N-アルキル DABCO を対カチオンとする F_2TCNQ ラジカルアニオン塩の結晶構造と物性

（京大院理 [1]・京大環安保 [2]）○増田 怜旺 [1]・石川 学 [1,2]・大塚 晃弘 [1,2]・中野 義明 [1,2]

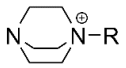
Crystal structures and physical properties of F_2TCNQ radical anion salts with *N*-alkyl DABCO as a counter cation

([1]*Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.*, [2]*AHSE, Kyoto Univ.*) ○Reo Masuda,[1] Manabu Ishikawa,[1,2] Akihiro Otsuka,[1,2] Yoshiaki Nakano[1,2]

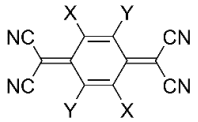
TCNQ is a conductive component molecule that exhibits supramolecular interactions such as hydrogen bonding and π/π interactions. On the other hand, F_2TCNQ is expected to exhibit intermolecular interactions different from those of TCNQ due to its fluorine. In fact, F_2TCNQ salts with MeDABCO cation are insulators with a crystal structure different from those of TCNQ salts [1]. In this study, we investigated the effect of alkyl groups in the salts of monoalkylated DABCO cations and F_2TCNQ.

(EtDABCO)I and F_2TCNQ were mixed in hot THF, followed by slow cooling to afford $(EtDABCO)_2(F_2TCNQ)_3$ (**1**). At 300 K, **1** belonged to *C*2/*c*, and one EtDABCO and two F_2TCNQ (A, B) were crystallographically independent (Fig. 1). EtDABCO was disordered, and F_2TCNQ formed two-dimensional sheets, in which molecule A formed the dimer and B was stacked in a *ca*. 90° twist between the dimers. Based on bond length, the charges of F_2TCNQ were estimated to be −1.22 (A) and −0.18 (B), indicating a charge order. In addition to **1**, the crystal structures and physical properties of F_2TCNQ salts with *N*-alkylDABCO cations will be reported.

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

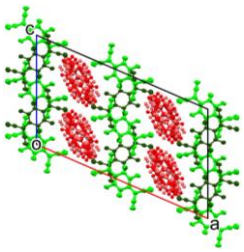


MeDABCO: R = Me
EtDABCO: R = Et



TCNQ: X = Y = H
F_2TCNQ: X = F, Y = H

(a)



(b)

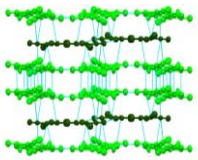


Fig. 1 (a) Crystal structure of **1** at 300 K. (b) 2D sheet of F_2TCNQ A (light) and B (dark).

TCNQ は水素結合、π/π 相互作用等の超分子相互作用を示す導電性成分である。一方で F_2TCNQ は、フッ素の導入により TCNQ とは異なる分子間相互作用を示すことが期待される。実際、MeDABCO を対成分とする F_2TCNQ 塩では、TCNQ 塩とは異なる結晶構造の絶縁体が得られている[1]。本研究では、モノアルキル DABCO カチオンと F_2TCNQ の塩について、アルキル基が及ぼす影響を検討した。

(EtDABCO)I と F_2TCNQ を熱 THF 中で混合後、徐冷することによって$(EtDABCO)_2(F_2TCNQ)_3$（1）を得た。300 K で錯体 **1** は *C*2/*c* に属し、結晶学的に独立な EtDABCO は 1 種、F_2TCNQ は 2 種類（分子 A、B）であった（図 1）。EtDABCO はディスオーダーし、F_2TCNQ は分子 A から成る 2 量体と 2 量体間に約 90°ねじれて積層する分子 B から成る 2 次元シートを形成していた。また、F_2TCNQ 分子 A、B の電荷は、結合長よりそれぞれ−1.22、−0.18 と推定され、電荷秩序状態と考えられる。錯体 **1** に加え、*N*-アルキル DABCO と F_2TCNQ の塩の結晶構造と物性を報告する予定である。

[1] 増田, 石川, 大塚, 中野, 第 30 回有機結晶シンポジウム, P-59

© The Chemical Society of Japan