

センター機器を用いた研究—特に単結晶 X 線解析装置

科学分析支援センター長・理工学研究科物質科学部門 石井 昭彦

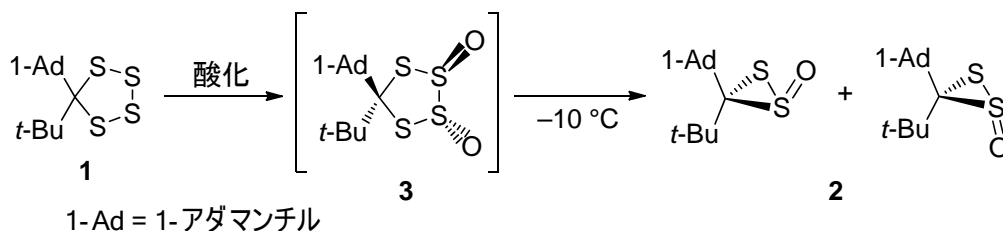
はじめに

埼玉大学に着任して二十数年が経ったが、その間、分析センターの装置には大変お世話になっている。文字通り、センターの分析装置なしでは研究自体が成り立たない状況である。センターで利用する装置として主なものは、核磁気共鳴装置 (NMR)、質量分析装置 (MS)、赤外分光計 (IR)、そして単結晶 X 線結晶構造解析装置 (単に X 線と略す) である。この中でも、とりわけ現在の研究には、NMR と X 線が欠かせないのであるが、センター設置 30 年記念号にあたり、本稿では、分析センターの X 線が非常に重要な役割を果たした、現在の研究テーマにも繋がっている十数年前の研究とその後の展開について紹介する。

テトラチオラン 2,3-ジオキシドの単離と構造解析

当時から硫黄 (S) やセレン (Se) の入った有機化合物の合成と反応に関する研究を行っていた。セレンについては、 ^{77}Se 核という安定同位体が 7.6% ほど存在するため NMR で比較的容易に情報が得られるのであるが、硫黄に関しては言えば、NMR 活性な核は天然存在比 0.76% の ^{33}S 核であり、しかも、核スピンの $3/2$ であるため、実用的な情報を NMR から得ることは現在でも容易ではない。従って、硫黄の入った新規化合物の構造決定には特に慎重を要し、機器分析だけでなく (場合によっては不安定なため MS 測定もできない)、誘導化実験なども行って構造決定を行っていた。

さて、1998 年当時、硫黄を 4 個含むテトラチオランと呼ばれる環状化合物 **1** の酸化反応を検討していた。この反応では、最終的にジチイランオキシド **2** が生成する (スキーム 1)。ジチイランオキシド自体、当時の当研究室の主要研究テーマであり、当研究室で初めて合成された珍しい化合物であるが¹⁾、問題はテトラチオラン **1** からジチイランオキシド **2** に至る中間体 (溶液中、 -10°C 以上で分解する) の構造である。幸い、大学院生の慎重な低温再結晶により単結晶を得ることができ、早速、1994 年に設置されていた X 線 (マックスサイエンス MXC18K) にかけてみた。結晶の質が悪かったり、ディスオーダー (不規則性) があつたりと、簡単には満足できる結果が得られなかったが、数回目の測定で、ようやくそれをテトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** と構造決定することができた (図 1)²⁾。この化合物の重要な部分は $-\text{S}-\text{S}(=\text{O})-\text{S}(=\text{O})-\text{S}-$ である。硫黄、酸素ともに NMR で情報を得るのは難しく、 ^1H -および ^{13}C -NMR で分子の対称性、IR でスルホキシド ($\text{S}=\text{O}$) 基の存在、元素分析で分子式は分かるとしても、この化合物の構造決定には X 線が決定的であった。



Scheme 1

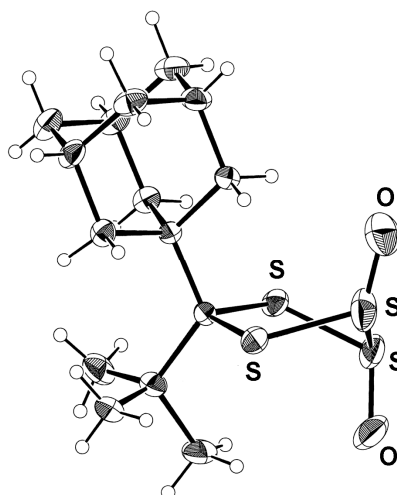
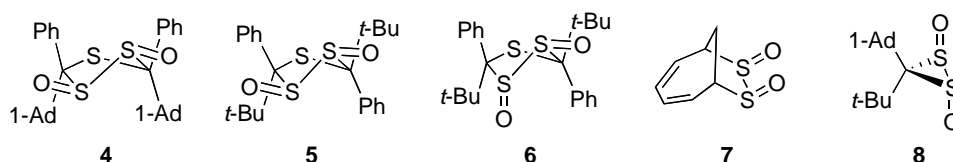


図 1. テトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** の構造

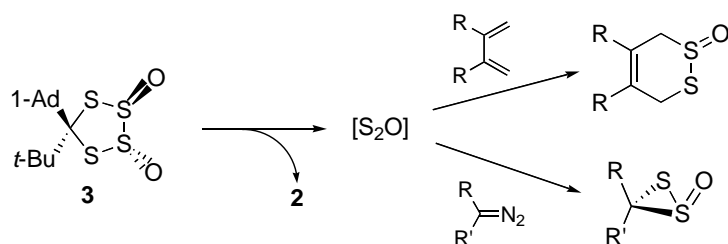
テトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** の $-S-S(=O)-S(=O)-S-$ 部は、 $-S(=O)-S(=O)-$ 基を含んでいる。この基をもつ化合物は *vic*-ジスルホキシド (*vic*- = vicinal 隣接の) と呼ばれ非常に不安定と考えられていたが³⁾、化合物 **3** は期せずして、安定に単離、構造解析された *vic*-ジスルホキシドの初めての例となった。

その後の展開

テトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** が安定に単離されたのは、不安定な $-S(=O)-S(=O)-$ 基が環状構造の中に組み込まれていることがポイントであり、その後の展開の一つとして、以下に示すような、環状 *vic*-ジスルホキシド、すなわち、1,2,4-トリチオラン 1,2-ジオキシド **4**⁴⁾, **5**⁵⁾, **6**⁵⁾、二環式 *syn*-ジスルホキシド **7**⁶⁾、ジチイラン 1,2-ジオキシド **8**⁷⁾ を合成することができた。構造はすべてセンターの X 線により決定している。ちなみにこれらの中で最も長い硫黄-硫黄結合は **7** の 2.341(2) Å、次は **3** の 2.301(1) Å である (通常の硫黄-硫黄結合長は 2.03–2.05 Å)。



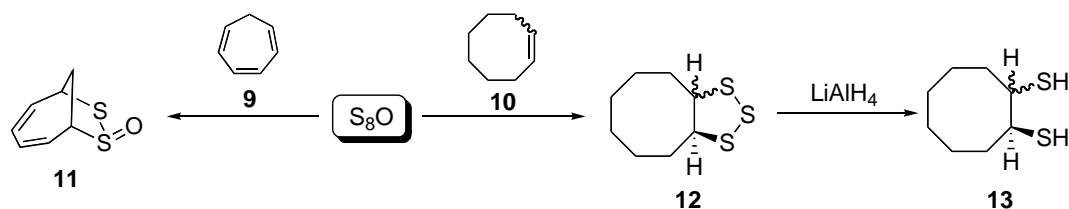
もう一つの展開は、**3** から **2** の生成機構に関わることである。化合物 **3** から化合物 **2** を引くと残るのは S_2O である。 S_2O 自体は 50 年程前から気相中で分析されており、また、木星の衛星のイオの火山ガス中に含まれていることが知られている。私たちは化合物 **3** が S_2O の溶液中でのよい発生源になるのではないかと考え、結果として、1,3-ブタジエン類やジアゾ化合物との反応によりそれを示すことに成功した (スキーム 2)⁸⁾。



Scheme 2

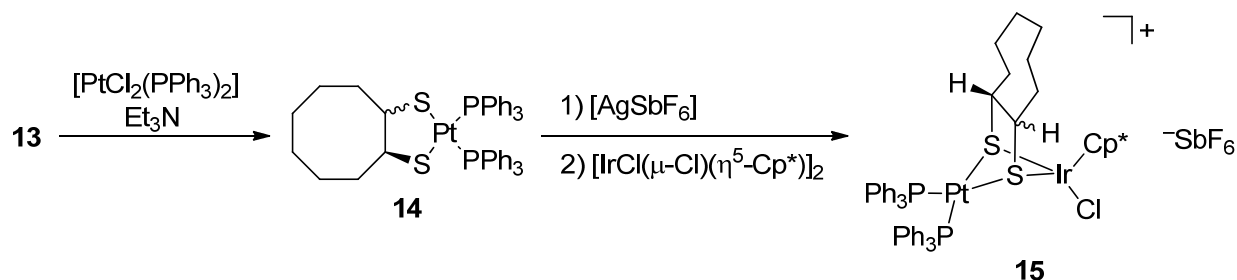
ここで、 S_2O をさらに有機合成に利用するために、より簡便に大スケールで調製できる S_2O 源が必要であった。そのような試薬として単体硫黄 (S_8) の酸化物 S_8O を考え、スキーム 2 と同様の反応を行ってみた

ところ、収率としては劣るものの、同様な結果が得られた⁸⁾。そこで、この S_8O と反応するものは他にないかと探索したところ、シクロヘプタトリエン(**9**)や *cis*-および *trans*-シクロオクテン(**10**)が反応してそれぞれ対応する含硫黄化合物を生成することが分かった(スキーム3)^{6,9)}。**9**との反応物である二環式チオスルフィナート**11**は先の**7**の前駆体である⁶⁾。また、**10**との反応では S_3 が捕捉されたかたちのトリチオラン**12**が生成した。これは、適当な捕捉剤がないとき、 S_2O が S_3 と SO_2 に不均化するのに対応するが、実際に溶液中でそのような不均化反応が起こっているかは不明で、 S_8O と**10**が直接反応していることも考えられる。**12**を酸化すると、一酸化物から四酸化物までの位置および立体異性体が生成するが、これらの構造決定はまず NMR で推定した後、最終的には X 線により決定した⁹⁾。**12**を水素化アルミニウムリチウム($LiAlH_4$)で還元するとジチオール**13**が得られた。



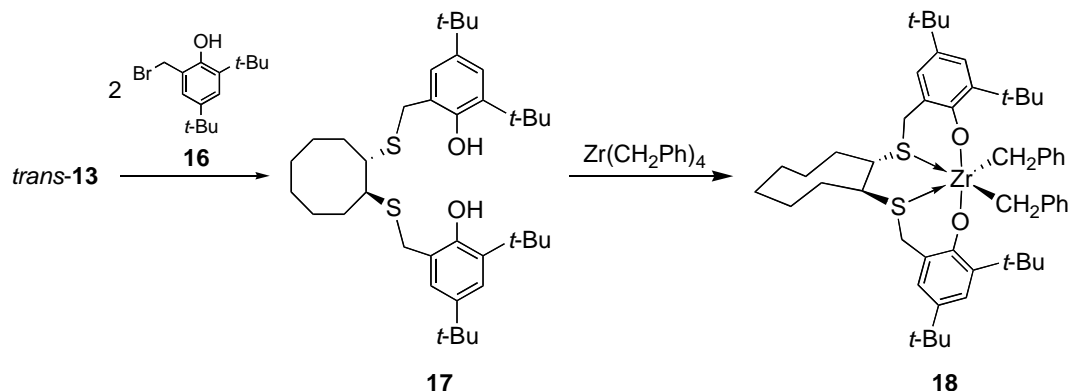
Scheme 3

この研究のさらなる展開としてジチオール**13**を金属錯体の配位子として用いることを検討した。特に *trans*-**13**は C_2 対称性をもつので、光学活性な *trans*-**13**を用いて不斉合成への展開も考えられる。現在、二座配位子および四座配位子のコアとしての利用を検討しているが、*trans*-**13**はより簡便に大量合成できる別法で合成している¹⁰⁾。二座配位子としては、*cis*-および *trans*-**13**から白金錯体**14**を合成し、次いで白金-イリジウム錯体**15**へと誘導した。この二核錯体**15**はアルキンのヒドロシリル化のよい触媒となる¹¹⁾。



Scheme 4

一方、*trans*-**13**に2当量の臭化ベンジル誘導体**16**を反応させて[OSSO]型四座配位子**17**を合成し、これに $Zr(CH_2Ph)_4$ を作用させて C_2 対称性のジルコニウム錯体**18**を得た。この**18**に $B(C_6F_5)_3$ や $(Ph_3C)[B(C_6F_5)_4]$ などを作用させるとベンジル基の一つが取れて対応する Zr カチオン錯体となるが、これは1-ヘキセンのポリマー化の高活性触媒となり、生成するポリ(1-ヘキセン)はほぼ完璧なイソタクチックポリマーであった¹²⁾。現在、配位子**17**を用いる様々な金属錯体の合成と反応性、**17**や**18**の8員環部の員数を変えた化合物の合成や反応性を検討している。



Scheme 5

以上, テトラチオラン 2,3-ジオキシド **3** の構造決定からの現在の研究に至る展開について紹介したが, 本研究は文献に挙げた共著者との創意工夫と努力によるものであり, 共著者のすべてに感謝いたします. また, 本稿では触れませんでした, 特に MS の測定において様々なトラブルに親切に対応して下さいったセンター技術職員であった久保正雄さん, 長年にわたり元素分析をして頂いた森久保恵美子さんに, あらためて感謝申し上げます.

文献

1. (a) A. Ishii, T. Akazawa, M.-X. Ding, T. Honjo, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4914 (1993). (b) 石井昭彦, 有機合成化学協会誌, **55**, 897 (1997).
2. A. Ishii, M. Nakabayashi, J. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7959 (1999).
3. 石井昭彦, 有機合成化学協会誌, **64**, 395 (2006).
4. H. Oshida, A. Ishii, J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5033 (2002).
5. H. Oshida, A. Ishii, J. Nakayama, *J. Org. Chem.*, **69**, 1695 (2004).
6. A. Ishii, S. Kashiura, H. Oshida, J. Nakayama, *Org. Lett.*, **6**, 2623 (2004).
7. A. Ishii, M. Ohishi, K. Matsumoto, T. Takayanagi, *Org. Lett.*, **8**, 91 (2006).
8. A. Ishii, T. Kawai, K. Tekura, H. Oshida, J. Nakayama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1924 (2001).
9. (a) A. Ishii, M. Suzuki, R. Yamashita, *Tetrahedron*, **62**, 5441 (2006). (b) A. Ishii, M. Suzuki, T. Sone, N. Nakata, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **184**, 1184 (2009).
10. A. Ishii, A. Ono, N. Nakata, *J. Sulf. Chem.*, **30**, 236 (2009).
11. N. Nakata, M. Sakashita, C. Komatsubara, A. Ishii, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 447 (2010).
12. A. Ishii, T. Toda, N. Nakata, T. Matsuo, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 13566 (2009).