

3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジンのサーモクロミズム

(筑波大院数理物質*, 埼玉大科分セ**)

山村泰久*, 高橋央宜*, 堀越在人*, 齋藤英樹**, 齋藤一弥*

サーモクロミズムは温度の変化に伴い物質の色が可逆的に変化する現象で、有機物であるか無機物であるかを問わず、多くの物質で発現することが知られている。有機化合物ではプロトンの移動や分子内付加環化反応等により発現するサーモクロミズムが良く知られており、分子内に水素結合や分子内付加環化反応が可能な分子構造をとる場合が多い。

1,2,4,5-テトラジン (*s*-テトラジン) のパラ位に 2 つのベンゼン環を持つ表題化合物 (3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジン) は、3 つのベンゼン環が直鎖上につながった *p*-ターフェニルに良く似た分子構造を持つ (Fig. 1)。隣り合う環のオルト位の水素原子間反発がないため、ジフェニルテトラ

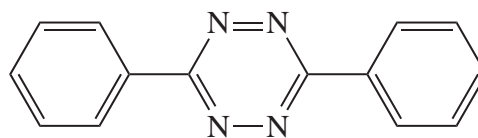


Fig. 1 3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジンの分子構造。

ジンは平面配座が非常に安定であり、これは量子化学計算からも支持される。このジフェニルテトラジンの結晶は、室温で濃い紫色を呈する。この紫色は *s*-テトラジンや両端のフェニル基がピリジル基の化合物でも見られ、基本的に分子中央のテトラジン構造が示す色である。ジフェニルテトラジンの結晶の温度を上げてこの紫色は変化しない。一方、冷却して液体窒素温度にすると、この結晶の色は紫色ではなく鮮やかな橙色に変わることを我々は見出した。この低温でのサーモクロミズムはエタノール溶液中や *p*-ターフェニルとの固溶体中では見られず、単一分子ではサーモクロミズムは示さない。この結果は分子構造とも符合し、このサーモクロミズムの発現機構が他の有機分子の場合とは異なることを示唆する。これらのことから、ジフェニルテトラジン結晶の低温におけるサーモクロミズムは結晶中における分子間力に主に起因すると考えられる。本研究では、ジフェニルテトラジン結晶のサーモクロミズムの発現機構について検討を行った。

ジフェニルテトラジン結晶の色の温度変化を調べるため、温度計とヒーターを装着した銅基板にアセトン溶媒中から成長させた単結晶を真空グリスで貼り付けたものを用意した。ジフェニルテトラジン結晶が呈する色は、室温付近で濃い紫色であるが、温度を下げるとともに明るい紫色に変わり、100 K 付近では明るい橙色に変わる。液体窒素温度から昇温させると徐々に明るい橙色から濃い紫色への変化が見られ、結晶の色の温度可逆性が確認された。

ヘキサン溶媒中 (室温) と KBr ペレット (室温, 窒素温度) におけるジフェニルテトラジンの可視吸光スペクトルを測定した。ヘキサン溶媒中の可視吸光スペクトルを

Fig. 2 に示す . 500 nm から 600 nm に広がる吸収が見られた . これはテトラジン環に局在化した $n-\pi^*$ 遷移 (Fig. 3) によるもので , ジフェニルテトラジン分子の紫色発色の原因である .

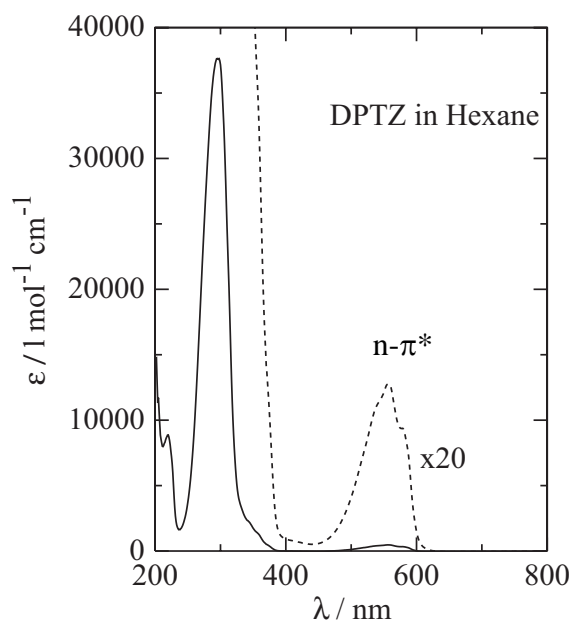


Fig. 2 ヘキサン溶媒中の 3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジンの可視吸光スペクトル .

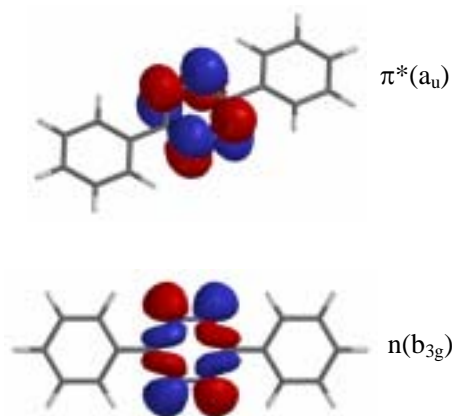


Fig. 3 3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジンの分子軌道 .

次に , KBr ペレットの可視吸光スペクトルを Fig. 4 に示す . 室温では , ヘキサン溶媒中の吸光スペクトルと同様 , 560 nm と 580 nm を極大とするピークが見られた . 赤外側吸収端も 600 nm でほぼ一致する . 一方 , 窒素温度における吸光スペクトルでは 2つのピークははっきりと分離し , 赤外吸収端は若干紫外側にシフトした . この吸収端のシフトはジフェニルテトラジンのサーモクロミズムに関与していると考えられるが , このシフト量だけでは紫色から橙色への変化を説明することができない .

討論会では , 詳細な量子化学計算の結果や , この結晶の相状態・構造も含めて議論する予定である .

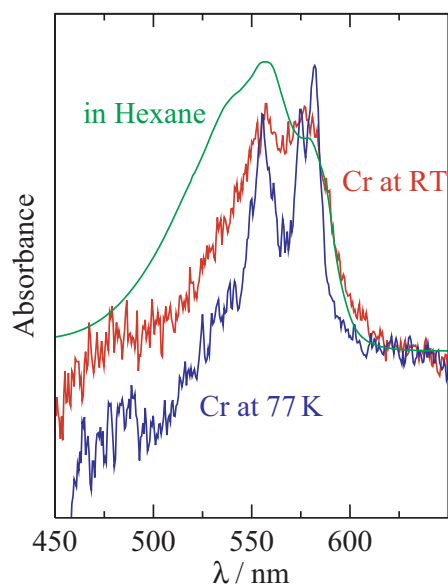


Fig. 4 3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジンの可視吸光スペクトル .