

分子科学に現れる形の科学

～副題 分子振動と熱安定性に関する一考察～

中村 振一郎、篠田 恵子、横島 智
(株) 三菱化学科学技術研究センター 計算科学研究室
〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田 1000
2203509@cc.m-kagaku.co.jp

Science of Form in Molecular Science

Shin Nakamura, Keiko Shinoda, Satoshi Yokojima
Mitsubishi Chemical Group Science and Technology Research Center, Inc.
1000 Kamoshida, Aoba-ku, Yokohama-227-8502 Japan

Abstract: Photochromic molecules are studied. They are one of the important future candidates of molecular switches. Thermal stability of the molecules is considered as the static properties of the ground state of the molecules. We report here that the dynamic properties are also important for the thermal stability.

Keywords: Photochromism, Molecular switch, Molecular Orbital, Thermal stability, Vibrational Normal Modes

はじめに

これまで分子科学に現れる形の科学を幾つか報告してきた。今回は外部刺激により分子レベルの特性が変化する系を対象として論じてみよう。今回扱うのは下の図1に示すような有機化合物群である。これらは代表的なフォトクロミック分子であり、ジアリールエテンと称される化合物群[1]の一例である。これら有機フォトクロミック化合物とは光照射により、その状態の色が変化する化合物である。一分子が可逆的に光異性化するから、分子メモリー素子としての応用が期待されている。

従来の結果

分子メモリー素子を筆頭として今後期待されている多くの分野で、これらが実用化されるためには、これらの分子が光など部刺激により変化したあと、室温で安定に存在すること、つまり熱安定性を有することが必要不可欠の条件である。1988年我々はジアリールエテンの熱安定性の決定要因を分子軌道法を用いて Woodward-Hoffmann 則にもとづいて理論的に状態相関図を求めて解析した。その結果、閉環体と開環体の共役エネルギーの差によってその安定性が決められているというスキームに到達した[2]。長い間このスキームには例外が無く、熱安定性に関して残る問題は無いかの如く見えた。しかし、近年になっていよいよ実用化が真剣に論じられる時代となり、多くの実験家がこの分野に参入し、新たな化合物が合成された結果、このスキームに修正が必要となったので報告する。

熱安定に関する新たな実験結果とその解析

多くの置換基修飾が試され、新しい分子が次々に合成され、多くの熱安定性に関する実験結果が報告された。その結果、従来われわれが提案した熱安定性を決定する原理的スキームにのみでは理解できない例が登場した。とくに図1に示すような、反応部位2、2'への置換基だけが違う3つの化合物は、従来の我々のスキームでは熱安定性が変化する事実が説明できない。そこで量子化学の原点に戻って反応ポテンシャル面を求め理論的に再度検討した[3]。しかし、それによっても図1に示した熱安定性の違いは説明できない。

今回、図1の化合物についてその基底状態の熱振動状態の動的パターンを詳しく解析した結果、熱安定性を決定する結合の伸縮振動モードが際立って局在していることを見出した。これは、単一分子の反応速度式における頻度因子と振動モードの関係を示唆するものであり、まさに動的パターンにおける形の科学の端的な例と考えられる。その詳細検討結果と熱力学的意味を考察し、光化学的なメカニズムとの関連を検討したので報告する。

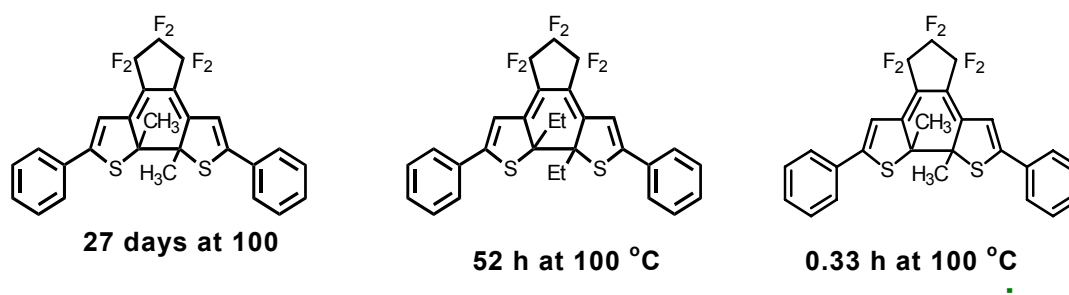


図1 置換基の違いによる熱安定性の違い

参考文献

- [1] Irie M., *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
- [2] S.Nakamura, M.irie, *J.Org.Chem.*, **1988**, *53*, 6136.
- [3] (a)Asano Y., Murakami A., Kobayashi T., Goldberg A., Guillaumont D., Yabushita S., Irie M., Nakamura S., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *106*, 12112. (b)Guillaumont D., Kobayashi T., Kanda K., Miyasaka H., Uchida K., Kobatake S., Shibata K., Nakamura S., Irie M., *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7222. (c)Yokojima S., Ryuo K., Tachikawa M., Kobayashi T., Kanda K., Nakamura S., Ebisuzaki T., Fukaminato T., Irie M., *Physica E* **2007**, *40*, 301