

単結晶X線構造解析による特異な環状有機化合物の構造決定

総合技術センター 分析分野
理工学部門 応用化学系

上田 昭子 (Shoko Ueta)
河村 保彦 (Yasuhiko Kawamura)

1. はじめに

近年、様々な分析技術が発達し、原子レベルで分子の構造を解明することが可能となった。例として、核磁気共鳴分光法 (NMR) や質量分析法 (MS), 赤外分光法 (IR) などが挙げられる。しかし、これらの手法から導き出される情報は部分構造を集めたものであり、直感的に分子の全構造を把握することは困難である。一方、単結晶X線構造解析は、X線回折像から得られる電子密度の情報により原子の空間的な位置を求め、結晶の分子構造を三次元的に出力することができる^{[1],[2]}。

今回、累積二重結合を有するテトラアリアル[3]クムレンと強力な電子受容体として知られるテトラシアノエテン (TCNE) との電子移動反応に着目し、生成した新規環状有機化合物の単結晶の作製を試みた。単結晶X線構造解析装置を用いることにより、NMRやLC-MSだけでは解析が困難であった分子構造やその特徴を明らかにした。

2. 本研究部の設備



図1 単結晶X線構造解析装置

本研究部の単結晶 X 線構造解析装置 (R-AXIS RAPID II, Rigaku) は平成 22 年度に導入され (図 1), 総合技術センターの化学系技術職員が管理を担当している。主な業

務内容としては、下記の内容が挙げられる。

- ・ 依頼測定・構造解析
- ・ 学生による結晶整形, マウント, 測定, 構造解析の指導
- ・ 結晶作製のアドバイス
- ・ 装置の維持管理 (管球・冷却水交換など)
- ・ 使用料の集金
- ・ エックス線作業主任者

3. 研究背景

[3]クムレン (別名 ブタトリエン) は, sp 炭素を共有した累積二重結合を 3 つ有する不飽和炭化水素である。これらの累積二重結合は特徴的な直線構造を有しており, 構成するそれぞれの炭素が反応点となり得ることから, 多様な反応を引き起こす。一方, 電子受容体として知られるテトラシアノエテン (TCNE) は, アルケンの π 軌道のエネルギーが非常に低いことから, 多くの反応を導くことが知られている。

そこで本研究では, テトラアリアル[3]クムレン **1** と TCNE との電子移動反応を検討し (図 2), その生成物の単結晶作製と構造解析を試みた。

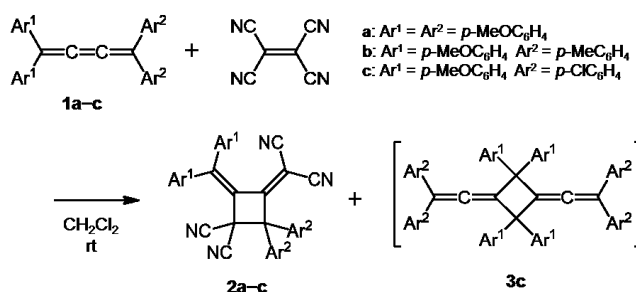


図2 [3]クムレン **1** と TCNE の反応

4. 実験結果

4. 1 テトラアリアル[3]クムレンと TCNE の反応及び生成物の結晶作製

クムレン **1** と TCNE を塩化メチレン中室温

下攪拌すると、3 時間程度で溶液の色は黄色から濃赤色へと変化した。再結晶により精製した後、蒸気拡散法により主生成物の赤色針状結晶を得た。また、左右非対称なクムレン **1c** の反応において、副生成物として少量の黄色針状結晶が確認された。ここで蒸気拡散法について説明する。例えば、小試験管に試料溶液を加え、それをひとまわり大きいバイアル瓶に入れる。小試験管の外は溶解度の低い揮発性の溶媒で浸してバイアル瓶を密閉し、数日～数週間放置する。バイアル瓶の中で揮発性の溶媒が拡散し、小試験管の溶液に対する試料の溶解度が下がって結晶が析出する^[3]。今回は、試料を溶かすことのできる塩化メチレン及び貧溶媒としてヘキサンを使用した。

4. 2 X線構造解析結果と反応機構

NMR 及び LC-MS により、[3]クムレン **1** の中央の C=C 結合と TCNE が環化付加したことが予想されたが、主生成物 **2** 及び副生成物 **3** の詳細な構造については不明であった。そこで、作製した単結晶を用いて X 線構造解析を行った。実体顕微鏡を用いて亀裂や筋の入っていない透明度の高い結晶を選択し、カミソリで 0.3 mm 以下の大きさに整形した。予め 16 mm にカットした細いガラス棒の先端に二液混合系接着剤を塗布し、結晶を固定した。X 線管球はターゲット Cu, コリメータは直径 0.3 mm のものを使用した。

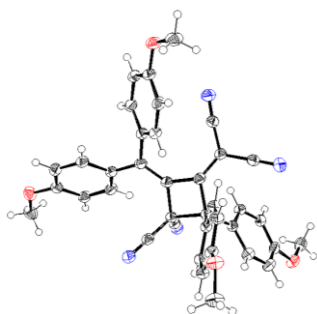


図 3 Head-to-tail 型ジアリールアレンダイマー **2a** の ORTEP 図 (CCDC 937944)

まず、クムレン **1** と TCNE の反応による主生成物 **2** の解析結果を図 3 に示す。主生成物 **2** は、四員環を有する head-to-tail 型のジアリールアレンダイマーであることが明らかとなっ

た。この結果と NMR の反応追跡結果から、[3]クムレン **1** の中央の C=C 結合と TCNE との [2+2] 環化付加により中間体として head-to-head 型のアレンダイマーが生成した後、さらに四員環がラジカル開裂してより安定な **3** へと再配列していると考えられた。

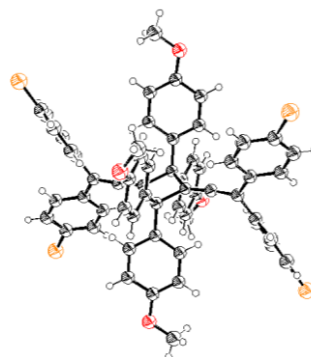


図 4 Head-to-head 型クムレンダイマー **3c** の ORTEP 図 (CCDC 937947)

また、副生成物として得られた黄色針状結晶についても X 線構造解析を行った結果、head-to-head 型クムレンダイマー **3c** であることが確認された (図 4)。左右非対称なクムレン **1c** では電子の偏りが非常に大きいため、電子に富んだメトキシフェニル側の末端 C=C 結合同士が [2+2] 環化付加し、二量化したと考えられた。

4. 3 アレンダイマー **2** の MeOH 中における反応

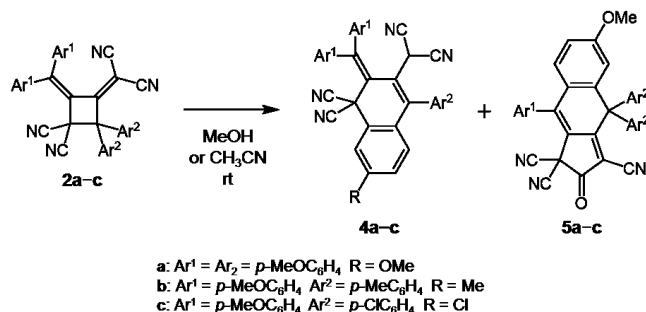


図 5 アレンダイマー **2** の MeOH 中の反応

アレンダイマー **2** は塩化メチレン等の非極性溶媒中では安定であるが、MeOH や CH₃CN などの極性溶媒中では非常に不安定であり、溶液の色は赤色から暗黄色へと変化した (図 5)。LC-MS の結果より、生成物は **2** の構造

異性体であると予想された。生成物を蒸気拡散法 (MeOH-シクロヘキサン) により結晶化させたところ、主生成物として黄色針状結晶とわずかに赤色結晶が得られた。X 線構造解析の結果から、主生成物 **4** と副生成物 **5** はそれぞれ特徴的な二環性あるいは三環性化合物であることが確認された (図 6, 7)。アレンダイマー **2** の四員環が極性溶媒中開裂してイオン中間体を生成した後、より安定な六員環化合物 **4** へと再配列していると考えられた。副生成物 **5** に関しては、同様のイオン中間体を経た後、分子内求核置換反応により三環性イミン中間体を生成し、さらに加水分解されて生成したと推測された。LC-MS においても化合物 **5** の生成が確認され、さらにわずかなイミン中間体の存在が認められた。

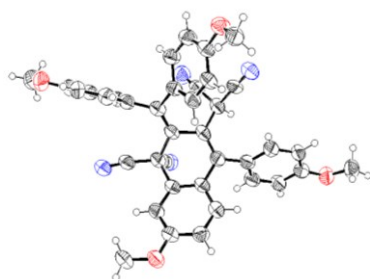


図 6 化合物 **4a** の ORTEP 図 (CCDC 942250)

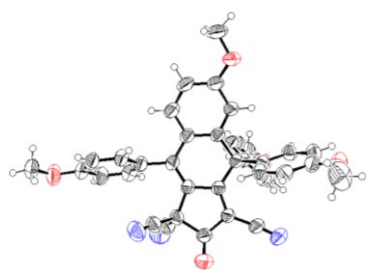


図 7 化合物 **5a** の ORTEP 図 (CCDC 958311)

5. まとめ

近年、単結晶 X 線構造解析装置は自動化やデータ解析ソフトウェアの機能向上により、非常に簡便かつ身近な分析装置となってきた。比較的容易に結晶化する有機化合物の場合、構造解析の手法として X 線構造解析の利用頻度が高まっている^[2]。

本研究では、[3]クムレンと TCNE の反応に着目し、生成した新規有機環状化合物の構造決定を試みた。様々な溶媒で生成物の結晶化を検討し、X 線構造解析を行った。クムレン **1** と TCNE は[2+2]環化付加の後再配列し、head-to-tail 型アレンダイマー **2** を形成していることが明らかとなった。アレンダイマー **2** は、シアノ基を 4 つ有する特徴的な四員環構造であり、新しい電子受容体としての活用が期待される。また、**2** の四員環は極性溶媒中容易にイオン開裂し、二環性化合物 **4** 及び三環性化合物 **5** を与えた。両化合物ともに、X 線構造解析により構造決定した。

単結晶 X 線構造解析の結果に関する情報は、CIF (Crystallographic Information File) にすべて記載される。X 線構造解析結果を論文に投稿する際、多くの場合 CIF の提出が求められる^[1]。本研究においても、IUCr (国際結晶学会) の checkCIF/PLATON により、投稿する雑誌が求めるレベルに達しているかを判定し、CIF を提出した^[4]。

今回、結晶の作製から単結晶 X 線測定、構造解析、結晶構造の論文投稿までの一連の流れを経験することができた。習得した知識や技術を今後の業務に十分生かしていきたい。

謝辞

最後に、解析をご指導いただいた株式会社リガクの佐藤寛泰様に深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] 株式会社リガクホームページ
<https://www.rigaku.co.jp/members/year/pdf/vol.41/J0412009TN2.pdf>
<https://www.rigaku.co.jp/members/year/pdf/vol.44/J0441027TN6.pdf>
- [2] 関宏子, 石田嘉明, 関達也, 前橋良夫, “分析化学実技シリーズ応用分析編 3 有機構造解析”, 共立出版, pp.129–164.
- [3] 大場茂, 矢野重信, “化学者のための基礎講座 12 X 線構造解析”, 朝倉書店, pp.29–30.
- [4] S. Ueta, K. Hida, M. Nishiuchi, Y. Kawamura, *Org. Biomol. Chem.* 12, pp.2784–2791, 2014.