アントラ[1,9-*b,c*:4,10-*b',c'*]ジクロメンの電子状態とそのエンドペルオキシド体の構造化学

渡部智博, 太刀川達也, 北原信孝, 時田澄男*

埼玉大学工学部応用化学科

(〒338 埼玉県浦和市下大久保 255)

E-mail : tokita@apc.saitama-u.ac.jp

(Received : February 2, 1996 ; Accepted for publication : March 20, 1996)

芳香族化合物への一重項酸素の付加反応は、ホトクロミックへの応用から極めて興味深い。しかし、化合物によっては酸素の付加位置を特定することは難しい。アントラ[1,9-*b,c*:4,10-*b',c'*]ジクロメン (1) の酸素付加体の単結晶を作成し、X線結晶構造解析によって酸素の付加位置を特定した。その結果は、AM1とPM3法によるHOMOの係数からの予測とも一致した。

Key Words; Photochromism, X-ray crystallography, Anthradichromene, MOPAC, Endoperoxide,

1. 緒言

アントラ[1,9-*b,c*:4,10-*b',c'*]ジクロメン(ADC) (1) は、トルエン溶液中では赤色であるが、可視光を照射すると一重項酸素が付加して無色のエンドペルオキシド体に変化する。また、トルエン溶液中でエンドペルオキシド体を加熱すると、再び (1) が生成し、赤色に戻ってホトクロミック特性を示す。ADC (1) のエンドペルオキシド体の構造としては、下図の(2)と(3)の可能性が指摘されている¹⁾。

本研究では、半経験的分子軌道法計算により、ADC (1) の反応性を予測し、X線結晶構造解析によってエンドペルオキシド体の構造を明らかにして予測の正当性を議論することを目的とした。

2. 方法

2.1 試料の調製

化合物 (1) は、Schmidt らの方法¹⁾で合成した。つぎに、ADC (1) のトルエン溶液に 300W タングステンランプで光照射することにより光酸素付加反応を行った。得られた淡緑色溶液を常温で減圧下溶媒留去し、その残渣を四塩化炭素に溶解し、暗所で徐々に溶媒を蒸発させることにより、エンドペルオキシド体の単結晶を得た。

2.2 半経験的分子軌道法計算

化合物 (1) の初期構造は、市販ソフトウェア CAChe (ソニーテクトロニクス社) の分子力学法 (MM2) で最適化して作成した。つぎに、この初期構造をもとにして、半経験的分子軌道法である AM1 法と PM3 法 (MOPAC Ver. 6.01)²⁾ で構造最適化を行った。さらに、このようにして得た (1) の構造をもとにして、エンドペルオキシド体の初期構造を作成し、半経験的分子軌道法計算で最適化した。また、同様にしてアントラセン誘導体 (4a) ~ (4c) の電子状態を PPP 法³⁾で計算した。

なお、ハードウェアは、IRIS INDIGO XS24 (Silicon Graphics社) を用いた。

2.3 X線結晶構造解析

単結晶X線結晶構造解析には、 $0.5 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}^3$ の大きさの結晶を使用した。反射データの測定はマックスサイエンス社の MXC3K 四軸回折計を用い、室温で行った。線源はCuの

K α 線をグラファイトのモノクロメーターで単色化して用いた. $3^\circ < 2\theta < 140^\circ$ の範囲で, 5418 点の独立な反射点を測定した. 初期構造は直接法より求め, 2933 個の独立な反射点を用いたフルマトリックスの最小二乗法で精密化した.

3. 結果と考察

3.1 化合物の同定

アントラ [1,9-*b,c*:4,10-*b',c'*] ジクロメン (**1**) は, 赤色針状晶として得られた. 融点 201 $^\circ\text{C}$; IR (KBr, cm^{-1}) 3080, 1240; MS (m/e) 358 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ ppm) 6.71 (s, 2H), 7.05- 7.16 (m, 4H), 7.24 (dd, 2H), 7.44 (dd, 2H), 7.97 (dd, 2H), 8.54 (dd, 2H); UV-VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) トルエン中) 572 (4.14), 544 (4.15), 417 (3.77), 396 (3.45), 291 (4.69).

(**1**) のエンドペルオキシド体は白色針状晶として得られた. IR (KBr, cm^{-1}) 3080, 1230, 1060; MS (m/e) 358 (M^+); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS , δ ppm): 7.16 (s, 2H), 7.26- 7.40 (m, 8H), 7.60 (dd, 2H), 7.89 (dd, 2H), 7.97 (dd, 2H); UV-VIS ($\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (log ϵ) トルエン中) 323 (3.83), 284 (3.47).

3.2 半経験的分子軌道法計算

図1 アントラセン (**4a**) とその誘導体 (**4a**), (**4b**) の HOMO の係数

アントラセン (**4a**), 1-メトキシアントラセン (**4b**), および 1,4-ジメトキシアントラセン (**4c**) の HOMO の係数の絶対値は, 図1に示すように, (**4a**), (**4b**) では, 9, 10-位が大きく, (**4c**) では 1,4-位が大きかった. この計算結果は, (**4a**), (**4b**) が (**5**) 型のエンドペルオキシド体を生じ, (**4c**) が (**6**) 型のエンドペルオキシド体を生じ得る実験事実⁴⁾と一致している. 一般に, この種の反応は, 次のメカニズムで示される多段階反応で, 縮合多環化合物 *Ar* または増感剤 *S* の励起状態 *Ar** (または *S**) が基底状態の酸素 $^3\text{O}_2$ を一重項酸素 $^1\text{O}_2$ に変え (式(3)), これが基底状態の *Ar* と反応してエンドペルオキシド体 *ArPO* を与える (式(4)) とされている⁵⁾.

一重項酸素は、Diels-Alder 型の素反応 (4) で基質 *Ar* に付加すると考えられている⁶⁾。そこで、発色体 (1) の HOMO の係数の絶対値について調べてみると、12b 位と 16b 位の係数の絶対値が最大となっており、この位置に酸素分子が付加する事が予想できた (図 2)。また、エンドペルオキシド体 (2) の生成熱の AM1 の計算値は 95.2 kcal/mol, (3) の場合は 101.5 kcal/mol であり、熱力学的にも (2) の構造がより安定であるとの結果を得た。

図 2 ADC (1) の HOMO の係数

3.3 X線結晶構造解析

この実験で得られた (1) のエンドペルオキシド体単結晶の晶系は単斜晶系で空間群は P21/a, 結晶学的パラメータは, $a = 15.610(3)\text{\AA}$, $b = 25.314(5)\text{\AA}$, $c = 7.382(2)\text{\AA}$, $\beta = 100.66(2)^\circ$, $V = 2867(1)\text{\AA}^3$ である。ユニットセル中には 4 分子のエンドペルオキシドが含まれ、結晶学的に独立な分子は 1 分子であった。結晶中には、エンドペルオキシド 1 分子に対し 2 分子の割合で結晶化溶媒である四塩化炭素分子が含まれている。反射強度の測定は、エポキシ樹脂でコーティングした試料を用いて行ったが、徐々に結晶の劣化による反射強度の減少がみられたため、解析の精度が悪く、最終の R 値は 13% であった。X 線結晶構造解析の結果より、エンドペルオキシド体は、アントラセン環中央の 12b 位と 16b 位の炭素に酸素が付加した化合物 (2) であることが確かめられた (図 3)。分子はその中央部の sp^3 混成となった 2 つの炭素原子を結ぶ線を折れ目にして約 120° の角度で折れ曲がっており、発色体の湾部における 1 位と 16 位 (ならびに、12 位と 13 位) の水素原子同士の立体障害を解消している。四塩化炭素分子は分子間の空隙に位置し、特に近い分子間距離は存在せず、ファンデアワールス力以外の分子間力による四塩化炭素分子の繋ぎ止めは存在していないと考えられる。炭素-炭素間、酸素-炭素間の結合距離、結合角について、X 線結晶構造解析のデータと計算結果とを比較検討した。尚、計算の結果から、四塩化炭素

が水素-炭素間以外の結合距離に与える影響は小さいことがわかったので、計算データとしては、四塩化炭素を含まないもので考察した。

図3 エンドペルオキシド体 (2) · 2CCl₄ の ORTEP 図

エンドペルオキシド体 (2) のX線結晶構造解析と計算結果を比較した。結合距離についての標準偏差は、AM1法とX線結晶構造解析との差では0.038Å, PM3法とX線結晶構造解析との差では0.026Åであった。結合角についての標準偏差は、AM1法とX線結晶構造解析との差では1.05°, PM3法とX線結晶構造解析との差では1.23°であった。結合距離についてはPM3法、結合角についてはAM1法がX線結晶解析のデータをより良く再現している。また、付加した2個の酸素原子の原子間距離は1.500(9)Åであり、AM1法によって得られた1.303Åより、PM3法で得られた1.582Åの方が実測に近い値であった。

4. 結語

アントラ[1,9-*b,c*:4,10-*b',c'*]ジクロメン (1) に対する一重項酸素の付加位置は、AM1(またはPM3) 分子軌道法計算で予想される12bと16bの位置であることがX線結晶構造解析の結果から確かめられた。縮環数が多く、歪みを持つ縮合多環化合物におけるこのような研究例はほとんどないが、ベンゾジキサンテン系^{7, 8)}, ジフェナントロペリレン系⁹⁾においても同様の結果が報告されており、この種の計算による付加位置の予測の正当性を裏付けることができた。

文献

- 1) R. Schmidt, W. Drews, H. -D. Brauer, *J. Photochem.*, **18**, 365 (1982).
- 2) MOPAC Ver. 6, J. J. P. Stewart, QCPE #455; Revised as Ver. 6.01 by T. Hirano, JCPE, P049.

- 3) 時田澄男, 松岡賢, 古後義也, 木原寛, 「機能性色素の分子設計—PPP分子軌道法とその活用」, 丸善(1989).
- 4) J. Rigaudy, *Pure Appl. Chem.*, **16**, 169(1968).
- 5) R. Schmidt, W. Drews, and H. -D. Brauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 12791 (1980).
- 6) I. Saito, T. Matsuura, "The Oxydations of Electron-Rich Aromatic Compounds": H. H. Wasserman, R. M. Murray ed., "Singlet Oxygen", Academic (1979).
- 7) 時田澄男, 化学総説"有機ホクロミック化合物の化学", 学会出版センター, 印刷中 (1996).
- 8) 時田澄男, 内藤等, *J. Chem. Software*, **2**, 25 (1994).
- 9) K. Sakai, U. Nagashima, S. Fujisawa, A. Uchida, S. Ohshima, I. Oonishi, *Chem. Lett.*, **1993**, 577.

Electronic State of Anthra[1,9-*bc*:4,10-*b'c'*]dichromene and Structural Analysis of Its Endoperoxide**

**Tomohiro WATANABE, Tatsuya TACHIKAWA, Nobutaka KITAHARA,
and Sumio TOKITA^{*}**

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University,
255 Shimo-Ohkubo, Urawa, 338 Japan

Addition of singlet oxygen to aromatic compounds has attracted much attention for utilization in the photochromic systems. The regiospecificity accompanied with the addition of oxygen is altered by introduction of functional groups and it is difficult to determine where the addition occurs. We prepared single crystals of the endoperoxide of anthra[1,9-*bc*:4,10-*b'**c'*]dichromene (**1**) and determined the positions of singlet oxygen addition by X-ray crystallographic analysis. The positions are 9- and 10-positions of anthracene moieties but not the 1- and 4-positions, coincided with the prediction from the coefficients of highest occupied molecular orbital calculated by AM1 or PM3 procedure.