

(TTF)₂(TPTZ)の構造と物性

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

【序】TPTZ(2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine)(Fig.1)はトリアジン分子の各炭素に 2-ピリジル基がついており、金属イオンとの比色試薬、血中鉄濃度の測定の試薬、アクチノイド(An^{III})の溶媒抽出試薬として使われている。TPTZは金属イオン(Co,Cu,Ni,Ru,Fe,An 等)と錯体を形成することは知られていたが、有機物との錯体は従来報告が無かった。今回、TTF(Tetrathiafulvalene)との新規錯体を作成した。

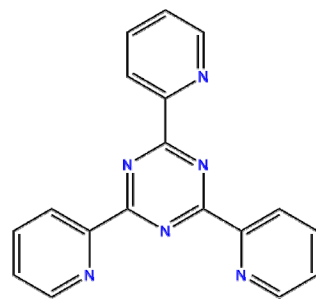


Fig.1 TPTZの分子構造

【実験・結果・考察】

再結晶により精製した TPTZ と TTF を使用し、アセトニトリル溶媒を用いて、蒸発濃縮法により1~3日間静置することにより結晶を作成した。得られた赤色の柱状単結晶のサイズは 300 μm×220 μm×600 μmであった。

重クロロホルム溶媒に溶かして ¹H-NMR 測定では TTF(6.31ppm)、TPTZ(7.52ppm~8.97ppm)のシグナルが得られ、面積強度より 2:1 塩であることが示唆され、更に元素分析(C:49.86%,H:2.85%,N:11.51%)、及び質量分析の結果から(TPTZ)₂(TTF)₁が見積もられた。

理学電機製四軸型X線自動回折装置(AFC-5R)を用いて行った室温での単結晶構造解析の結果を Fig.2 に示す。

空間群は C2/c で、格子定数は a=21.568(2) Å, b=16.954(4) Å, c=8.767(2) Å, β=94.88(1)°, R=0.053 であった。約 16 Å 離れた 2 個の TTF 分子が TPTZ 分子を互いに平行に挟む分子配列となっており、c 軸に沿って約 5 Å 離れた TTF 分子同士は 90° 捻れている。更に、隣接する TTF 分子と TPTZ 分子では 61° 捻れている。この結晶構造は従来知られている TPTZ の結晶や金属錯体の場合とは分子配列様式が異なっており、c 軸方向に約 3.5 Å の間

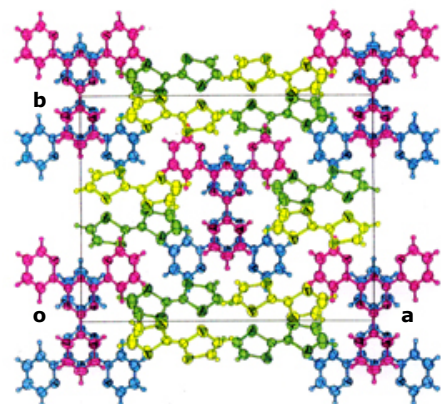


Fig.2 (TTF)₂(TPTZ)の結晶構造

隔で TPTZ 分子同士が逆向きに互いに平行に積層しており、そのカラムとカラムの間に TTF 分子が入った構造となっている。中性 TPTZ 分子の X 線結晶構造解析の結果では中心のトリアジン環から 2-ピリジル環がプロペラ状にかなり捻れていること(15.7°, 33.8°, 19.8°)が報告されている。¹⁾しかし、今回の TTF 塩の場合では 3 個の 2-ピリジル環が中心のトリアジン環とほぼ同一平面上に存在していた。TPTZ は 3 個ある 2-ピリジル環のうちの 1 個に向きのディスオーダーが存在している。(50:50)

従来、TPTZ の金属錯体ではトリアジン環の N 原子及び 2 個の 2-ピリジル環の N 原子との計 3 箇所での配位結合(約 2.7 Å)により形成されていることが多い。²⁾一方、(TTF)₂(TPTZ)では、ディスオーダーを有している 2-ピリジル環の N 原子と TTF 分子の末端に位置する C 原子との距離がファンデルワールス半径よりも短くなっており、2.98 Å と接近している。

中性の TTF³⁾及び(TTF)₂(TPTZ)の結合長の変化より電荷移動度を見積もったところほぼ電荷は移動していなかった。このことは赤外吸収スペクトル(Fig.3)からも中性状態から錯体状態への変化に伴ってスペクトル形状及びピーク位置に殆ど変化が無いことも整合する。また、赤外吸収スペクトルについては分子軌道計算(Gaussian03 B3LYP/6-311G(d,p))を用いて、TTF、TPTZ 及びそれらのイオンについてもシミュレートしており、実測スペクトルにはイオン成分がほとんど入っていないことを確認している。

一方、TTF 分子は中性の時にはボート型(C₂ 対称性)となり硫黄原子と中心の C=C 結合平面と末端の S-C=C-S を含む平面との成す角 θ は 15° ~20° であり、カチオンになると平面性(D₂ 対称性)を有することが報告されている。⁴⁾今回の(TTF)₂(TPTZ)では TTF が θ=2° 程のボート型となっており、TTF と TPTZ の電荷移動量が少ないことと対応していると考えている。

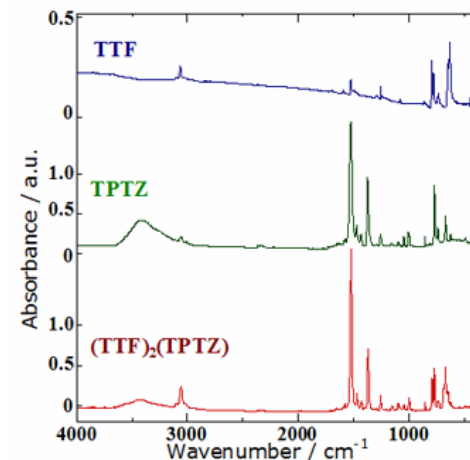


Fig.3 (TTF)₂(TPTZ),TPTZ,TTFの赤外吸収スペクトル

TTF 塩では 10⁻¹²S/cm 以下であった。ドナーである TTF 塩以外に、今回、アクセプターである DDQ(2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone)と TPTZ との結晶も作成しており、DDQ 塩では 10⁻⁷S/cm 以下の電気伝導度であった。TPTZ の HOMO 及び LUMO の軌道エネルギーの凡そ中間の位置に DDQ の LUMO の軌道エネルギーや TTF の HOMO の軌道エネルギーがある。このため、(TTF)₂(TPTZ)や TPTZ の DDQ 塩は絶縁体であると考えられる。今回 TPTZ は、錯体を形成する相手によって、ドナーにもアクセプターにも成り得ることがわかった。

- 1) Michael G. B. Drew et al., *Acta. Cryst.* 1998, **C54**, 985-987
- 2) Gabriel Y.S. Chan et al, *Polyhedron* 1996, **15(19)**, 3385-3398
- 3) W. F. Cooper et al., *Cryst. Struct. Comm.* 1974, **3**, 23-26
- 4) R. Viruela et al., *Synthetic Metals* 1999, **103**, 1991-1992