

N-ペンチルキノリニウムを対成分とする TCNQ 系ラジカルアニオン塩の構造と物性

(京大院理¹・京大環安保²) ○澤田 卓寛¹・石川 学¹・大塚 晃弘^{1,2}・中野 義明^{1,2}
 Crystal structures and physical properties of TCNQ-based radical anion salts with *N*-pentylquinolinium (¹*Graduate School of Science, Kyoto University*, ²*Agency for Health, Safety and Environment, Kyoto University*) ○Takuhiro Sawada,¹ Manabu Ishikawa,¹ Akihiro Otsuka,^{1,2} Yoshiaki Nakano^{1,2}

Molecular conductors demonstrate diverse physical properties by precisely controlling molecular arrangements. In a previous study, we reported that (C_nDABCO)(TCNQ)₂ exhibited high electrical conductivity, low thermal conductivity, and an order-disorder transition, attributed to weak intermolecular interactions involving the alkyl chains and DABCO moieties. Herein, we investigated TCNQ radical anion salts with *N*-pentylquinolinium (C₅Qno): (C₅Qno)(TCNQ) (**1**), (C₅Qno)(F₄TCNQ) (**2**), and (C₅Qno)(TCNQ)₂ (**3**). Salt **1** revealed alternately stacked TCNQ and C₅Qno dimers, where the C₅Qno disorder observed at 300 K was ordered at 100 K. In salt **2**, one-dimensional stacking columns of F₄TCNQ and C₅Qno aligned in parallel were formed. Salt **3** exhibited high room-temperature conductivity (19.5 S cm⁻¹) and metallic behavior down to 230 K, followed by semiconducting behavior (*E*_a = 42 meV). This high conductivity is supported by the absorption band at ~3400 cm⁻¹, attributed to the charge transfer between TCNQ^{•-} and TCNQ⁰ and the TCNQ molecular charge of approximately -0.6, determined from IR and Raman spectroscopic analyses.

Keywords : Molecular Conductors; TCNQ derivatives; *N*-pentylquinolinium

分子性導体は、分子間相互作用、分子配列の制御により様々な物性を発現することが可能である。以前、(C_nDABCO)(TCNQ)₂ における高い導電性、低い熱伝導率、秩序—無秩序転移について報告しており、アルキル鎖や DABCO 部位の弱い分子間力が関係していると考えられる¹⁾。今回は、*N*-ペンチルキノリニウム(C₅Qno)を対成分とした TCNQ 系ラジカルアニオン塩 ((C₅Qno)(TCNQ) (**1**), (C₅Qno)(F₄TCNQ) (**2**), (C₅Qno)(TCNQ)₂ (**3**)) について検討した。錯体 **1** は、TCNQ と C₅Qno のそれぞれの 2 量体が交互に積層しており、300 K で観測されていた C₅Qno のディスオーダーが 100 K では秩序化していた。錯体 **2** では、F₄TCNQ が 2 量化した 1 次元積層カラムを形成し、C₅Qno は F₄TCNQ のカラムと平行に 1 次元積層カラムを形成していた。錯体 **3** は、今のところ結晶構造は不明だが、高い室温導電率(19.5 S cm⁻¹)を示し、230 K まで金属的挙動を示した後、半導体的挙動(*E*_a = 42 meV)を示した。この高い導電性は、約 3400 cm⁻¹ に TCNQ^{•-} と TCNQ⁰ の間の電荷移動吸収帯 (Fig. 1) が観測されたことや IR、Raman スペクトルから TCNQ がおよそ -0.6 価付近にあることから支持される。

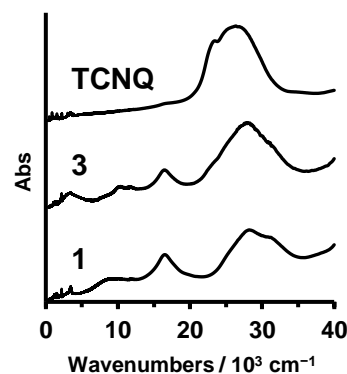
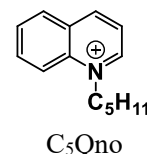


Fig. 1 TCNQ およびその錯体の UV-Vis-IR スペクトル

1) Y. Nakano, M. Ishikawa, R. Ogawa, A. Nakai, *et al.*, ICPAC KK 2022, IGS 65 (2022).