

テンカンの薬が示す低温相転移 — 5,5-ジフェニルヒダントインの熱容量測定 —

今回、我々が低温熱容量測定を行った5,5-ジフェニルヒダントイン（以下DPHと表記）、 $C_{15}H_{12}N_2O_2 = 252.27$ は、テンカンに効く医薬品として知られる物質でヒダントイン環（図1）と呼ばれるC=N基とN-H基を含む五員環のメチレン基に2つのフェニル基が置換した化学構造をもちます。図2に置換構造を示します。室温でのX線構造解析によると結晶は orthorhombic で空間群は、 $Pn2_1a$ と報告されていますが、図2に明らかなようにフェニル基の熱運動が異常に大きいことから原子位置の disorder の可能性が指摘されています（A. Camerman *et al.*, *Acta Cryst.*, **B27**, 2205 (1971)）。最近、X線回折法で、このDPHの結晶について190 K付近の相転移が観測されましたが、その詳細については明らかではありません。そこでこの転移に関する知見を得るために熱容量測定を行いました。

測定に用いた試料はアセトン溶液から3回再結晶して精製したもので純度は99.9%以上でした。熱容量測定は、試料3.08136g (0.012214 mol) を断熱型熱量計を用いて10 K-300 Kの温度領域で行いました。

図3に熱容量測定の結果を示します。187 Kに一次相転移のピークが観測されました。また、150 K付近に熱異常が見られますが、転移ピークより低温側の177 K付近でアニールすることによりこの異常は小さくなりました。従ってこれは高温相の過冷却によるものと思われます。相転移に関する熱力学量を求めるために、先ずヒダントインとDPHの赤外・ラマンスペクトルを測定し、ヒダントインの基準振動解析を行い、力の定数を最適化して27個の分子内振動数を算出し、実験値の帰属を行いました。ベンゼンについては基準振動解析の結果が文献にありますが、ベンゼンのF行列に含まれる非対角要素のために、 C_s 対称を仮定してのDPHの基準振動解析は不成功に終わりました。ヒダントイン環と2つのフェニル基の間の結合に関する6つの分子内振動と、格子振動をパラメータとして150 K以下の熱容量データでそれらを最適化することによりベースラインを見積もりました。ベースラインを差し引いた過剰熱容量より、転移エンタルピー $1862.96 \text{ Jmol}^{-1}$ 、転移エントロピー $10.78 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ が算出されました。ここで転移エントロピーは $R\ln 3.6$ に近く、この

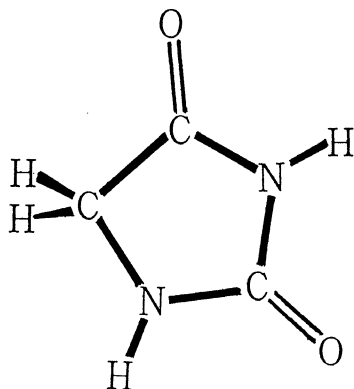


Fig.1 Molecular structure of hydantoin

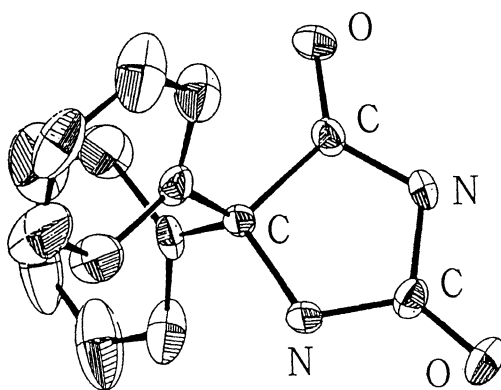


Fig.2 Molecular structure of DPH. Hydrogen atoms are omitted.

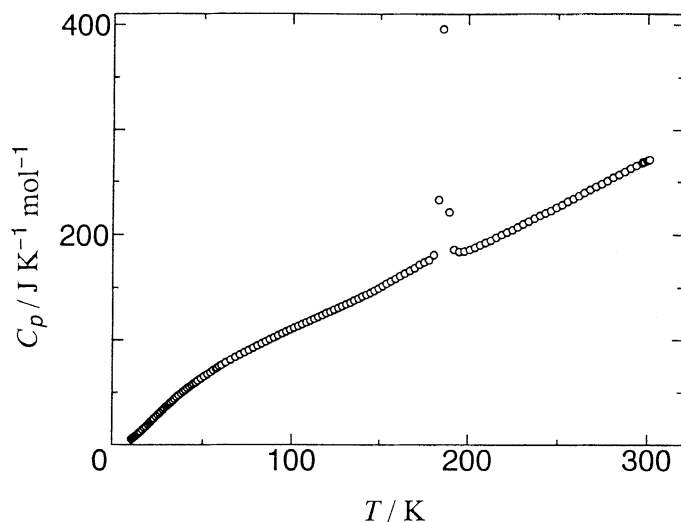


Fig.3 Heat capacity of DPH.

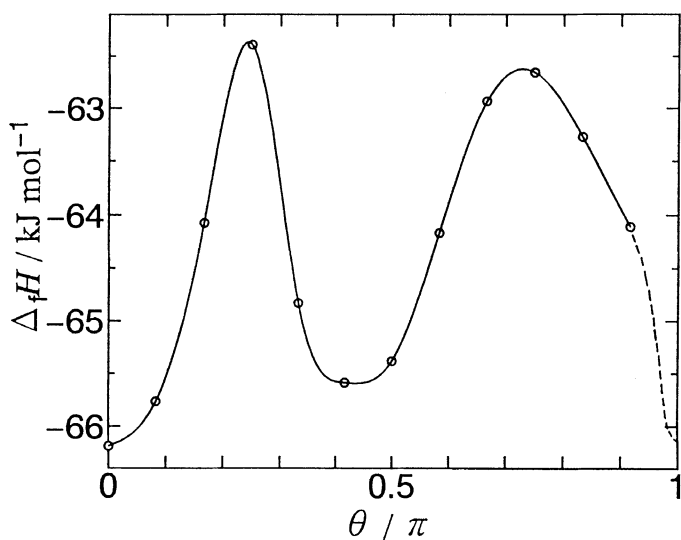


Fig.4 Potential energy change for the simultaneous internal rotation of phenyl groups of a free DPH molecule, which was calculated by PM3. θ is the rotational angle of a phenyl group with reference to the most stable conformation. Lines are the guide for eye.

転移が秩序・無秩序型の転移である可能性を示唆しています。

今回の測定結果とX線構造解析の結果から、高温相で2つのフェニル基が分子内回転により配向に関して無秩序な状態にあり、低温相ではそれが秩序化するのではないかと推測されます。そこでDPHの自由分子がフェニル基の回転によりどの程度全エネルギーが変化するかを知る目的で、半経験的分子軌道法(PM3)を用いフェニル基の内部回転による全エネルギーの変化を計算しました。それによると2つのフェニル基の内部回転自由度に対し4つのポテンシ

ルの谷のあることがわかりました(図4)。もし結晶中に於いてもこのようなポテンシャルが存在するとすれば上の推測を支持するものです。しかし、この系には分子間に水素結合が存在することなどを考えると、分子間の相互作用を含めた解析が必要です。今後、NMR測定や分子力学計算により結晶状態でのフェニル基の運動に着目して解析を進める予定です。

(萬 尚樹)

参考文献

萬 尚樹, 松尾隆祐, 崎山 稔, 真崎規夫, 第29回熱測定討論会(長岡), 1125A (1993).