

EDO-TTF- d_2 の陽イオンラジカル塩における同位体効果

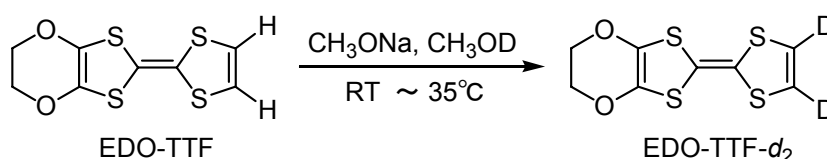
(京大低物セ¹, 科技機構 ERATO², 京大院理³) ○中野 義明¹, 川嶋 智仁³, Karlis Balodis³, 矢持 秀起^{1,2}, 斎藤 軍治^{1,3}

【序】(EDO-TTF)₂X (X = PF₆, AsF₆, SbF₆)は、特異な金属-絶縁体転移を示す。金属相では全てのドナー分子は平面的で、ほぼ均一な積層カラムを形成している。絶縁相では平面的な分子(F)と湾曲した分子(B)が半数ずつ存在し、それらが[B, F, F, B]という4量体を形成し、これに対応して、各分子上の電荷は[0, +1, +1, 0]という電荷分離状態となっている。また、金属相で見られる陰イオンの回転ディスオーダーが、絶縁相では部分的に抑制されている。すなわち、この転移ではパイエルス転移、電荷秩序化転移、アニオン秩序化転移が同時に起きている[1]。さらに、(EDO-TTF)₂PF₆では超高速・高効率の光誘起相転移が報告されており、この転移に対する強い電子-格子(振電)相互作用の影響が指摘されている[2]。

以前我々は(EDO-TTF)₂PF₆の転移機構の解明、転移温度の制御を目的として、PF₆ < AsF₆ < SbF₆のようにアニオンサイズが大きくなるほど転移温度が低下することを報告した[3]。また、一軸ひずみ下での電気伝導度測定から、ドナー層とアニオン層の層間方向に一軸ひずみを印加した場合には転移温度が著しく上昇するのに対し、ドナー層内方向に一軸ひずみを印加した場合には余り影響を受けないことを見出ししている[4]。以上の研究は主としてアニオンのサイズ効果、ドナーとアニオンの静電的な相互作用を検討するものであったが、本研究ではドナー分子を重水素化することによりドナー層自体に摂動を与え、分子振動と転移との関係を明らかにすることを試みた。今回は、ビニル位の水素を重水素置換した EDO-TTF- d_2 の陽イオンラジカル塩について報告する。

【実験】EDO-TTF- d_2 はEDO-TTFを出発物質として、塩基存在下、重メタノール中でH-D交換反応を行うことにより合成した(Scheme 1)。重水素化率は質量分析により決定し、得られたEDO-TTF- d_2 の重水素化率は99%であることが分かった。陽イオンラジカル塩(EDO-TTF- d_2)₂Xは、対応するテトラブチルアンモニウム塩(TBA)X (X = PF₆, AsF₆)の存在下、エタノール中または重エタノール中で定電流電解を行うことにより作製した。陽イオンラジカル塩をエタノール中で作製した場合には、電解中にH-D交換反応が起こるため、電解期間が長期化するほど重水素化率が低下することが分かった。例えば、重水素化率は電解4日で97%、10日で91%に低下した。一方、重エタノール中で1~2週間電解を行った場合には、98~99%以上の重水素化率の陽イオンラジカル塩を得ることに成功した。各種測定には、重エタノール中で作製した塩を用いた。IP回折計によるX線結晶構造解析、

Scheme 1.
SQUIDによる磁化率測定を行い軽水素体と重水素体の比較を行った。



【結果と考察】室温でX線結晶構造解析を行ったところ、(EDO-TTF- d_2)₂AsF₆はTable 1に示すよ

うに、(EDO-TTF)₂AsF₆ とほぼ同じ格子定数を有することが分かった。また、エチレンジオキシ基の炭素原子と AsF₆ アニオンのフッ素原子は軽水素体の場合と同様にディスオーダーしていた。解析途中であるが、AsF₆ アニオンのディスオーダー様式については、完全に等方的回転をしているとするよりも、ドナー分子のビニル位の水素原子方向を軸とした束縛回転をしているというモデルの方が、実態をよく反映しているという結果が得られている (Figure 1)。

重水素化率 99%の(EDO-TTF-d₂)₂AsF₆ を用いて、SQUID により磁化率測定を行ったところ、(EDO-TTF)₂AsF₆ よりも 3 K 高い転移温度を示した (Figure 2)。重水素体と軽水素体で室温での構造がほぼ同じにもかかわらず、3 K の転移温度の上昇が観測されたことは興味深い。これは重水素化による分子振動の変化に起因すると考えられるが、重水素化による化学圧の効果も考慮する必要がある。低温での構造解析を行い、ドナー分子とアニオンの分子間距離等について考察を行う予定である。

Table 1. Crystallographic Data

	(EDO-TTF-d ₂) ₂ AsF ₆	(EDO-TTF) ₂ AsF ₆
Temperature (K)	RT	300
Crystal system	triclinic	triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
<i>a</i> (Å)	7.222(0.6)	7.224(1.5)
<i>b</i> (Å)	7.352(0.5)	7.354(0.8)
<i>c</i> (Å)	12.082(1.1)	12.093(2.4)
<i>α</i> (°)	93.367(5)	93.352(12)
<i>β</i> (°)	74.811(5)	74.822(9)
<i>γ</i> (°)	97.091(5)	97.081(12)
<i>V</i> (Å ³)	614.13(9)	615.07(18)
<i>Z</i>	1	1

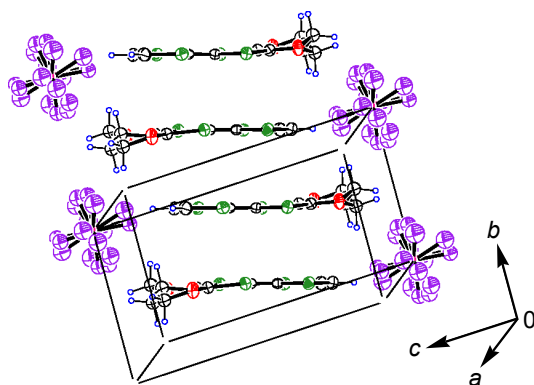


Figure 1. Molecular arrangement of (EDO-TTF-d₂)₂AsF₆.

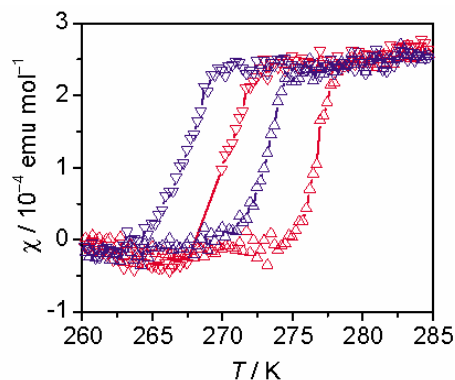


Figure 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility of (EDO-TTF-d₂)₂AsF₆ (red) and (EDO-TTF)₂AsF₆ (blue).

【参考文献】

- [1] A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 2600.
- [2] M. Chollet, L. Guerin, N. Uchida, S. Fukaya *et al.*, *Science*, **2005**, 307, 86.
- [3] 添田, 矢持, 斎藤, 松本, 萩原, 分子構造総合討論会 2004, 4P003.
- [4] M. Sakata, M. Maesato, A. Ota, H. Yamochi, G. Saito, *Synth. Met.*, **2005**, 153, 393.