI} 、 ΔT_{MI} を比較すると、 d_4 体の T_{MI} は、軽水素体より約1 K低いことが分かった(表1)。

表 1 (EDO-TTF- d_i) $_2$ PF $_6$ の T_{MI} と ΔT_{MI} ^a

<i>i</i>	T_{MI}	ΔT_{MI}
0	279.0	1.0
2	282.0	0.0
4	278.1	1.1

^a 数サイクルの温度変化後に一定値に達した時の値

【考察とまとめ】 エチレンジオキシ基へ重水素を導入した d_4 体でも、電子系の骨格振動を含むモードに同位体シフトが見られた。また、 d_4 体の相転移温度は軽水素体より約1 K低下した。今回は分子内振動について検討したが、軽水素体、 d_2 体、 d_4 体の相転移温度の変化の原因としては、他にも分子間振動や構造的要因による金属状態の安定性の変化などが関わっていると考えられる。今後の計画として、まずX線構造解析により、結晶構造と相転移温度との相関を調べる。当日は、他の陰イオンとの塩の作製、及び、それらの構造と相転移挙動についても総合的に議論する予定である。

【参考文献】

- [1] H. Yamochi *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 10, 024305 (2009)
- [2] Y. Nakano *et al.*, *Solid State Science*, 10, 1780 (2008)
- [3] Y. Nakano *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 148, 012007 (2009)