

3C02

フッ素化されたアンモニウムを有する DMIT 金属錯体塩の電気伝導性

(理化学研究所¹, JST-PRESTO²) ○野村 光城¹, 田嶋 陽子¹, 崔 亨波¹,
大島 勇吾¹, 山本 浩史^{1,2}, 加藤 礼三¹

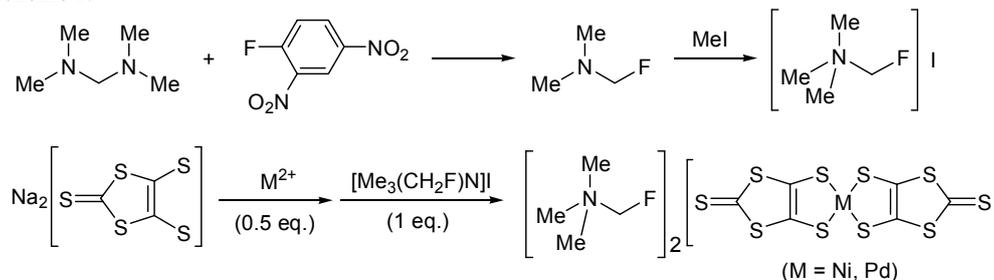
【序論】DMIT 金属錯体は分子性導体のアクセプター (アニオン) であり, これに種々のカウンターカチオンを組み合わせることにより, 多くの伝導体塩の合成開発がおこなわれてきた。また, DMIT 系の分子性導体群はおよそ 15 種類の超伝導体を含んでおり, それらは数少ないアクセプター性超伝導体である。しかし, すでに 100 種類を越えている TTF 系 (ドナー性) 超伝導体に比べると, まだその種類は非常に少ない。その理由の 1 つは, DMIT 伝導体塩の化学的な修飾手段が乏しい点にあると考えられる。DMIT 骨格は炭素と硫黄のみで構成されていることから, TTF よりも (置換基導入などの) 化学的に修飾可能な手段が少ない。一方, 超伝導 DMIT 錯体塩のカウンターカチオンには, (Me₄E⁺, EtMe₃E⁺, Et₂Me₂E⁺ (E = N, P, As, Sb) などの) サイズの小さい四級オニウムカチオンを要する傾向があるが, DMIT 骨格に比べると化学的に修飾可能な手段が多いと言える。

そこで本研究では, 四級カチオンへのフッ素原子の導入に注目した。フッ素原子はファンデルワールス半径(1.35 Å)が, 水素原子(1.20 Å)のそれと類似しており, C-F 結合距離(1.3-1.4 Å)においても C-H 結合(1.0-1.1 Å)のそれに比べ僅かに長い程度である。すなわち, サイズの小さいフッ素原子を水素と置き換えても, カチオンのサイズは大きく変化しないものと見なせる。本発表では, フッ素化された四級アンモニウムを有する DMIT 金属錯体塩の合成とその電気伝導性について報告する。

【実験】(1) フッ素化されたアンモニウム塩, 2:1 DMIT 錯体塩の合成 (Scheme 1)

N,N,N',N'-テトラメチルジアミノメタンと 2,4-ジニトロ-フルオロベンゼンとの反応により, フルオロメチル-ジメチルアミンを得た。次いで, ヨウ化メチルと反応させることで, 1つのフッ素原子を含む四級アンモニウム塩を得た。これを DMIT 錯体塩のカウンターカチオンとし, 2:1 塩[Me₃(CH₂F)N]₂[M(dmit)₂] (M = Ni, Pd)を合成した。

Scheme 1.



(2) 2:1 塩[Me₃(CH₂F)N]₂[M(dmit)₂] (M = Ni, Pd)の酸化と結晶作成

ニッケル錯体の 2:1 塩をヨウ素で酸化し 1:1 塩[Me₃(CH₂F)N][Ni(dmit)₂]とした後, こ

れをアセトニトリル中で電解酸化することで結晶を作成した。一方、パラジウム錯体の 2:1 塩をアセトン/酢酸の混合溶媒中で空気酸化することで酸化体の結晶を作成した。酸化体の結晶構造は、X 線構造解析によって調べた。

(3) 電気伝導度測定

得られた酸化体の結晶の電気伝導度を直流 4 端子法によって測定した。電気伝導度の温度依存性、圧力依存性について調べた。

【結果と考察】 ニッケル錯体の酸化体は、アセトニトリルが溶媒和した 1:3 塩 $[\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_3(\text{MeCN})_2$ (**1**) として得られ、パラジウム錯体の酸化体は溶媒を含まない 1:2 塩 $[\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{N}][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (**2**) となった。**1** は結晶学的に独立な 2 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオンを持ち、両者は弱く二量化している ($\text{Ni-Ni} = 3.748 \text{ \AA}$)。単位格子内の 2 つの $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$ アニオン層は結晶学的に等価で平行に位置している。**2** (Monoclinic, Space group $C2/c$, $a = 14.592(8)$, $b = 6.323(4)$, $c = 35.581(20) \text{ \AA}$, $\beta = 90.077(7)^\circ$) は、 $\beta\text{-}(\text{Me}_4\text{N})[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 塩と同形である。これは、サイズの小さいフッ素原子を水素と置換しても、結晶構造が大きく変化しないことを示唆している。**2** の $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ アニオンは強く二量化しており、Pd-Pd 間の結合距離は 3.148 \AA であった。カチオンは C_2 対称軸上にあり、対称性が起因したディスオーダーを起こしている。 $[\text{Pd}(\text{dmit})_2]$ アニオン伝導層はすべて結晶学的に等価であるが、積層方向が異なる立体交差カラム構造を有する (図 1)。

1 の室温・常圧下での伝導度は $0.76 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であった。**2** は室温・常圧下において比較的高い伝導度 ($78 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) を示し、約 100 K で金属-絶縁体転移を示す (図 2)。通常の $\text{Pd}(\text{dmit})_2$ 系超伝導体が常圧でモット絶縁体であるのに対し、常圧において金属的な振る舞いを見せるのは珍しい。**2** は静水圧を加えることで絶縁化が抑制され、 4.2 kbar , 7.4 K で超伝導転移を示した。この結果より、四級カウンターカチオンへのフッ素原子の導入は、新しい DMIT 系超伝導体の合成開発に有用であると言える。

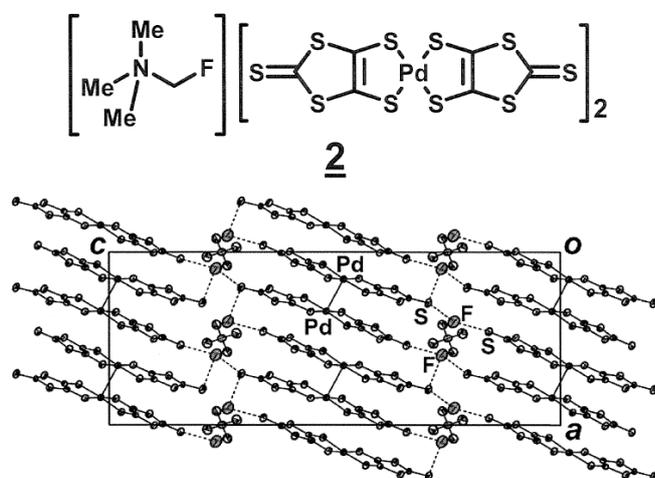


図 1. $[\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{N}][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (**2**) の結晶構造

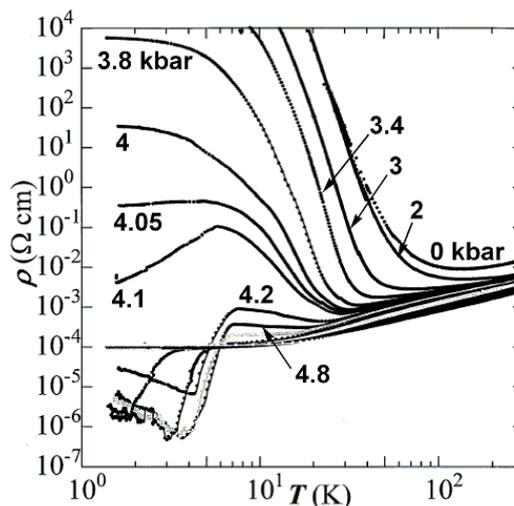


図 2. $\beta\text{-}[\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{F})\text{N}][\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (**2**) の電気抵抗率の圧力依存性