

ジフェニルテトラジンの相関係とサーモクロミズム

3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジンは Fig.1 に示す分子構造を持つ紫色の化合物です。この分子は分子軌道計算による結果から、平面配座が非常に安定であることがわかっています。このジフェニルテトラジンの結晶を融点 (198℃) 以下の温度領域で温度変化させると、室温付近で多形を示し、低温でサーモクロミズムを示すこともわかりました。

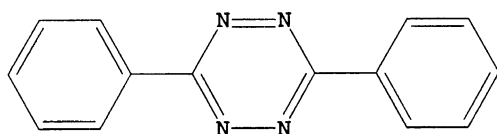


Fig.1 Molecule of 3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazine.

DSC, DTA を使って、融点以下窒素温度までの温度領域における相関係を調べ、断熱型熱量計を用いて窒素温度以下 10K までの温度領域と準安定相の一つに対する熱容量測定を行いました。これらの測定結果から Fig.2 に示すギブスエネルギーと温度の相関図が得られます。融点以下の再安定相および準安定相を全て数え上げると 5 つの相が存在する事がわかりました。

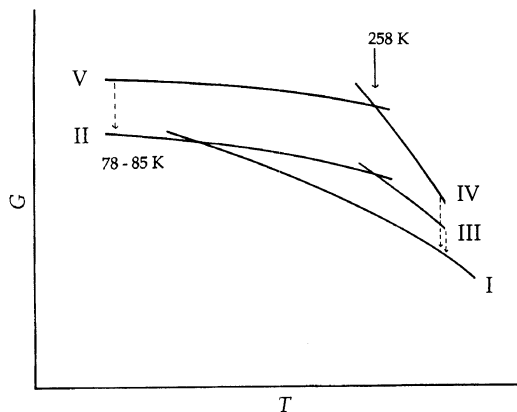


Fig.2 Possible Gibbs energy-Temperature diagram for 3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazine.

なお、断熱型熱量計による絶対値測定は図中のⅡ相とⅢ相に対してのみ終わっており、他の相については行っておらずこれからの課題となっています。

では、このジフェニルテトラジンの複雑な相関係を説明しましょう。ジフェニルテトラジンをいったん融解して、室温で放置し固化させるとⅣ相になります。このⅣ相は準安定相で、昇温すると 340K 付近で発熱し室温再安定相Ⅰに移ります。逆にこのⅣ相を冷却すると 220K で一次相転移をしⅤ相に移ります。この相転移は昇温過程では 258K で起こります。さらに冷却すると窒素温度付近で低温相Ⅱに移ります。このⅡ相から温度を上げると、258K で一次相転移をし室温準安定相Ⅲに移ります。このⅡ→Ⅲの相転移はⅤ→Ⅳの相転移とほとんど同じ温度で起こりますが、Fig.3 に示すようにこれら二つの相転移に相当する熱異常の大きさは大きく異なります。このⅢ相の温度を上げていくと 340K 付近で発熱し室温最安定相Ⅰに移ります。

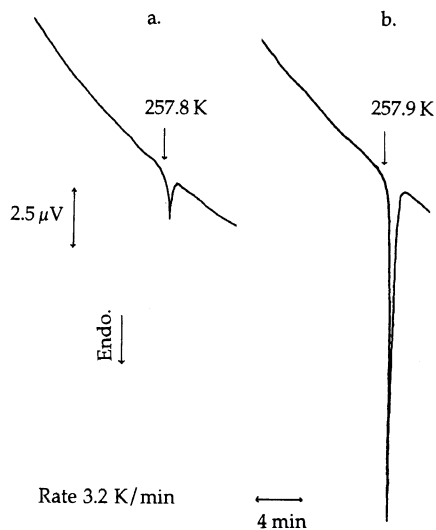


Fig.3 Comparison between two anomalies around 258K in DTA traces. (a) Phase transition from II to III. (b) Phase transition from V to IV.

ジフェニルテトラジンは室温での3相 (I, III, IV) においていずれもきれいな紫色をしています。また、ジフェニルテトラジンをアセトンなどに溶かしても同じ紫色であることから、この色はジフェニルテトラジン分子の色であることがわかります。さて、このジフェニルテトラジン結晶をガラス管に封じて液体窒素で冷却してみると、紫色からあざやかなオレンジ色に変わることが分かりました。先の相関係と照らし合わせるとこのオレンジ色は低温Ⅱ相の色であると思われます。ただし、このサーモクロミズムが温度変化に連れて連続的に起きるのか、相転移に伴って一気に起きるのかは現段階ではわかりません。一方、この物質のエタノール溶液を作り液体窒素で冷却しても色の変化は見られませんでした。また、分子の形がよく似ているが結晶構造の異なる *p*-ターフェニル (白色結晶) に少し混ぜ、混晶 (紫色) を作り、液体窒素で冷却しても色の変化は起こりませんでした。これらのことから低温Ⅱ相における分子間相互作用にこのサーモクロミズムを解くカギが隠されていると思われます。

ジフェニルテトラジンの複雑な相関係とサー

モクロミズムについて紹介しましたが、各相の結晶構造や相転移機構などはまだ分かっておらず、今後の課題です。ここで紹介したサーモクロミズムは相関係を定める実験中偶然発見しました。というのは、私達の実験に使った DTA のサンプル管はガラスでできており、試料をいったん低温Ⅱ相にするためにサンプル管を液体窒素に直接浸けたところ色が変化するのを見つけただけです。

一般に、低温領域の実験を行う際には試料をサンプルホルダーにいれるため、試料の変化を直接目で見ることはできません。しかし今回紹介したようなこともありますので、窒素温度から室温までの温度領域に相転移のある物質を見つけたら、ガラス管に入れて直接液体窒素に浸けてみると新たな発見があるかもしれません。

(山村泰久, 齋藤一弥)

参考文献

Y. Yamamura, K. Saito, M. Sorai and I. Ikemoto, 14th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics (Osaka), S6-26-p21 (1996).