

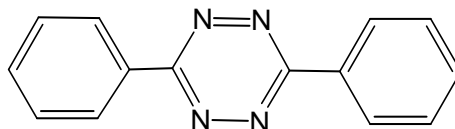
ジフェニルテトラジン結晶の 高圧下及び低温下における分光特性と結晶構造

Spectroscopic and X-ray crystallographic studies of 3,6-diphenyl-1,2,4,5-tetrazine crystal under high pressure and at low temperature

齋藤 英樹 (科学分析支援センター・講師)
Hideki Saitoh (Molecular Analysis and Life Science
Center · Lecturer)

【序】 固体物質が環境の変化などでその色を変える現象は興味深く、今日様々な物質において研究が行われている。光を照射することにより色が変化するフォトクロミズムや温度を変えることにより色が変化するサーモクロミズムは研究が活発な分野である。

3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジン(右図)の結晶は、室温でかなり濃い赤紫色をしている。この結晶を低温に冷やしていくと僅かに朱色がかった鮮やかな赤色へと変化する現象が見いだされている。この物質の低温の熱測定研究によると相転移現象を示す熱異常は発見されず、低温での色の変化は結晶の相転移に伴うものではないと考えられている。本研究では、3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジン結晶の低温下での分光学的研究とX線結晶学的研究を行い、色の変化の発現機構を検討した。また、圧力による色の変化を探るため、ダイヤモンドアンビルセルを用いた高圧下での研究を行った。



【実験】 X線回折の測定には、3,6-ジフェニル-1,2,4,5-テトラジン (以下、ジフェニルテトラジン) をアセトン溶液から溶媒を蒸発させて再結晶した厚さの比較的厚い単結晶を用いた。エタノール溶液から再結晶すると、“物差し” 状の厚さのかなり薄い板状単結晶が得られ、この単結晶を用いて厚さの薄い方向の可視吸収スペクトルを測定した。可視吸収スペクトルの測定は、ハロゲンランプを光源とし検出器に ICCD を備えた分光器を使用し顕微分光法を用いた光学系を構築し行った。測定はクライオスタット中で室温と 77K で行った。高圧の発生には、ダイヤモンドアンビルセルを用い、圧力媒体には流動パラフィンを用いた。X線回折法による格子定数の温度変化の測定には、単結晶試料を用いて四軸型回折計を使用し、液体窒素を用いる吹き付け型試料冷却装置により低温 100K まで測定した。

【結果と考察】 試料結晶の厚みが 0.3mm 程あると結晶の色は濃い赤紫色に見え、可視吸収スペクトルの測定で約 600~470nm の間の光は全く透過せず、吸収が強すぎた。エタノール溶液から再結晶を行った厚さ 0.01mm 以下の結晶は、透明なピンク色であった。この結晶を用いて測定を行った室温と 77K におけるジフェニルテトラジンの可視吸収スペクトルを図 1 に示す。約 550nm を中心とする吸収帯が観測されたが、分子中央のテトラジン環由来の $n \rightarrow \pi^*$ 遷移による吸収で結晶の色の原因である。77K のスペクトルは、室温のものと比較して短波長側の吸収は変化しないが、長波長側が 15~20nm 程短波長側にシフトし吸収帯の中心も 10nm 程短波長シフトすることが分かった。大きなスペクトルの変化ではないが、オレンジ色の光が透過

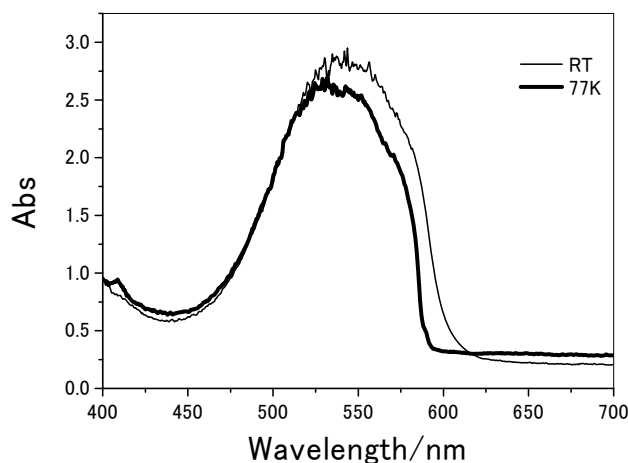


図 1. 可視吸収スペクトル

するようになったことで、結晶が朱色がかかる変化をすることが理解できる。

X線回折実験によるジフェニルテトラジンの格子定数の温度依存性を図2に示す。温度の低下と共に格子定数は単調に変化しており、やはり相転移を示唆する変化は見られなかった。*a*および*c*軸に比べて*b*軸の縮む比率が小さいが、*b*軸は分子平面が重なる方向である。温度低下による単位格子の収縮は異方的であるが、分子間相互作用が大きいと考えられる分子平面の重なり方向でのずれは小さいと思われる。

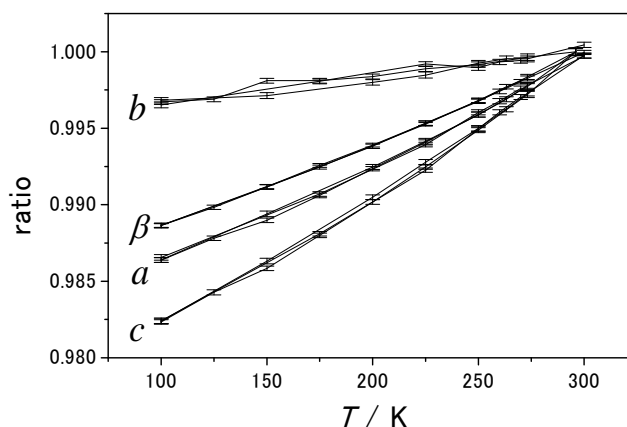


図2. 格子定数の温度依存性

ジフェニルテトラジンの厚さの薄い結晶を、ダイヤモンドアンビルを用いて高圧下で色の変化を観察したが、数 GPa の圧力をかけても目に見える変化は無かった。分子結晶であるので、数 GPa もの圧力下での結晶格子の縮みは小さくはないと思われるが、色の変化が発現しないようであることは分子間相互作用と本現象の関係が低いと推測される。

粉末試料において低温での色の変化がはっきり観察されることは、粉体の拡散反射光を見ているものと考えられ、吸収スペクトルの変化が色の変化の主な原因と推測される。この吸収帯の幅の変化は、分子間相互作用の変化に関係する可能性が低いことから、温度の低下によって分子内の振動エネルギー準位間の分子数分布が変わることが主な要因であると考えられている。