

ジアリールエテン誘導体の光異性化反応に対する理論的研究

(阪大院基礎工) 奥野克樹、重田育照、岸 亮平、宮坂 博、中野雅由

Theoretical study on photoisomerization of diarylethene derivatives

(Osaka Univ.) Katsuki Okuno, Yasuteru Shigeta, Ryohei Kishi,

Hiroshi Miyasaka, Masayoshi Nakano

【序】 フォトクロミズムとは2つの異性体間の変換のうち少なくとも一方が光照射によって誘起される可逆的異性化反応過程と定義される。この反応に伴って物質の吸収スペクトル、屈折率、誘電率、酸化還元電位などの物性が迅速に変化するため、フォトクロミック反応は光メモリーや光スイッチなどの光電子デバイスへの応用という観点から盛んに研究が行われている。多くのフォトクロミック化合物の中でもジアリールエテン誘導体は 6π 電子環開閉型のフォトクロミズムを行う。両異性体の熱的安定性や繰り返し耐久性が著しく高いことから、光電子デバイスへの応用に有利な化合物である[1]。

ジアリールエテン誘導体の開環反応では、理論計算や反応ダイナミクスに対する温度効果の実験結果から以下のように進行すると考えられている(図1参照) [2,3]。まず、フランク・コンドン状態(FC)へ励起されたあと、励起状態の安定構造(SG)へ緩和する。その後、遷移状態(TS)を越え、円錐交差点(CI)で基底状態へ移り、反応が完了する。本研究では、開環反応を支配する因子の解明を目的に、量子化学計算を用いて、フランク・コンドン状態(FC)と遷移状態(TS)の間にある励起状態安定構造(SG)の解析を行った。

【方法・結果】 量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。すべての計算には密度汎関数法を用い、汎関数には CAM-B3LYP 汎関数[4]、基底関数には 6-311G(d,p)を用いた。励起状態の計算には時間依存密度汎関数法(TD-DFT)を用いた。

まず、ジアリールエテン誘導体の励起状態を定量的に計算するため、TD-DFTで計算した励起エネルギーが、実験で得られている UV-Vis スペクトルを再現するように、CAM-B3LYP 汎関数のパラメーター (α 、 β 、 μ) を $\alpha + \beta = 1$ の条件の下で最適化した[5]。1つの参照分子(図2)に対して励起エネルギーのパラメーター依存性を計算した。図3は参照分子の励起波長のパラメーター依存性である。標準の $\mu = 0.33$ では励起波長を過小評価するが、 μ を小さくするにつれて励起波長が増大し、 $\mu \leq 0.175$ で実験値を再現する α を持つようになる。最小二乗法を用いて μ と α を同時

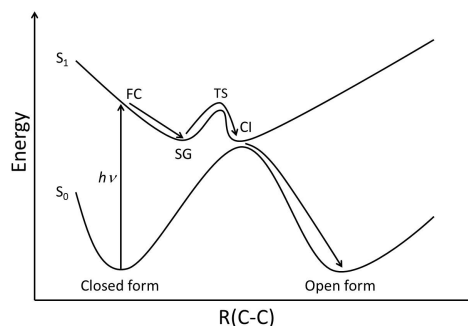


図1 ジアリールエテン誘導体の開環反応機構

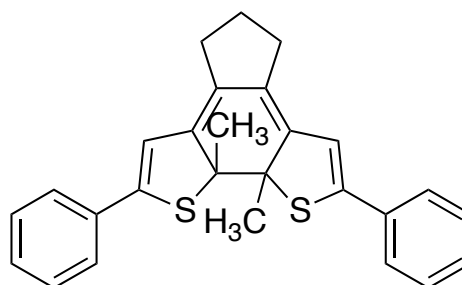


図2 CAM-B3LYP パラメーター最適化に用いた参照分子の構造

に最適化することで、ジアリールエテン誘導体の励起状態の計算に適したパラメーターを得た。得られたパラメーターは $\mu = 0.150$ 、 $\alpha = 0.0799$ 、 $\beta = 0.9201$ である。このパラメーターを用いて 15 種類のジアリールエテン誘導体の閉環体と開環体の UV-Vis スペクトルを計算した。標準のパラメーター ($\mu = 0.33$ 、 $\alpha = 0.15$ 、 $\beta = 0.46$) を用いた計算では励起波長の実験値を閉環体で 12%、開環体で 10% 過小評価する。一方、最適化したパラメーターを用いた計算では、1つの分子の閉環体に対して最適化を行ったにも関わらず、15種類の誘導体の閉環体・開環体の両方で実験値を誤差 1%程度で非常によく再現することがわかった。

次に基底状態における閉環体の最安定構造を初期構造として、15種類のジアリールエテン誘導体に対して励起状態における構造最適化を行った。その結果、14種類については励起状態の安定構造が得られ、基底状態の最安定構造に比べて開環反応で開裂する C-C 結合の結合長が長くなることがわかった。残る 1種類は基底状態と励起状態のエネルギー差が小さい領域で振動し安定構造が得られなかったが、これはこの分子の開環反応がバリアなしに進行することに対応しており、実際に実験的にもそのような振る舞いが観測されている。この構造変化と開環反応の反応性との関係を明らかにするため、実験で得られた開環反応量子収率との相関を調べたところ、開環反応量子収率は C-C 結合長の差と正の相関があることがわかった。さらに、超高速時間分解分光計測の結果から算出した励起状態での遷移状態を越える速度定数は C-C 結合長の差と正の相関があることがわかった (図 4)。すなわち、開環反応は励起状態において無輻射失活と競争して進行するが、C-C 結合長の差が大きくなることで開環反応の進行方向の遷移状態を超える速度が大きくなり、開環反応量子収率も大きくなると考えられる。これらの結果から C-C 結合長の差は開環反応量子収率を支配する因子の 1つであり、この依存性は速度論の立場から説明することが出来ることがわかった。

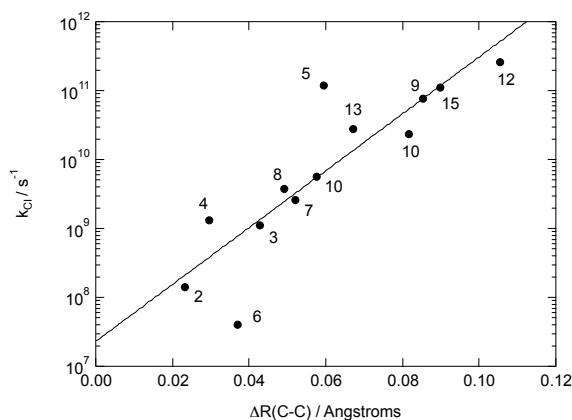
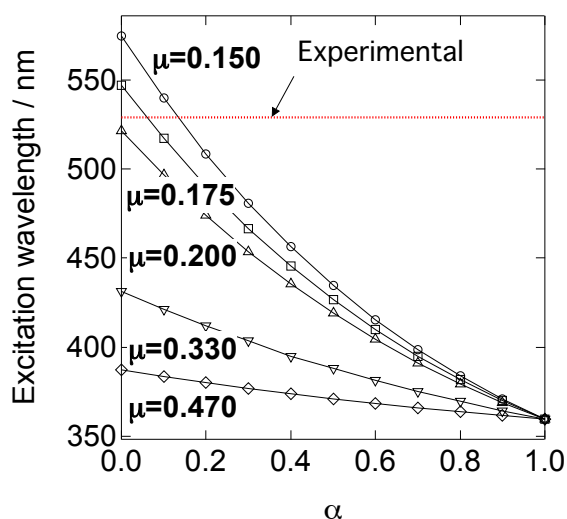


図 2 S_1 励起状態の励起波長の CAM-B3LYP パラメーター依存性 図 3 $\Delta R(C-C)$ と速度定数の関係

【参考文献】 [1] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685. [2] D. Guillaumont et al. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7222. [3] Ishibashi et al. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4862. [4] H. Iikura et al. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3540. [5] K. Okuno et al. *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *235*, 29.