

## N-アルキル化 DABCO を対成分とする TCNQ 部分電荷移動塩の構造と物性

(京大院理<sup>1</sup>・京大理<sup>2</sup>・京大環安保<sup>3</sup>) ○中井 暁量<sup>1</sup>・立木 実<sup>2</sup>・石川 学<sup>1,3</sup>・中野 義明<sup>1,3</sup>・大塚 晃弘<sup>1,3</sup>

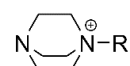
Structures and physical properties of partial charge transfer salts of TCNQ with *N*-alkylated DABCO as a counter cation (<sup>1</sup>*Graduate School of Science, Kyoto University*, <sup>2</sup>*Faculty of Science, Kyoto University*, <sup>3</sup>*Agency of Health, Safety and Environment, Kyoto University*)

○Akikazu Nakai,<sup>1</sup> Minoru Tsuiki,<sup>2</sup> Manabu Ishikawa,<sup>1,3</sup> Yoshiaki Nakano,<sup>1,3</sup> Akihiro Otsuka<sup>1,3</sup>

Organic conductors can exhibit a variety of physical properties depending on the molecular arrangement, and the low thermal conductivity makes them promising for thermoelectric application. In fact, (HexDABCO)(TCNQ)<sub>2</sub> exhibits low thermal conductivity of *ca.* 0.4 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, suggesting that weak interactions between hexyl groups are associated with low thermal conductivity [1].

In this study, (RDABCO)(TCNQ)<sub>2</sub> (R = Bu (1), Pen, Hep, Oct) was prepared by mixing TCNQ with (RDABCO)I. The crystal and band structures, and electrical and magnetic properties were investigated. In these salts, TCNQ formed various 1D columns depending on the alkyl chain length. In (HexDABCO)(TCNQ)<sub>2</sub>, TCNQ were tetramerized stacked, whereas in complex 1, TCNQ with -0.73 and -0.39 charges formed dimers, which were weakly dimerized stacked. 1 was semiconducting ( $\sigma_{RT} = 8.0 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $E_a = 0.15 \text{ eV}$ ). The magnetic susceptibility ( $\chi_{RT} = 5.4 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ ) showed a broad maximum with cooling, followed by an increase due to Curie impurities, in which  $|J|/k_B = 162 \text{ K}$  and  $\alpha = 0.0078$  were estimated by alternating Heisenberg chain model. Structural and physical properties of the other salts will be reported.

**Keywords :** Organic Conductor; Tetracyanoquinodimethane; *N*-Alkylated DABCO Cation



RDABCO

(R = Bu, Pen, Hex, Hep, Oct)

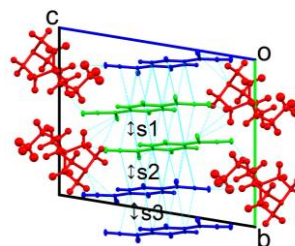


図 1 (BuDABCO)(TCNQ)<sub>2</sub> の *a* 軸投影図 (s1, s2, s3 = 15.8, 21.1, 18.3 × 10<sup>-3</sup>)

有機導電体は分子配列の違いにより、様々な物性を発現させることができ、潜在的に熱伝導率が低いことから熱電材料としての応用が期待できる。実際、ヘキシル基を導入した(HexDABCO)(TCNQ)<sub>2</sub>は、0.4 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>程度の低い熱伝導率を示し、ヘキシル基間の弱い相互作用が低い熱伝導率と関連していると考えられる[1]。

本研究では、TCNQ と(RDABCO)I を混合することで(RDABCO)(TCNQ)<sub>2</sub> (R = Bu (1), Pen, Hep, Oct) を作製し、その結晶構造、バンド構造、導電性、磁性について検討した。錯体中の TCNQ はアルキル鎖長により異なる 1 次元積層カラムを形成した。(HexDABCO)(TCNQ)<sub>2</sub> では 4 量化した積層カラムであったが、例えば錯体 1 では、-0.73 価と-0.39 価の TCNQ が 2 量体を形成し、その 2 量体が弱く 2 量化した積層カラムとなっていた。1 の導電性は半導体的 ( $\sigma_{RT} = 8.0 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ ,  $E_a = 0.15 \text{ eV}$ ) であった。また、磁化率 ( $\chi_{RT} = 5.4 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ ) は冷却に伴いブロードな極大を示した後、Curie 不純物による増大が観測された。Alternating Heisenberg chain モデルにより解析したところ、 $|J|/k_B = 162 \text{ K}$ 、 $\alpha = 0.0078$  と見積もられた。当日は他の塩の構造・物性についても報告する予定である。

[1] 中井, 小川, 石川, 大塚, 矢持, 吉野, 中野, 第 32 回基礎有機化学討論会, 1P117.