

ジアリールエテンの光閉環反応 の量子化学計算

(三菱化学科学技術研究センター) ○村上明德、小林高雄、横島智、中村振一郎

【序】

フォトクロミック化合物として有名なジアリールエテンは、熱に対して安定で、かつ繰り返し耐久性があることが知られている¹。その光閉環反応は、始状態の開環体の構造に依存することが知られている。開環体にはシクロペンテン環とチオフェン環との間の炭素-炭素の結合(図1の ϕ)の回転に起因するメチル基の位置が反平行にある構造(ap体)と平行にある構造(p体)の異性体の存在が確認されている。そのなかでap体はチオフェン環が同旋的に反応し閉環するが、p体はチオフェン環が逆旋的であるから閉環しないと考えられている。また、単結晶中では、反応する炭素間の距離が4 Å以内ならば反応し、それより長ければ反応しない²。

ここでは、反応する炭素間距離だけでなく、シクロペンテン環とチオフェン環との間の炭素-炭素の結合の回転も考慮してポテンシャル面を求めた。

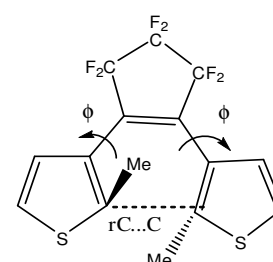


図1 ジアリールエテンの構造パラメータ

【計算方法】

励起状態を扱うため、 π 電子系の10電子を全てAcyive空間に取り入れたCASSCF法で計算した。基底関数は6-31Gを用いた。閉環反応の反応座標は反応に関与する炭素-炭素間距離(図1の $rC...C$)をとった。ap体の閉環反応では C_2 対称、p体の閉環反応では C_s 対称の制限を行った。エネルギーの原点は C_2 対称の開環体をとった。

【結果】

a-1) 基底状態の回転障壁

ap体からp体になる遷移状態は約8kcal/molであった。NMRで両異性体を観測できることがわかる。

a-2) 基底状態の閉環反応の反応障壁

ap体の同旋反応(C_2)とp体の逆旋反応(C_s)の閉環反応の遷移状態は、それぞれ60.5kcal/molと62.6kcal/molとほとんど同じで熱反応には十分高く、閉環しないと考えられる。この反応はWoodward-Hoffmann則から、反応の前後で占有軌道の対称性が異なるために、反応障壁が高いと説明

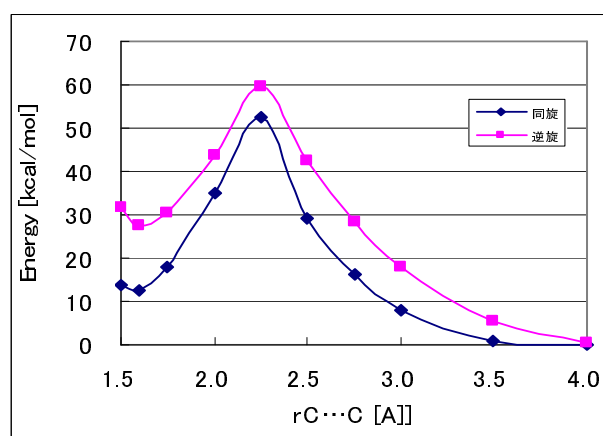


図2 基底状態のポテンシャルカーブ

されてきたが、占有軌道の対称性が変わらない逆旋反応でもメチル基の反発ゆえに反応障壁は高い。 π 電子系の結合交替と σ 結合の生成の現象に約50kcal/molの反応障壁を伴うと考えられる。

b-1) 励起状態の閉環反応

ap体の同旋反応(C_2)とp体の逆旋反応(C_s)の閉環反応のポテンシャルカーブを図3a,bに示す。同旋反応では反応に関与する2A状態の安定構造での反応に関与する炭素-炭素間距離(2.3 Å)が、基底状態の遷移状態のそれ(2.2 Å)に近い。モデル系の計算では、2A状態の安定構造付近にConical Intersection(CI)を確認している。逆旋反応では、炭素-炭素間距離が2A'状態の安定構造(2.8 Å)と1A'状態の遷移状態(2.2 Å)で大きく異なる。もし、2A'状態の安定構造の近くにCIがあれば、そこから乗り移った基底状態では閉環するのに大きな障壁があり、閉環できないと予想される。

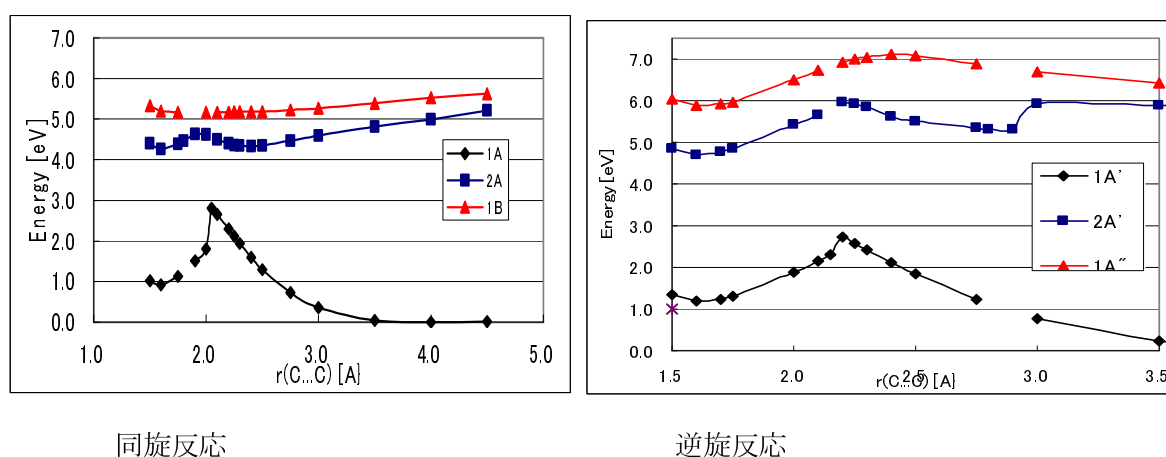


図3 同旋反応、逆旋反応のポテンシャルカーブ

b-2) 励起状態の回転障壁

ap体の励起状態のシクロペンテン環とチオフェン環の回転障壁を図4に示す。Guillaumontら³が予想した障壁が存在することを確認した。基底状態では一重結合だが、励起状態では二重結合化し、大きな回転障壁が存在することがわかる。ジアリールエテンを官能基置換することで、シクロペンテン環とチオフェン環のなす角 ϕ が90度以上になると、励起状態で障壁

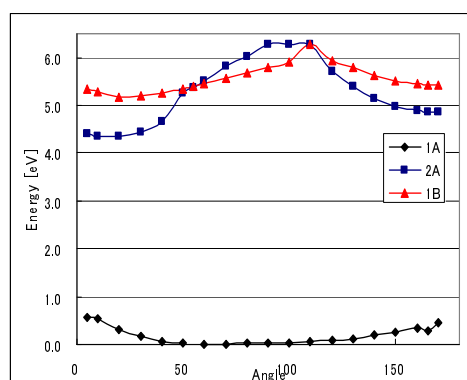


図4 励起状態の回転障壁

があるために光閉環しない。この回転角 ϕ の90度付近が反応に関与する炭素-炭素間距離では4 Åに相当する。

¹ M. Irie, Chem. Rev.2000, 100, 1685-1716.

² S. Kobatake, K. Uchida, E. Tsuchida and M. Irie, Chem. Comm. 2002, 2804-2805.

³ D. Guillaumont et al, J. Phys. Chem. A, 2002, 106, 7222-7227.