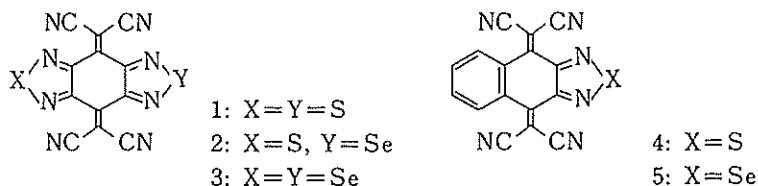


カルコゲン原子とシアノ基との相互作用による分子認識と芳香族炭化水素分離法への応用

Molecular recognition by chalcogen - cyano interactions and its application for the separation of aromatic hydrocarbons

代表研究者 東北大学理学部化学科助手 鈴木孝紀
Res. Assoc., Dept. of Chem., Faculty of Sci., Univ. of Tohoku
Takanori Suzuki

The intermolecular contacts between chalcogen atoms and cyano lone pairs were found to stabilize the crystalline state by electrostatic interaction. This interaction is one of the sources of the directionality in crystal packing of organic molecules and causes the formation of various types of inclusion lattices in the charge-transfer (CT) crystals of bis [1, 2, 5]chalcogenadiazolo-tetracyanoquinodimethanes (1-3). By using highly selective formation of CT crystals with substituted aromatic hydrocarbons, particular isomers such as *p*-xylene or 2,6-dimethylnaphthalene (2,6-DMN) could be separated from the corresponding isomer mixtures. Lattice-related interaction plays a more significant role than molecular orbital interaction in the observed selectivity for para-disubstituted benzenes. However, the latter interaction is important for the recognition of 2,6-DMN from the 2,7 isomer. [1, 2, 5]Chalcogenadiazolo-tetracyanonaphthoquinodimethanes (4 and 5) were also effective for the separation of 2,6-DMN from a C₁₂H₁₂ isomer mixture. Different recognition properties between 4 and 5 can be accounted for by the weaker electron affinity and stronger electrostatic interaction in 5 containing selenium atom than in 4 containing sulfur atom.



研究目的

本課題は結晶中におけるカルコゲン原子とシアノ基との原子間接触により、結晶状態が安定化されるという新しい相互作用に注目したものである。すなわち、一分子中に両方の相互作用部位を有するテトラシアノキノジメタン型の電子受容体(1~3)が芳香族炭化水素を電子供与体として形成する結晶性電荷移動錯体(CT結晶)を用い、上記相互作用によるクラスレート形成を通じて異性体の識別を行おうとするものである。特に本研究では相互作用の本質を追求するとともに分子識別の

機構を解明し、更に異性体分離法としての有効性を調べることを目的としている。

研究経過

既に若干の実験を行っていた1とともに、そのセレン類似体である2,3を用いて研究を行った。溶液中でのCT会合定数(K_{CT})の測定や異性体混合物との錯生成の実験とともに、複数サンプルのCT結晶についてX線構造解析を行った。また非経験的分子軌道法の計算により相互作用の本質について考察した。このab initio法による計算は分子科学研究所の田中彰治博士との共同研究であ

る。続いて同様な相互作用が期待されるものの非平面構造を有する 4 や 5 について炭化水素として供与性の強いジメチルナフタレンを選び錯形成について検討した。

研究成果

ビスカルコゲナジアゾール体 1~3 に関して

対応するジケトン誘導体とマロノニトリルとの縮合反応によって得られる 1~3 は同形の結晶構造を有しているがその電子受容性は硫黄をセレン原子に置換するに従って還元電位ではほぼ 0.1 V ずつ低下した。これは一電子還元によって生成する中央の三環性ヘテロ環部の芳香族性の違いに起因するものであり、セレナジアゾール環がチアジアゾール環よりも芳香族性が弱いことに対応する。この特徴を利用することにより、二置換ベンゼン類と 1~3 の錯形成を通じて、CT 相互作用と錯形成及びその選択性との関係を明らかにすることができた。すなわち、1 とキシレン異性体混合物との反応では高選択的にパラ体との錯体が得られ、メタ体やオルト体はその純品と 1 との混合によっても錯体を与えない。また、より電子供与性の弱いクロトルエンでも同様であった。一方、電子供与性の強いクロロアニソールではパラ体のみならずオルト体でも純品との混合では錯形成可能となり、更に供与性の増大したメチルアニソールやジメトキシベンゼンでは 3 種の異性体すべてが安定な CT 結晶を生成した。以上の結果は CT 相互作用の増大に伴い、見かけ上選択性が消失することを意味している。同様な実験を 2 について行うとキシレン異性体の場合は 1 と同様であったが、クロロアニソールやメチルアニソールの場合にパラ体の選択性が現れ、逆に供与性の弱いクロトルエンでは錯形成は起こらなかった。更に電子受容性の弱い 3 においては、錯形成はほとんど起こらず、供与性の最も強いジメトキシベンゼンと錯体を与えるにとどまった。この結果は、CT 相互作用は錯生成に必要ではあるが効果が大きすぎるとパラ体の選択性が隠されてしまうことを示している。一方、すべての異性体が純品との混合では 1 と錯形成をするメチルアニソールにおいても、その 1:1:1 混合物に 1 を作用さ

せて得られた CT 結晶では、オルト:メタ:パラの比は 2:5:93 となり、依然として混合物からの分離という観点からは有効であるという知見が得られている。また *o*-及び *p*-メチルアニソールと 1 との二種の CT 結晶については X 線構造解析を行い、どのような因子が CT 結晶の熱力学的安定性に影響を及ぼしているか検討した所、結晶中における CT 相互作用はオルト体との錯体でより有利に、また S...N≡C 相互作用による包接格子の形成はバラ体との錯体で非常に効果的であることが明らかとなった。この結果は、カルコゲン原子とシアノ基との相互作用が、分子識別の点に関しては CT 相互作用よりも重要であることを示している。また 1~3 の *ab initio* 計算からは、カルコゲンとシアノ基との接触を通じて静電的な安定化が存在していることが示唆されており、その効果の定量的な見積りは困難であるものの、結晶状態の安定性の違いを引き起こすのに十分な力であることが裏付けられた。更に 1 はジメチルナフタレン混合物から 2,6-異性体を分離するのにも威力を発揮するが、2,6-及び 2,7-ジメチルナフタレンの場合のように、2 種の異性体が共晶混合物を形成するほどよく似た分子構造を有している場合には、1 の形成する包接格子はほぼ同一のものが X 線構造解析による分子配列の比較により明らかになった。この場合には、先ほど重要性が低いと結論された CT 相互作用の効果の違いが、最終的に結晶状態の安定性の違いに反映していることが、分子の重なり及び分子軌道を合わせて考察することから結論された。

カルコゲナジアゾロナフトキノジメタン 4, 5 に関して

チアジアゾール体 4 及びセレナジアゾール体 5 はいずれもバタフライ型の変形分子であり、どちらもカルコゲン原子とシアノ基との相互作用によって対称心で関係付けられる分子が結びついた“dyad”を形成している。一方、1~3 とは異なり 4 と 5 は全く異なる結晶構造を有しており、5 の結晶中の dyad が更に Se...N≡C 相互作用で帯状に連結されているのに対し、6 の dyad は C-H...N≡C の弱い水素結合によって相互作用している

にすぎない。これはカルコゲン原子とシアノ基との接触を通じた静電的安定化が Se の場合により大きく、S の関与とするものは C-H...N≡C 水素結合と同程度であることを示唆する結果である。またジメチルナフタレンの異性体混合物に 4 や 5 を作用させた場合に、その錯生成の選択性が大きく異なっていることも興味深い。すなわち、2,6-体及び 2,7-体をそれぞれ約 10% 含む混合物から得た錯体を加熱分解すると、5 の場合には 2,6-体が 97% 以上の純度で得られるのに対し、4 の場合には 2,6-体、2,7-体はそれぞれ 38%, 11% と二つの識別能は低く、また他の異性体も多く含まれていた。ジクロロメタン中で求めた受容体 (4, 5) と 2,6-及び 2,7-ジメチルナフタレンとの EDA 錯体の生成定数 (K_{CT}) は 0°C において可能な四つの組合せに対し $2.0\sim 2.4\text{ M}^{-1}$ とほぼ等しいことは、錯形成での選択性の違いは溶液中では見られないことを示しており、生成する CT 結晶の熱力学的安定性の違いによるものであることを示唆する。2,7-ジメチルナフタレンと 5 は種々の条件の下での検討を行ったが CT 結晶を生成し得なかったため、可能な組合せの残り 3 種の CT 結晶について X 線結晶構造解析を行った。2,6-体と 4 あるいは 5 の錯体は 1:2 組成を有する同形の結晶であり、カルコゲン原子とシアノ基との接触によって形成された包接格子が特徴的であるのに対し、2,7-体と 4 との 1:1 組成の CT 結晶は、A-D-A-D の交互型カラムを有する CT 相互作用の効果が大きい構造であった。5 は 4 よりも電子受容性が弱いため、CT 相互作用が結晶状態の安定化への寄与が大きい後者のタイプの錯体を与え得なかったと推察できる。一方、同形となった 2,6-体の二つの

CT 結晶においては、シアノ基と相互作用の効果の大きい Se を含む 5 の錯体がより安定性が大きいことが予想される。すなわち 4 と 5 の選択性の違いは、5 が 4 よりも強力な相互作用を有し 2,6-体との錯生成に優利であること及び 5 が 4 よりも電子受容性が弱く 2,7-体との錯生成に不利であることの二つの効果が相乗して現れた結果とみなすことができる。以上 1~3 及び 4~5 においては類似の電子供与体をゲストとして用いた場合にも、選択性の発現機構等細かい部分での違いは見られたが、すべてに共通して見いだされたカルコゲン原子とシアノ基との相互作用がいずれの場合にも結晶状態の安定性に影響を与える共通の因子である。

今後の課題と発展

本研究で得られた知見をベースとして、現在 CT 結晶の固相反応に取り組んでいる。すなわち、1 の CT 結晶生成の相手としてビニル基のような反応活性官能基を有する炭化水素を用い、CT 光励起による結晶状態での電子移動反応に力を注いでいる。これまでのところでも CT 結晶の結晶場のみをキラル源とする不斉環化付加反応や、また反応が単結晶の状態を保ったまま進行する結晶相反応など興味深い知見が得られている。

発表論文リスト

- T. Suzuki, H. Fujii, Y. Yamashita, C. Kabuto, S. Tanaka, M. Harasawa, T. Mukai, and T. Miyashi: "Clathrate Formation and Molecular Recognition by Novel Chalcogen - Cyano Interactions in Tetracyanoquinodimethanes Fused with Thiadiazole and Selenadiazole Rings," *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3034-3043 (1992).