

# ジキサンチレンのサーモクロミズムにおける 化学修飾効果の理論計算による検討

八代盛夫<sup>\*1</sup>、小野裕介<sup>\*2</sup>

## Theoretical Study of Dixanthylene Derivatives. Effect of Chemical Modification on Energy Difference between Two Steric Structures Related to Thermochromism

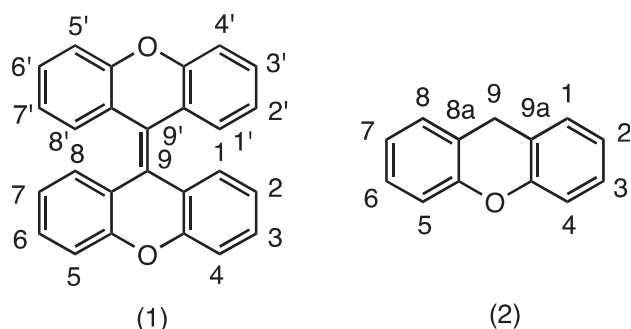
YASHIRO Morio<sup>\*1</sup> and ONO Yusuke<sup>\*2</sup>

**Abstract:** Energy difference between two steric structures of various dixanthylene derivatives was calculated by Density Functional Theory. A dixanthylene derivative involving Mg<sup>2+</sup> complex moieties by introducing aminomethyl groups at C4, C5, C4', and C5' positions of dixanthylene was found to show low energy difference between two steric structures related to thermochromism.

### はじめに

サーモクロミズムは温度に依存して色が可逆的に変化する現象で、分子構造の可逆的な変化に起因する。色の变化は古くから注目を集め、分子構造を深く理解するためのテーマとして盛んに研究されてきた。<sup>1-3)</sup> サーモクロミズムの応用としては分子レベルでの温度計あるいは温度に依存して色が変化する表示材料等が考えられる。また、可逆的な分子構造の変化に着目して、分子スイッチあるいは分子素子等の応用が期待されている。<sup>2-7)</sup> さらに、ジキサンチレン (1) とその類縁体の場合、以下に述べる様に中央の炭素-炭素二重結合部分を軸として立体構造が変化する。それが繰り返される時に、分子の半分が同一方向に移動してゆけば、回転が生じることになる。この点に注目して、分子モーターとしての可能性が検討されている。<sup>7)</sup>

ジキサンチレン (1) の溶液は、低温ではほぼ無色であるが、加熱すると青緑色になるサーモクロミズムを示す。ジキサンチレン (1) は2個のキサンテン (2) (3個の6員環からなる構造) が中央の炭素原子 (C9) どうしで二重結合により連結した構造を持



っている。π電子の共鳴系が分子全体に広がっており、平面構造となるのが元来最も安定である。しかし、2個のキサンテン部分どうしに立体反発が生じるので、避けるために分子内のどこかを歪ませざるを得ない。立体反発を回避する構造に何通りもあり、わずかにエネルギーが異なる。

まず、キサンテン部分が湾曲することによって立体反発を解消する構造 (fold) が考えられる。2個の湾曲したキサンテン部分の相対的な関係により、逆方向の湾曲 (anti-fold) と、同じ方向の湾曲 (syn-fold) とがある。一方、2個のキサンテン部分は平面構造で、中央の炭素-炭素二重結合 (C9=C9') 部分でねじれる構造 (twist) も考えられる。(図1)

<sup>\*1</sup> 東京工芸大学工学部生命環境化学学科教授 <sup>\*2</sup> 東京工芸大学工学部生命環境化学科学部4年生  
2014年9月30日受理

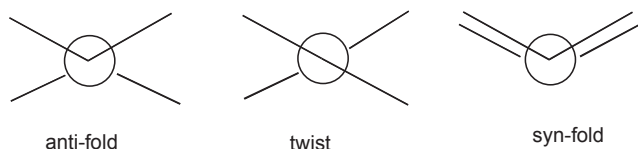


図1 ジキサンチレンおよび誘導体の可能な立体構造。線はキサントン部分を面の横方向から見たイメージを表し、丸はC9=C9'結合軸を表す。

これまでの研究により、ジキサンチレン (1) では anti-fold 型がエネルギー最小、twist 型が2番目に安定で、syn-fold 型が最もエネルギーが高いことが明らかになっている。<sup>3)</sup>すなわち、常温ではほぼ無色の状態が anti-fold 型に帰属され、加熱して青緑となる状態が twist 型に帰属される。syn-fold 型は事実上観察されない不安定型構造である。この立体構造間のエネルギー差を置換基の効果によって変えることができれば、種々の応用が広がる。

多くの研究によってジキサンチレン類縁体の分子構造と立体構造間のエネルギー差の関係が調べられてきた。置換基を導入したり、あるいは、ある炭素原子を別の原子に置換すると立体構造間のエネルギー差がどう変化するかは予測は未だ難しく、実際に合成して調べなければならない。最近、理論計算による立体構造間のエネルギー差  $\Delta E$  が立体構造変化のエネルギー実測値  $\Delta H$  とかなり精度よく合致することが示された (ジキサンチレン (1) に関する理論計算値 24.4 kJ/mol に対して実測値 23.4 kJ/mol)。<sup>3)</sup> これにより、合成せずにコンピュータ上での試行錯誤により種々の構造と立体構造間のエネルギー差の相関を調べられるようになった。

そこで本研究では、ジキサンチレン (1) に種々の置換基を導入した場合の立体構造間のエネルギー差  $\Delta E$  を理論化学計算によって検討した。金属イオンが結合可能な官能基を導入して金属イオンを配位させると  $\Delta E$  が大きく変化することを見いだした。

## 理論計算方法

ジキサンチレン (1) に種々の置換基を導入した分子について、各々 anti-fold 型および twist 型の分子モデルを作成し、密度汎関数法で構造最適化を行いエネルギーを求めた。

計算は Gaussian03W を使用し、基底関数 6-31G(d) を用いた密度汎関数法 B3LYP で計算した。<sup>8)</sup> 検討した分子構造すべてについて収束条件を満たす最適化構造が得られた。最適化構造に関して得られたエネルギー値を kJ/mol に換算して用い、零点エネルギー補正は特には行わなかった。分子モデル作成、および作図は GaussView 3.0 を用いて行った。

検討した置換ジキサンチレンの構造を図2に示した。いずれもジキサンチレン (1) の C4, C5, C4', および C5' の4カ所に置換基を導入した構造である。(3)、(4)、および(5)はそれぞれニトロ基、水酸基、およびメチル基を導入した構造、(6) はアミノメチル基を導入した構造である。(6H) は (6) の4個のアミノ基のうち2個に H<sup>+</sup> が結合した構造で H<sup>+</sup> を挟んで隣接するアミノ基どうしが水素結合している。これは、実際に溶液中で主要な形と考えられる構造である。(6Mg) は (6H) の H<sup>+</sup> の代わりに Mg<sup>2+</sup> を配位させた構造である。金属イオンは4配位構造を仮定して、ジキサンチレン誘導体の隣接するアミノ基との配位結合2本に加えて、2個のアンモニア分子を配位させた。(6Ca) および (6Zn) は同様に Ca<sup>2+</sup> または Zn<sup>2+</sup> を配位させた構造である。

(7H) はカルボキシ基を導入した構造であり、隣接する -COOH と -COO<sup>-</sup> が H<sup>+</sup> を挟んで水素結合している。(7Mg) は (7H) の H<sup>+</sup> の代わりに Mg<sup>2+</sup> を配位させた構造である。金属イオンは4配位構造を仮定して、ジキサンチレン誘導体の隣接する -COO<sup>-</sup> との配位結合2本に加えて、2個の水分子を配位させた構造である。

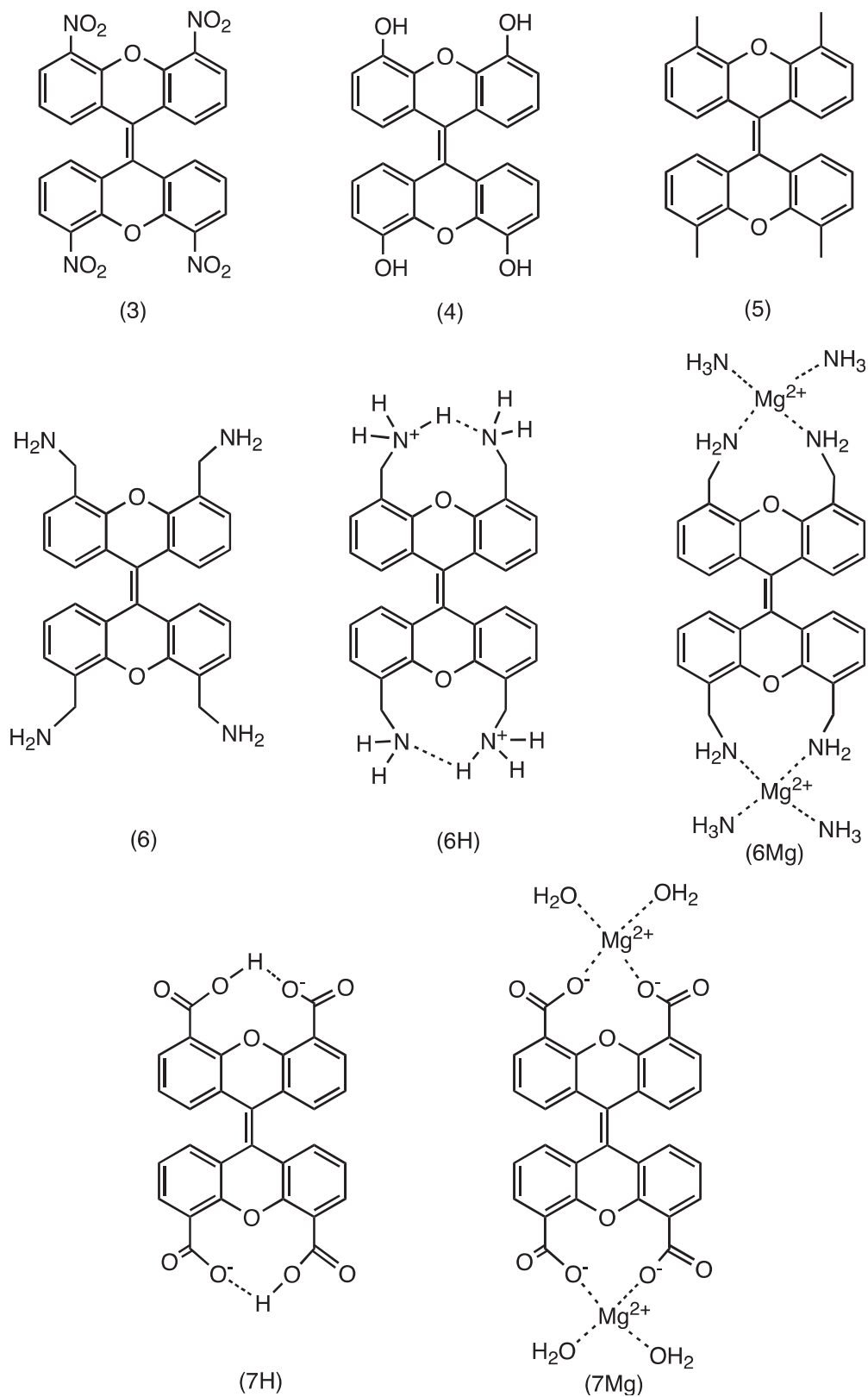


図2 理論計算により検討したジキサンチレン誘導体の構造。

(6H) と (7H) の破線は水素結合を表す。(6Mg) と (7Mg) の破線は配位結合を表す。

表 1 理論計算 (B3LYP/6-31G(d)) によるジキサンチレン誘導体の立体構造間のエネルギー差および代表的な構造パラメータ

no.	-R	$\Delta E$ kJ/mol	anti-fold		twist	
			C9-C9' / Å	$\omega$ / °	C9-C9' / Å	$\omega$ / °
(1)	-H	24.7	1.37	2.7	1.41	49.7
(3)	-NO <sub>2</sub>	30.1	1.36	2.4	1.41	49.5
(4)	-OH	27.3	1.37	2.2	1.41	50.5
(5)	-CH <sub>3</sub>	26.6	1.37	2.5	1.41	50.2
(6)	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	26.3	1.37	2.5	1.41	50.1
(6H)	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> ... NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	27.7	1.37	1.8	1.41	48.3
(6Mg)	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> --- Mg <sup>2+</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --- NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	15.5	1.37	1.6	1.42	47.7
(6Ca)	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> --- Ca <sup>2+</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --- NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	15.7	1.37	1.7	1.42	48.2
(6Zn)	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> --- Zn <sup>2+</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --- NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	15.8	1.37	1.6	1.41	47.3
(7H)	-COO-H ... -OCO-	36.5	1.37	1.4	1.42	50.1
(7Mg)	-COO <sup>-</sup> --- Mg <sup>2+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> --- -OCO-	73.2	1.37	2.8	1.41	50.2

C9-C9' は結合距離、 $\omega$  は C9a-C9-C9'-C9a' の二面体角

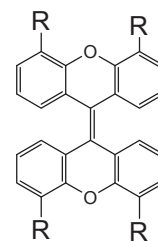
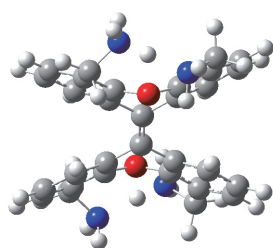
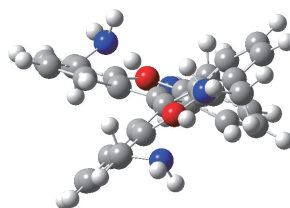


表 2 理論計算 (B3LYP/6-311G(d)) によるジキサンチレン誘導体の立体構造間のエネルギー差および代表的な構造パラメータ

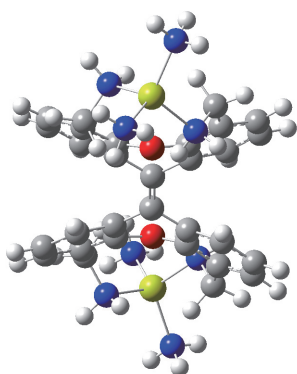
no.	-R	$\Delta E$ kJ/mol	anti-fold		twist	
			C9-C9' / Å	$\omega$ / °	C9-C9' / Å	$\omega$ / °
(1)	-H	29.2	1.36	3.3	1.41	49.7
(6Mg)	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> --- Mg <sup>2+</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --- NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	19.5	1.37	2.0	1.41	47.7
(6Ca)	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> --- Ca <sup>2+</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --- NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	19.7	1.37	2.1	1.41	48.1
(6Zn)	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> --- Zn <sup>2+</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> --- NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	19.5	1.37	2.0	1.41	47.5



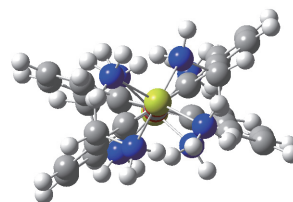
(6H) anti-fold



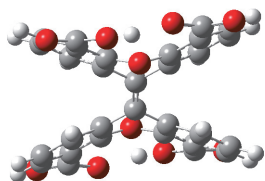
(6H) twist



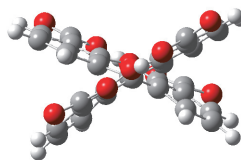
(6Mg) anti-fold



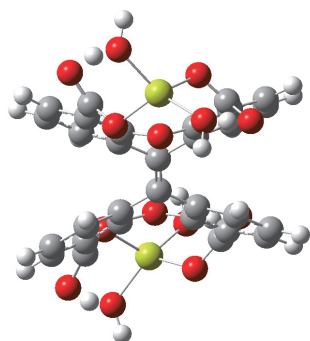
(6Mg) twist



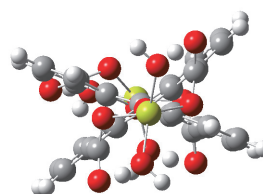
(7H) anti-fold



(7H) twist



(7Mg) anti-fold



(7Mg) twist

図3 (6H)、(6Mg)、(7H)、および(7Mg)の最適化構造。それぞれの分子について anti-fold 型を左に、twist 型を右に示した。

## 結果と考察

ジキサンチレン (1) および種々の置換基を導入した分子 (3-6)、(6H)、(6Mg)、(6Ca)、(6Zn)、(7H)、および (7Mg) について、各々 anti-fold 型および twist 型の構造最適化を行った。

構造最適化により得られた構造は、すべて、ジキサンチレン (1) の対応する anti-fold 型および twist 型と同様であった。エネルギー値もすべての場合について anti-fold 型 < twist 型であった。最適化された anti-fold 型および twist 型構造のエネルギー差 ( $\Delta E$ ) を表 1 に示す。ニトロ基 (3)、水酸基 (4)、メチル基 (5) を導入すると、いずれの場合も、(1) に比べて立体構造間のエネルギー差が大きくなった。アミノメチル基の場合 (6) も、(1) に比べて立体構造間のエネルギー差が大きくなったが、 $Mg^{2+}$  を配位させると極めて小さな値となった (6Mg)。 $Mg^{2+}$  の代わりに  $H^+$  が同様な形で結合した構造 (6H) では逆に大きな値となった。一方、 $Mg^{2+}$  の代わりに  $Ca^{2+}$  または  $Zn^{2+}$  を結合させた場合 (6Ca または 6Zn) は、 $Mg^{2+}$  の場合 (6Mg) と同様に、立体構造間のエネルギー差は小さな値となった。

結果が計算のレベルに依存性するかどうかを検討するために、より精度の高い基底関数 (6-311G(d)) を用いて計算した。結果を表 2 に示す。B3LYP/6-311G(d) による結果は、B3LYP/6-31G(d) の場合に比べて全体的に  $\Delta E$  値が大きく出る傾向があった (3.7 - 4.5 kJ/mol)。しかし (1) に比べて (6Mg)、(6Ca)、および (6Zn) が低いという傾向は同じであった (B3LYP/6-31G(d) では (6Mg) が (1) よりも 9.2 kJ/mol 低い、B3LYP/6-311G(d) では (6Mg) が (1) よりも 9.7 kJ/mol 低い)。

置換基がカルボキシ基の場合 (7H) では、(1) に比べて立体構造間のエネルギー差は大きかった。これは (3) - (6)、および (6H) と同様の傾向である。しかしながら、 $Mg^{2+}$  を配位させた構造 (7Mg) では、(6Mg) の場合とは全く異なり、逆に立体構造間のエネルギー差が大幅に

増加した。

(6H)、(6Mg)、(7H)、および (7Mg) の最適化計算で得られた構造を図 3 に示す。また、構造パラメータの一部として C9-C9' の距離および C9-C9' を軸とする C9a-C9-C9'-C9a' の二面体角 ( $\omega$ ) を表 1 および表 2 に示した。距離や角度を見ても化学修飾による差異はわずかであり、立体構造間のエネルギー差を大きく変化させる要因を具体的に示す構造の差異は特に認められなかった。歪みが分子全体に分散され、構造パラメータとしては顕著に現れず、分子モデルからは直感的には把握しづらい差異なのではないかと考えられる。このようなケースに関して理論的な計算による検討は威力を発揮するものと考えられる。

## 結論

以上の結果、金属イオンの配位によって立体構造間のエネルギー差を大きく変化させる可能性を見いだした。特に (6Mg) に関する結果は、金属イオンの配位によってサーモクロミズムを起こす温度をより低くできることを意味する。また、ジキサンチレンの低温型構造は蛍光を示し、青緑色の高温型構造は蛍光を示さない。これも含めて考えれば、金属イオンを配位できる官能基を有するジキサンチレン誘導体は、金属イオンの配位によるサーモクロミズム特性の変化を利用して、金属イオンの高感度検出への応用も期待できる。

現在 (6) の合成を進めており、以上の理論計算結果の検証、および金属イオンの配位で特性が変化するサーモクロミズム分子の創製を行っている。

## 参考文献

- 1) Y. Tapuhi, O. Kalisky, and I. Agranat, *J. Org. Chem.*, **44**, 1949-1952 (1979).
- 2) A. Levy, P. U. Biedermann, S. Cohen, and I. Agranat, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 2329-2341.

- 3) P. U. Biedermann, J. J. Stezowski, and I. Agranat, *Chem. Commun.*, **2001**, 954-955.
- 4) W. F. Jager, B. de Lange, A. M. Schoevaars, F. van Bolhuis, and B. L. Feringa, *Tetrahedron: Asymmetry*, **4**, 1481-1497 (1993).
- 5) M. L. C. M. Oosterling, A. M. Schoevaars, H. J. Haitjema, and B. L. Feringa, *Israel J. Chem.*, **36**, 341-348 (1996).
- 6) W. R. Browne, M. M. Pollard, B. de Lange, A. Meetsma, and B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12412-12413 (2006).
- 7) E. M. Geertsema, Dr Thesis "From Overcrowded Alkenes towards Molecular Motors," <http://dissertations.ub.rug.nl/faculties/science/2003/e.m.geertsema/>.
- 8) Gaussian 03, Revision B.01, M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.