

1P02 3種のビスチエニルエテンの光異性変換反応におけるエネルギー、立体化学、置換基効果等のMOPAC-PM6法によるシミュレーション解析

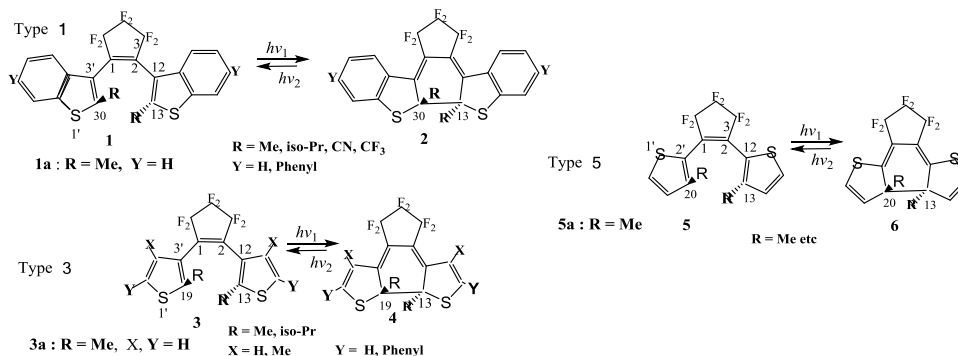
染川賢一(鹿児島大名誉)

(〒890-0024 鹿児島市明和 2-46-32)

【緒言】

次世代の分子レベル機能材料の光応答機能として注目されているジチエニルエテン類 3 種 (開環体 : 1、3、5) の、その閉環体(2、4、6) との間の 6π系光異性化反応の動作につき、反応点置換基効果等の実験データを、分子軌道法の MOPAC-PM6 レベルでシミュレーション解析し、これまでの解析と比較し利用する。すなわち計算と観察の簡便なシミュレーションで、光異性化反応の反応点間距離 R_{cc} の影響、置換基の構造と配座の関係等を推定する。また材料としての性能と関わる光反応の量子収率や可逆性等で、*ab initio*法での解析[1]と比較し、PM6 の定量性と特徴を把握し利用に繋げる。

Scheme 1



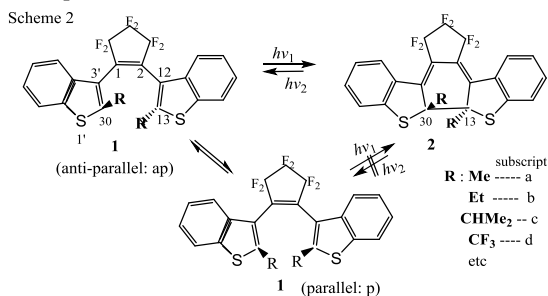
【計算方法】

SCIGRESS MO Compact 1.0.6(富士通)の PM6 法を用いた。その良好な計算精度の概略は最近の著書[2]等に紹介した。励起一重項状態計算ではキーワード(PM6 EF PRECISE SINGLET EXCITED OPEN(2, 2))等を用いた。動的解析法は前報[3]と同様である。

【実験結果と計算結果および考察】

3.1 PM6 法の計算精度など MOPAC-PM6 法の計算精度は、多くの分子の結合距離 (R) や生成熱 (HOF)、反応の活性化エネルギーなどで、他の方法と比較され、B3LYP/6-31G(d) レベルと平均的に劣っていない[4]。また中村らは、本報タイプ 5 の化合物の一つ、1,2-ビス(3-メチル-2-チエニル)ヘキサフルオロシクロペンテン (**5a** : R = Me) につき、X 線結晶構造データと、種々の計算法結果との誤差 (%) の表を作成した。その誤差の計から、B3LYP/6-31G レベルは良好と述べている[5]。それに倣い、今回の PM6 法での計算結果を B3LYP/6-31G 法での結果と比較すると、PM6 法は先の記述と同様である。

3.2 タイプ 1 の配座平衡と光環化反応性 入江らにより、**1** の照射による閉環体 **2** (トランス結合) の生成の量子収率 ϕ は 2-アルキルに依存し、またその ϕ は ¹HNMR により Scheme2 に示す **1** の配座平衡 (**1ap** \rightleftharpoons **1p**) における **1ap** の存在比 (**ap** : anti-parallel 配向、**p** : parallel 配向) によることが示された[6]。 ϕ はイソプロピル基などで大きい。そこで PM6 法計算で **1** の配座平衡のエネルギー関係を算出し、¹HNMR によるエネルギーデータを精度よく再現できた。アルキル基以外の CF₃ 置換体 **1d** 等の配座平衡も試算し、その **1ap** への大きい効果と、光学材料安定性を示唆する。



3.3 2種のタイプ1とタイプ3の反応点間距離 R_{cc} と光閉環反応性 小島らによりビス(置換チエニル)エテン類タイプ 1 と 3 の計 14 個の分子の、結晶状態での光閉環反応性を示す量子収率 ϕ が、反応点炭素間距離 R_{cc} との関係図で整理されている[7]。その図を著者は表にして示す。なお No. 5 は **1a**

である。 R_{cc} がおよそ 4 Å 以上 (No. 1– No. 7) では閉環体への ϕ は 0 で、4 Å 以下 (No. 8– No. 14) ではほぼ 1 である。開環体 No. 1–No. 14 の結晶の光異性化反応性は、反応点間距離 R_{cc} によりコントロールされている。このようなことより結晶の反応点間は光励起により 2.5 Å 近く動くことになる。なお溶液状態ではどの分子も、 ϕ に差はあるが閉環体を与える。そこで 3.2 項の方法で 14 個の各 **ap** 体の基底状態安定配座の、PM6 法による反応点炭素間距離 R_{cc} と、中央二重結合とチオフェン面との捻じれ二面角 $\phi_{1-2-12-13}$ の計算値を表にした。計算では真空状態での情報が得られ、無極性溶媒中でも同様と考える。No. 9 – No. 14 の **3h** ($X = H$) 体の R_{cc} は 3.9 Å 以下で結晶のそれと近く、捻じれ角は 60° 以下である。No. 1– No. 8 の **3m** ($X = Me$) と **1** 体の R_{cc} は 4.3 Å 以上、 $\phi_{1-2-12-13}$ は 79° 以上と大きい。**3m** 体では 4 位の置換基、**1** ではベンズイル面が対峙する面を立たせ、捻じれ角と R_{cc} を大きくしている。No. 8 の結晶の予想外な小さい R_{cc} は、置換基と結晶溶媒の大きい影響によると判断される。

3.4 動的計算による基底状態と励起状態のシミュレーション まず **1a** の光反応である。

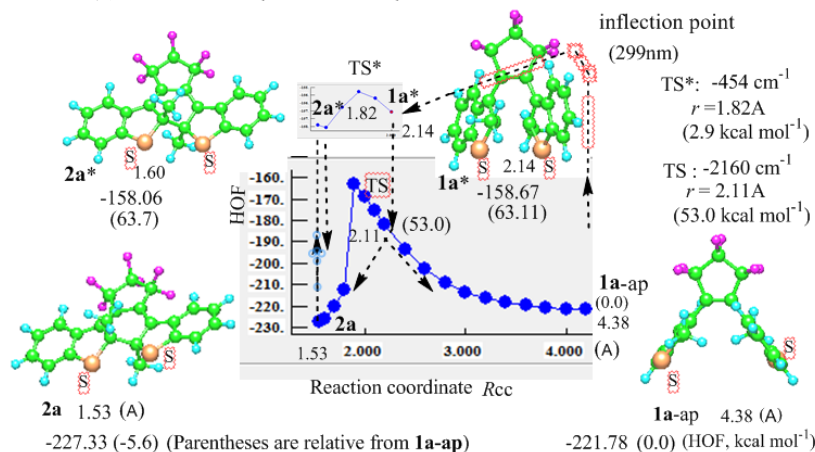


Figure 1. Energy diagram of singlet photoisomerization between **1a** and **2a**.

R_{cc} が 4 Å 以上でも溶液中では閉環反応が起る現象について述べる。開環体 **1a** と閉環体 **2a** 間の光による変換挙動の動的解析を、前報 4π系の光異性化反応解析[3]と同様に、基底状態と励起状態で行った結果を図に示す。即ち 2 種の状態の変化を纏めている。横軸は反応炭素間距離 R_{cc} 、縦軸は各距離での反応系の生成熱 HOF (kcal/mol) である。下方基底状態計算では、**1a-ap** (4.34, -221.78(0.0))、遷移状態の TS (2.11, (53.0))、閉環体 **2a** (1.53, -227.33 (-5.6)) の変換データが得られる。TS は負の振動数で確認される。図中 0.1 Å 刻みでの曲線データにははずれがある。かっこ内のエネルギーは **1a** を 0.0 kcal/mol とする相対値で、**2a** が 5.6 kcal/mol 安定なことを示す。活性化エネルギーは 53 kcal/mol と大きい。上方 **1a** の、励起一重項探索では 4 Å 付近の変局部分と、**1a*** (2.14, (63.11)) の極小値点 が得られた。それは次に R_{cc} の 0.1 Å 刻みの減少操作を経て TS* (1.82, ((66.01)), **2a*** (1.60, (63.72)) 生成を示した。その活性化エネルギーは 2.9 kcal/mol と非常に小さくその起り易さを示す。なお $R_{cc} = 4.38$ Å からの励起計算では **1a*** に向かわず、3.6 Å 付近 (エネルギーは (+1.94 kcal/mol)) からの励起を行うと比較的に早く **1a*** に収束した。**2a** からの逆反応情報も得た。主要 4 状態の構造を周囲に示した。これらは、捻じれ 6π系光反応の Woodward-Hoffmann 則を定量的に説明する。この図から **1a** の選択的励起での反応は、**1a*** と **2a*** からの 2 種の失活があり、前者では R_{cc} 値で **1a*** が TS より大きいので戻りの反応の可能性が高いことを示唆する。また **2a** の選択的励起では **2a*** から **1a*** を経て **1a** になり易いことが推察される。これらのことは、**5a** などとの可逆反応性の比較に利用され得る。以上のことから **1a** など安定配座の R_{cc} が 4.4 Å と大きくても溶液中の光反応は起り得ることが推定される。このようなことは、分子レベルの単分子光挙動の利用を考えるとき重要と考える。

イソプロピル基をもつ **1c**、CF₃ 基を持つ **1d** の反応性、安定性も推定される。

3 と **4** の光反応挙動は、**3** の 4' 位置置換基の有無で別れ (**3m** 体と **3h** 体)、それは R_{cc} の大きさを決め、その挙動差は上図で説明される。**5** と **6** の挙動は、**6** と **6*** のエネルギーが、**5**, **5*** のそれより 5 kcal/mol 以上高く、逆反応の起り易さを、[1]と同様推定させる。しかし 3' 位置置換基の効果では同様でない。

[文献]

1: Nakamura et al. *Molecules*, **18**, 5091 (2013); *J. Phys. Chem. A*, **116**, 10973 (2012). 2: 染川、有機分子の分子軌道計算と活用、(九州大学出版会、2013) p. 79. 3: Somekawa et al. *JCCJ*, **9**, 79 (2010); *BCSJ*, **82**, 1447 (2009). 4. MOPAC2012 HP (<http://openmopac.net>). 5: Nakamura et al. *J. PHYS. Chem. A*, **107**, 4982 (2003). 6: Uchida et al. *Chem. Lett.* **1999**, 63. 7: Irie et al. *Chem. Commun.* **2002**, 2804.