

## 5-アミノインドール及び 6-アミノインドールの TCNB 錯体の構造

(和歌山大院・システム工<sup>1</sup>, 和歌山大・システム工<sup>2</sup>) ○時子山宏明<sup>1</sup>, 山門英雄<sup>2</sup>

【序】5-アミノインドール(5AI: Fig.2 の挿入図参照)はドナー分子であるインドールを母骨格とし、5 位にアミノ基を有することで、HOMO の軌道エネルギーが-5eV 程度と浅い。今回、5AI(ドナー分子)とその構造異性体の関係にある 6-アミノインドール(6AI)をドナー分子とし、アクセプターとしてテトラシアノベンゼン(TCNB)を用いた 2 種類の新規錯体の X 線結晶構造について報告する。

### 【実験・結果・考察】

5AI をドナー分子として用い、TCNB をアクセプター分子としてアセトニトリル溶媒に溶解させ、蒸発濃縮法により 2~3 日間静置することにより黒色の板状単結晶(120  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ )を合成した<sup>1)</sup>。元素分析(C: 69.49%, H: 3.31%, N: 26.79%)から(5AI)<sub>1</sub>(TCNB)<sub>1</sub>と見積もられた。株式会社リガク製 CCD 単結晶自動 X 線回折装置(AFC10)を用いて行った低温(-180°C)での結晶構造解析の結果を Fig. 1 に示す。また、6AI をドナー分子として、同様の蒸発濃縮法により TCNB との黒色の板状単結晶(160  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$ , 70  $\mu\text{m}$ )を得ることが出来、同装置を用い低温(-180°C)での測定を行い、組成比 1:1 を仮定して結晶構造解析を行った。どちらの結晶構造も交互積層構造であり、monoclinic であった。空間群及び格子定数を Table1 に示す。5AI-TCNB 錯体と 6AI-TCNB 錯体の空間群は同じで、格子定数も殆ど同じ結果となった。Fig. 2 a)には 5AI-TCNB 錯体の分子の積層図を示し、b)には 6AI-TCNB 錯体の積層図を示している。

これらについてドナー分子が 5AI と 6AI の場合では、主な構造上の違いは以下の点である。

・6AI-TCNB 錯体では 6AI のイミノ基と TCNB のシアノ基間で水素結合(約 3Å)を生じている。

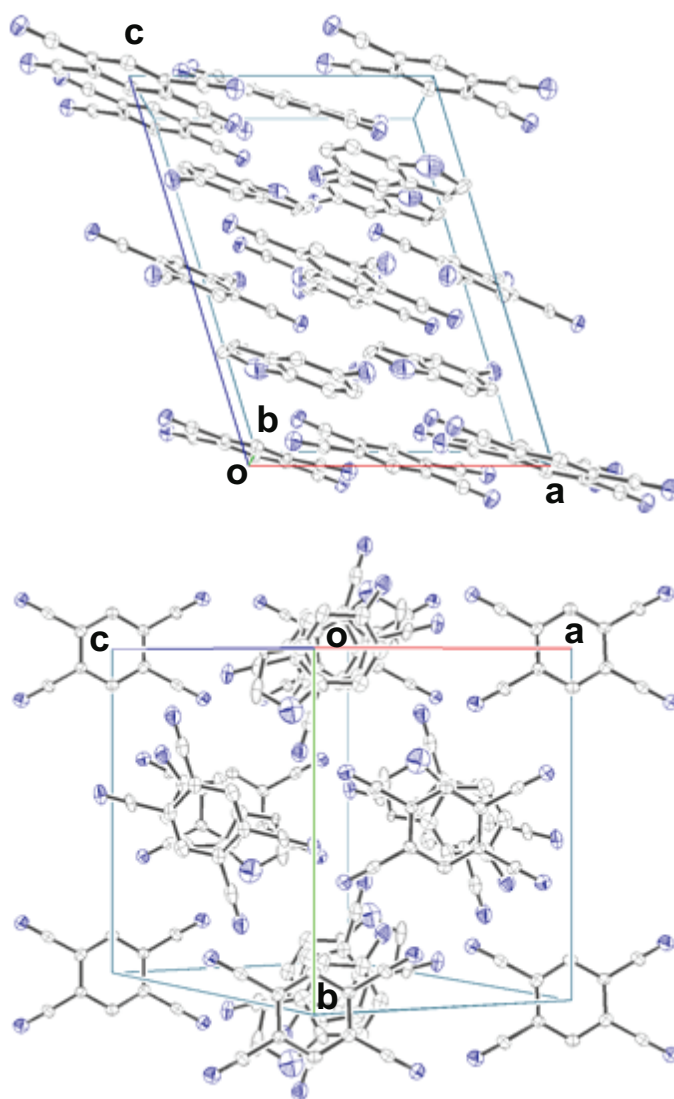


Fig.1 5AI-TCNB の結晶構造図

両錯体の TCNB の結合距離の変化量から電荷移動度は殆ど 0 と見なされる。

5AI(及び 6AI)面と TCNB 面は平行でない、6AI-TCNB 錯体では 6AI 分子(B1)を上下に挟んでいる TCNB 面同士は並進の関係にある。(6AI 面と TCNB 面のなす角は  $6.0^\circ$  である。)しかし、5AI-TCNB 錯体では、5AI 分子(A1)を上下に挟んでいる TCNB 面は平行ではなく、5AI 面と TCNB 面のなす角は  $4.5^\circ$  と  $6.1^\circ$  の 2 種類ある。平均ドナー-アクセプター面間隔は 5AI-TCNB 錯体( $3.35 \text{ \AA}$ )の方が 6AI-TCNB 錯体( $3.34 \text{ \AA}$ )よりもわずかに大きい。また、6AI-TCNB

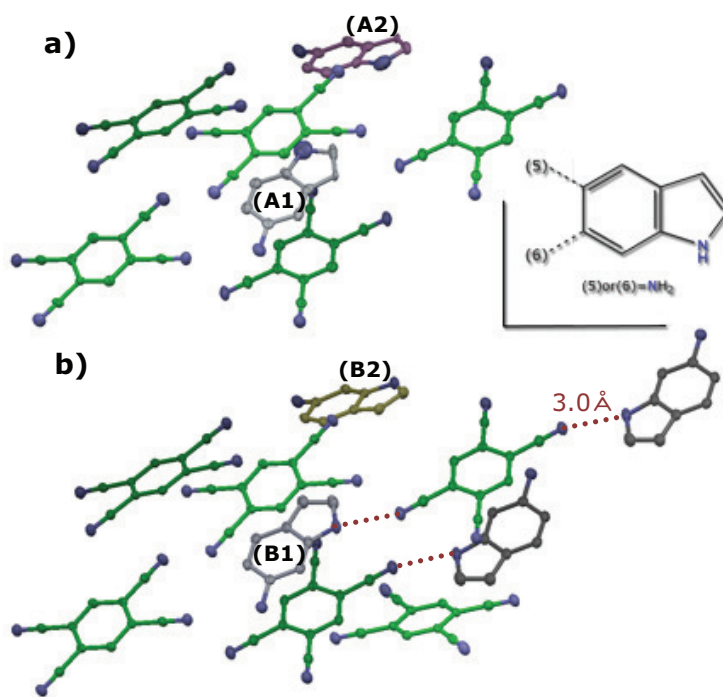


Fig.2 a) 5AI-TCNB, b) 6AI-TCNB の積層図

錯体の電気伝導度 ( $10^{-11} \text{ S/cm}$ ) は 5AI-TCNB 錯体の電気伝導度よりも大きい。この事は 6AI-TCNB 錯体には水素結合が生じている事に起因している可能性がある。

両錯体の赤外線吸収スペクトルを見ると、原料である 5AI 及び 6AI に現れる  $2500 \text{ cm}^{-1} \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  の大きなブロードなピークが錯体では消えている。5AI 分子の帰属に関して、分子軌道計算プログラム(Gaussian03)を用いて N. Sundaraganesan 等によってすでに報告<sup>2)</sup>されているが、高波数領域や低波数領域のピークパターンが実験値と計算値があまり一致していない。そこで、分子内で水素原子が移動し、 $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{N}^-$ となっている 5AI 分子も計算してみたところ、両方の分子が含まれている事が示唆された。現在、5AI 及び 6AI の安定構造を推定するため、GRRM プログラム<sup>3)</sup>を用いた計算も行っている。

5AI と TCNQ、TCNE、DDQ との組合せでも新規結晶を得た。TCNQ の化合物において紫外線照射を行うことで透明から青色、そして赤色への変化が生じた。その色の変化の照射時間依存性を UV-vis 測定により確認した。

Table 1

新規錯体	Space Group	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )	R(%)
5AI-TCNB	P2 <sub>1</sub> /a	9.663(5)	12.364(6)	12.979(7)	106.993(7)	1482.94	6.65
6AI-TCNB	P2 <sub>1</sub> /a	9.671(3)	12.309(4)	12.988(5)	106.867(5)	1479.58	4.40

1) 時子山 宏明, 山門 英雄, 日本化学会第 88 春季年会, 2008, 3PC057

2) N. Sundaraganesan et al., THEOCHEM, 2008, 850, 84-93

3) K. Ohno and S. Maeda, Chem. Phys. Lett., 2004, 384, 277