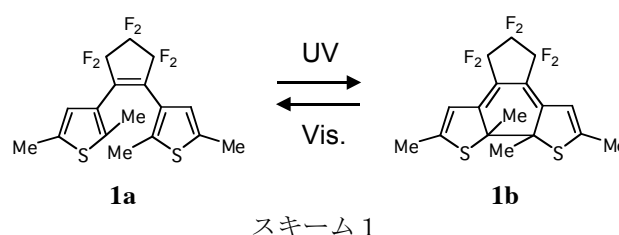


## 結晶状態のフォトクロミック反応と分子間相互作用の分光学的研究

(九大院理<sup>1</sup>, 阪市大院工<sup>2</sup>, 九大院工<sup>3</sup>, 九大情基セ<sup>4</sup>)○齊田 謙一郎<sup>1</sup>, 迫田 憲治<sup>1</sup>, 小島 誠也<sup>2</sup>, 深港 豪<sup>3</sup>, 入江 正浩<sup>3</sup>, 南部 伸孝<sup>4</sup>, 関谷 博<sup>1</sup>

【序】ジアリールエテン誘導体, 1,2-bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluorocyclopentene (DMTF)の開環体結晶中に光反応(スキーム1)によって生成した閉環体分子は, 閉環体結晶中の分子に比べて構造が歪んでいることが発見された<sup>1)</sup>. これは, 結晶中の空間的制約のために, 強い分子間相互作用の影響を受けるためと考えられる. このことを利用すると, 歪んだ分子をプローブとして結晶中の分子間相互作用について詳細に調査できる. 本研究は, 電子・振動分光および量子化学計算を用いて, DMTF 結晶中において, どのような分子間相互作用が分子の幾何構造, 分子振動およびエネルギー的安定性に影響を及ぼすかについて解明することを目的とする.



【実験】DMTF の開環体(**1a**)結晶, 閉環体(**1b**)結晶および着色結晶に対して FT ラマンスペクトルの測定を行った. 励起光の浸透限界の影響およびラマン散乱の偏光依存性による影響を防ぐために, 細かくすりつぶした微結晶試料を用いた. 結晶は合成後の **1a** および **1b** を HPLC によって精製し, 再結晶したものである. また, 高圧水銀ランプおよびバンドパスフィルター (365 ± 5nm) により発生させた 365 nm, 強度 0.15 W cm<sup>-2</sup> の紫外光を **1a** 結晶に照射し, 光定常状態(64 時間後)に達した着色結晶を得た. KBr を標準粉体に用い, 閉環体微結晶と着色微結晶の拡散反射スペクトルの測定を行った. エネルギーおよび振動数については, 密度汎関数理論(DFT)計算 (B3LYP/6-31G\*\*), 遷移エネルギーについては, TD-DFT 計算(TD-B3LYP/6-31G\*\*)を行った.

【結果と考察】図1に 1500-1600cm<sup>-1</sup>領域の **1b** 結晶と着色結晶中の閉環体 **1b'** のスペクトルを示した. 1551, 1595cm<sup>-1</sup>に見られる **1b'**のラマンバンドは, **1b** の対応するラマンバンドからそれぞれ 7, 8cm<sup>-1</sup>だけ高波数シフトしている. **1b** 結晶に可視光(>500nm)を照射し, 無色へと変化させ, 閉環体結晶中に開環体が生成する開環反応過程に対しても同様に調査したが, 光生成した開環体 **1a'**のラマンバンドの **1a** に対するシフトは観測されなかった. **1b'**結晶の一部を用いて溶液を調製し, 吸収スペクトルから閉環体への変換効率を見積もったところ約 8%であった. 拡散反射スペクトル測定を行ったところ **1b** では 496nm に吸収極大が観測された. 一方, **1b'**の吸収極大波長は 525nm であり約 1100cm<sup>-1</sup>の低波数シフトが観測された. 単結晶とほぼ同じ波長に吸収極大が観測されたこと, 紫外光照射による光定常状態下での閉環体への変換効率が約 8%という単結晶構造解析の結果<sup>2)</sup>から, 微結晶中の閉環体は単結晶中と同様な環境下にあると考えられる.

単結晶 X 線結晶構造解析によると **1b'**は **1b** と比べ分子内の S 原子間の距離が 0.24Å 長く, 歪

んだ幾何構造をとっている<sup>12)</sup>。結晶構造解析で求められた構造を用いて  $S_1(B)$ 状態と  $S_0(A)$ 状態のエネルギー計算を行った。図2に示すように、**1b'**の  $S_1$  状態および  $S_0$  状態のエネルギーは、どちらも **1b** よりも著しく不安定化している。 $S_1$  状態と  $S_0$  状態のエネルギー変化を比べると、**1b'**の  $S_0$  状態の不安定化の方が  $S_1$  状態に比べてかなり大きい。そのため、**1b'**の遷移エネルギーの減少が生じると考えられる。**1b'**と **1b** の遷移エネルギー差は  $3700\text{cm}^{-1}$  と見積もられた。この計算結果は、反射スペクトルの結果と矛盾しない。

**1a** 結晶中に光生成した **1b'**が歪む理由は、**1a** 結晶中の分子間相互作用のためと考えられる。そこで、まず **1a** 結晶構造中および **1b** 結晶構造中から3分子を切り取り、安定化エネルギーを計算したところ、それぞれ  $-4.98$ ,  $-2.81$  kcal/mol であった。このエネルギー差は、隣り合うチオフェン環間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が **1b** 結晶中よりも **1a** 結晶中で強いためと推定される。次に、**1a** 2分子の間に閉環体を挿んだ3量体モデル系 **1a...1b...1a** および **1a...1b'...1a** (図3)について安定化エネルギーを計算したところ、それぞれ  $+7.62$ ,  $+0.92$  kcal/mol が得られた。この結果は、チオフェン環が歪んだ **1b'**分子の導入により隣接する開環体分子との $\pi$ - $\pi$ 相互作用がエネルギー的安定化に寄与していることを示している。しかしながら、結晶中で  $S_0$  状態の **1b'**と **1b** はエネルギー的安定性が余り変わらないことが示されているので、3量体モデル系によって結晶中のエネルギー的安定化を定量的に説明するには不十分である。現在、多量体( $n \geq 5$ )モデル系について調査を行っている。

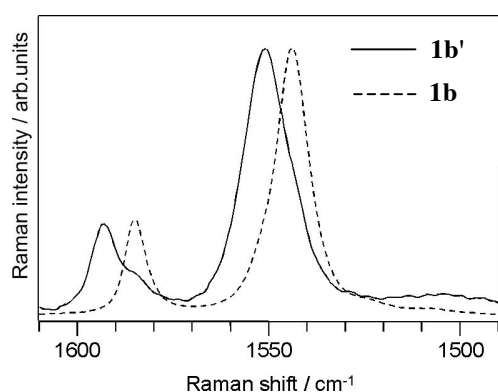


図1. DMTF 閉環体のラマンスペクトル。

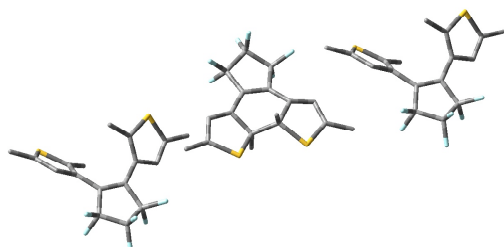


図3. DMTF 3量体モデル **1a...1b'...1a**。

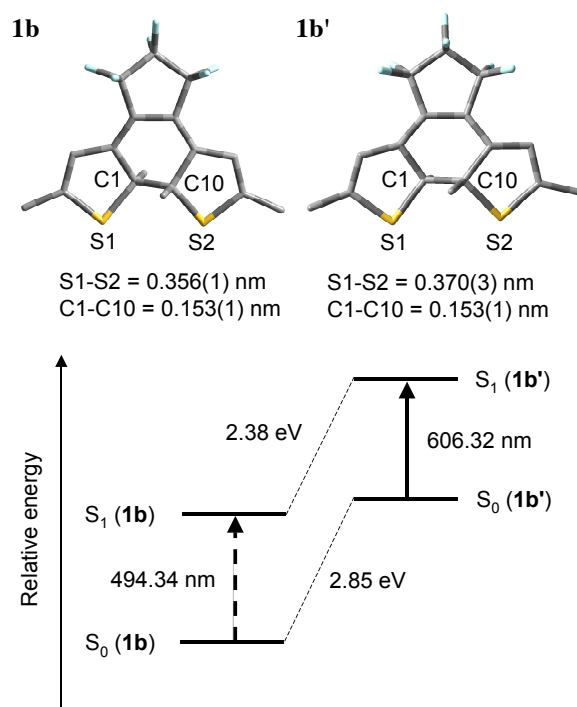


図2. **1b** および **1b'**の幾何構造とエネルギー (TD-B3LYP/6-31G\*\*).

#### 【参考文献】

- 1) S. Kobatake, M. Morimoto, Y. Asano, A. Murakami, S. Nakamura, M. Irie, *Chem. Lett.*, **2002**, 1224.
- 2) T. Yamada, S. Kobatake, M. Irie, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2000**, 73, 2179.