

ヘテロ原子を含む有機アクセプター分子の合成

鈴木 和治

博士 (理学)

総合研究大学院大学

数物研究科

構造分子科学専攻

平成十二年度
(2000年)

目次

第1章 序論	1
1.1 有機電気伝導体の発展	1
1.2 アクセプター分子の発展	4
1.3 アクセプター分子に関する問題点	8
1.4 論文の目的と構成	9
1.5 参考文献	11
第2章 Thieno[3,4- <i>b</i>]pyrazineあるいはthieno[3,4- <i>c</i>][1,2,5]thiadiazole骨格を含むアクセプター	13
2.1 序論	13
2.2 結果と考察	14
2.2.1 合成	14
2.2.2 電気化学的性質	16
2.2.3 分子構造と性質	20
2.2.4 電荷移動錯体の結晶構造と性質	27
2.3 結論	32
2.4 実験	33
2.5 参考文献	40
第3章 ピスあるいはトリスキノイド骨格を持つアクセプター	41
3.1 序論	41
3.2 結果と考察	42
3.2.1 合成	42
3.2.2 電気化学的性質	44
3.2.3 分子構造と性質	48
3.2.4 ラジカルアニオン塩の結晶構造と性質	55
3.3 結論	62
3.4 実験	63
3.5 参考文献	69
第4章 ヘテロ原子上に大きなHOMO-LUMO 係数を持つアクセプター	70
4.1 序論	70
4.2 結果と考察	73
4.2.1 合成	73
4.2.2 電気化学的性質	76
4.2.3 分子構造と性質	78
4.3 結論	84
4.4 実験	85
4.5 参考文献	90
第5章 まとめ	91
発表論文	94
謝辞	95
付録 結晶構造解析の詳細	96

第1章 序論

1.1 有機電気伝導体の発展

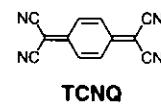
絶縁体とみなされていた分子性の有機化合物に伝導性を持たせようとする試みはグラファイト層間化合物(Graphite Intercalation Compound : GIC)の研究に始まる。グラファイトは、異方性の強い層状構造を持つ物質であり、層方向には 100 Scm^{-1} 、層に垂直方向には 1 Scm^{-1} 程度の電気伝導性を示す。アルカリ金属やハロゲンなどをドーピングすることにより伝導性が著しく増加する。また、K, Cs, Rbの層間化合物⁶⁾ではごく低温ではあるものの超伝導を示すことが明らかにされている。

グラファイトの断片と見なすことのできる多環芳香族化合物を用いた研究が行われた。その研究から赤松、井口、松永らによりペリレン-臭素付加体⁷⁾が半導体程度の伝導性を示すことが明らかにされ、有機電気伝導体の研究が始まつた。

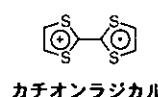
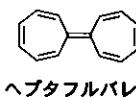
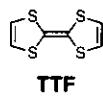


アミン-キノン ドナーとして縮合多環芳香族や、芳香族アミン類、アクセプターとしてキノン類や共役ポリシアン化合物、芳香族ニトロ化合物などを用いた電荷移動錯体の研究がなされた。

TCNQ(7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane)は最も代表的なアクセプターである。1960年に合成された^{8,9)}。TCNQを成分として高伝導性を示す電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩が数多く作成された。その中から(NMP)(TCNQ)のように金属的な温度変化¹⁰⁾を示すものも見つかっている。次に述べるTTFが登場するまで、有機電気伝導体の研究では中心的な役割を果たした。

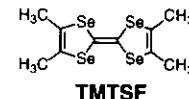


TTF(tetrathiafulvalene)は1970年にWudlらにより合成された¹¹⁾。TTFはヘptaフルバレンを硫黄により等電子置換した7π系化合物である。酸化に伴い6π電子系が生成するためカチオンラジカルが安定化される¹²⁾。TTFの登場以来、有機系ドナーの多くはTTFを基本骨格としている。1973年Ferrarisらによ



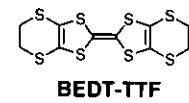
よってTTF-TCNQ錯体¹²⁻¹⁴⁾が作成された。この電荷移動錯体は室温でも高い伝導度を示し、低温まで金属的な伝導挙動を示した。さらに同じようにTTF-TCNQ錯体の伝導度測定を行ったGaritoらにより、60Kでの超伝導を発見したとの報告がなされた^{15,16)}。その後、数多くの追試がなされ、超伝導の存在は否定された。しかし、この発表により、TTF系ドナーを用いた有機伝導体の研究が盛んに行われるようになった。

TMTSF(tetramethyl tetraselenafulvalene)は1974年Bechgaard¹⁷⁾らにより合成された。TMTSFはTTFの硫黄をセレンで置換したTSFのTCNQ錯体が29Kまで金属であることから、その誘導体の一つとして合成された。TMTSFを用いた電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の結晶中にはSe-Se間での原子間距離が短くなってしまっており二次元的に広がった原子間接触が観

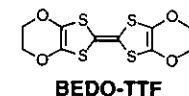


測されている。さらに、加圧することにより結晶中での分子間距離を小さくして次元性を増加させることができる。1980年Jeromeらは(**TMTSF**)₂**PF₆**¹⁸⁾が6.5kbarの加圧下において有機化合物では初めて超伝導体(Tc=1.5K)となることを発見した。同様に圧力存在下、(**TMTSF**)₂**X**、(X=**AsF₆**、**SbF₆**、**TaF₆**、**ReO₄**)でTc=1K程度の超伝導体が発見された。1981年Bechgaardらは常圧下で初めての有機超伝導体(**TMTSF**)₂**ClO₄**(Tc=1.4K)を発見した¹⁹⁾。**TMTSF**系ラジカルアニオン塩は結晶内に二次元状のSe-Se間の原子間接触が現れているが、バンド計算の結果では(擬)1次元金属に分類される。

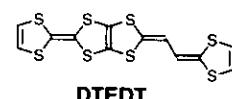
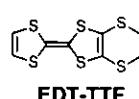
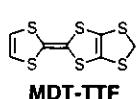
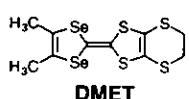
BEDT-TTF(bis(ethlenedithio)-tetrathiafulvalene)は1978年Mizuno²⁰⁾らにより合成された。**BEDT-TTF**からは数多くの超伝導体が合成された。初めに、1983年Parkinらにより(**BEDT-TTF**)₂**ReO₄**²¹⁾が4Kbarの圧力存在下、超伝導相が(Tc=2K)確認された。同じ1983年Yagubskiiらにより常圧超伝導体(**BEDT-TTF**)₂**I**₃(Tc=1.5K)が発見された²²⁾。**BEDT-TTF**系有機伝導体からは、多くの二次元金属が作製されている。**BEDT-TTF**の特徴は末端エチレン基のコンフォメーション変化のためにカラム内での相互作用が弱まり、代わりにカラム間でのS-S原子間接触が強くなるために二次元伝導体となることである。また、多形結晶が多く得られるのも特徴の一つで、(**BEDT-TTF**)₂**I**₃は様々な多形結晶(α, β, θ, κなど)を与える²³⁾。超伝導を示すのはβ, θ, κ型であるが、特に、κ型の結晶構造にはドナー分子のカラム構造がみられず、S-S原子間接触が電子の伝導経路になりうることを示している²³⁾。κ型の結晶からは超伝導体が数多く発見されており、バンド計算の結果、二次元金属であることが明らかにされている。**BEDT-TTF**が開発されたことによって、κ-(**BEDT-TTF**)₂**Cu[N(CN)₂]Cl**のTc=12.8K²⁴⁾を最高に臨界温度が10Kを越える有機超伝導体の合成が可能になった。



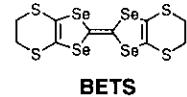
BEDO-TTF(bis(ethlenedioxy)-tetrathiafulvalene)は1989年、鈴木らにより合成された²⁵⁾。**(BEDO-TTF)₂Cu₂(NCS)₃**²⁶⁾からTc=1Kの超伝導体が得られている。カチオンラジカル塩からは数多くの金属が得られている。対イオンの形状によらず結晶内での**BEDO-TTF**分子配列が一定であるため、酸素の原子間接触による分子の自己配列の作用があるとされている。



非対称ドナー DMET(dimethyl(ethylenedithio)-diselenadithiafulvaene)²⁷⁾は**TMTSF**と**BEDT-TTF**を組み合わせた非対称型ドナーである。1986年に菊池らにより合成された。**TMTSF**や**BEDT-TTF**に較べ、分子構造の対称性が低く、このような分子は金属状態を安定に保つためには不利であると考えられていた。1987年に(**DMET**)₂**Au(CN)₂**²⁸⁾を初めとして10種類近くの超伝導体が得られている。**MDT-TTF**²⁹⁾、**EDT-TTF**などの非対称ドナーも超伝導体を与える。これら非対称ドナーによる超伝導体のTcは1-4Kである。御崎らにより**TTF**拡張型の分子が合成されている。1995年には**DTEDT**から超伝導(**DTEDT**)₂**Au(CN)₂**(Tc=4K)が得られている³⁰⁾。

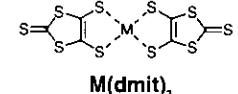


BETS(bis(ethlenedithio)-tetraselenafulvalene)は、1991年に加藤らにより合成された³¹⁾。**BEDT-TTF**分子の硫黄原子を原子半径の大きなセレンで置き換えることにより、原子間接触が強まることが期待される。ラジカルカチオン塩では λ -**(BETS)₂GaCl₄³²⁾などで超伝導体が得られている。また、1999年には**(BETS)₂Cl₂TCNQ**³³⁾が、ドナー系有機伝導体として初めての電荷移動錯体型の超伝導体($T_c=1.3\text{K}$)が見つかっている。**

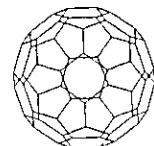


一般にラジカル塩中の対アニオンは、対電荷の保持あるいは結晶格子を組み立てる補助成分として用いられ、物性には直接影響を及ぼすものではなかった。小林らは、対イオンに磁性を持つ遷移金属化合物を用いて磁性が関連する伝導体の合成を行った。 λ -**(BETS)₂Fe_xGa_(1-x)Cl₄³⁴⁾では、超伝導相の低温側に絶縁相が見つかっている。このように新たな物性を示す伝導体の開発が進められている。**

M(dmit)₂ アクセプター系では、次に述べる**C₆₀**とともに超伝導体が得られている。**M(dmit)₂**はNi、Pd、Ptなどの中心金属(M)にジチオレン(4,5-dimercapt-1,3-dithiol-2-thione)が配位した金属錯体である。白金一次元錯体(**KCP**)とは異なり、金属原子間でのd軌道の重なりではなく、配位子間での軌道相互作用により伝導経路が形成される。1986年、電荷移動錯体**TTF[Ni(dmit)₂]₂**³⁵⁾から超伝導体が見つけられた($T_c=1.6\text{K}$, 2kbar)。また、1987年ラジカルアニオン塩として、アンモニウム塩($\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Ni(dmit)}_2]$ ³⁶⁾からも超伝導体($T_c=5\text{K}$, 7kbar)が得られている。この場合、伝導経路は完全にアクセプター分子により形成されている。結晶内には硫黄原子による原子間接觸が多数現れているが、軌道の対称性を考慮すると軌道間での相互作用は少なく、バンド計算の結果は**M(dmit)₂**錯体の多くが一次元金属であることを示す。 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}[\text{Ni(dmit)}_2]$ ^{37,38)}ではアクセプターが橋掛け状の配列を持った特徴的な分子配列をとることにより二次元金属となる。



C₆₀は1985年にKroto, Smallyらにより星間物質の一つである炭素クラスターの研究の際に、炭素60個からなる安定クラスターとして発見された³⁹⁾。彼らはこの炭素クラスターの予想構造として、非常に高い安定性を理由にダングリングボンドを持たない球状のサッカーボール型分子を提案した。1990年、Krätschmerらにより、**C₆₀**の大規模合成法が発見され、結晶試料を用いた測定の結果、Krotoらの予想通り球状分子であることを示唆する結果が得られた⁴⁰⁾。**C₆₀**は、三重縮退したLUMOを持ち、弱いアクセプターとして働く。強いドナーであるアルカリ金属、アルカリ土類金属とアニオン塩を生成する。1991年、Hebardらにより**K₃C₆₀**薄膜が $T_c=18\text{K}$ で超伝導を示すことが明らかにされた⁴¹⁾。さらに各種アルカリ金属、アルカリ土類金属によるラジカル塩が作製された。 T_c と格子定数には相関関係があり、格子体積の大きなものほど高い T_c を示す事が明らかになった。1995年には12.1kbarの圧力存在下**Cs₃C₆₀**⁴²⁾が40Kで超伝導を示すことが明らかになった。この臨界温度は、1986年BednorzとMüllerらにより発見され、後の酸化物高温超伝導体の発見につながった**La_{s-x}Ba_xCu_sO_{6(3-s)}**⁴³⁾の臨界温度(35K)を越えるものである。**C₆₀**の発見によって有機超伝導体は急激な発展を遂げた。



C₆₀

C₆₀のアルカリ金属塩では交互積層型の結晶構造をとる。このような結晶構造からは金属が得られ

ないとされていたが、**C₆₀**系ラジカル塩ではアルカリ金属イオンのサイズが小さく、球状の構造を持つ**C₆₀**分子のπ軌道同士が直接重なることにより三次元的な伝導経路を持つ金属である事が明らかになった。

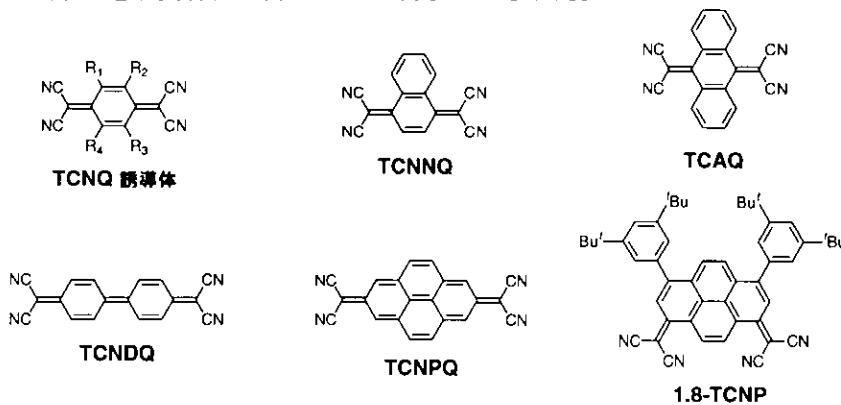
以上のように、有機電気伝導体からは7種類(ドナー系5種類、アクセプター系2種類)の超伝導体が得られている。超伝導体の開発は有機電気伝導体の研究を進めるうえで一つの目標であったに違いない。**TTF**に始まり、**TMTSF**, **BEDT-TTF**へと発展したドナー分子の合成は有機伝導体の研究に大きな成果をもたらした。また、**TTF**からの発展を経てきたために有機超伝導体を構成する7種類の分子のうち、6種類(**TMTSF**, **BEDT-TTF**, **BEDO-TTF**, **DMET**, **BETS**, **M(dmit)₂**)が**TTF**の構成単位である1,3ジチオール環(あるいは、そのSe置換体)を含んでいる。

有機超伝導体の構成分子のなかで唯一**TTF**系化合物と異なる**C₆₀**は、有機超伝導体の臨界温度を一気に上昇させ、大きな発展をもたらした。しかし、その発見と合成は、合成化学あるいは物質科学とは異なる分野の科学者の研究によってなされており、物質開発に大きな寄与を与える新分子の発見が依然として意外性や偶然性に支配される面が大きいことを示す。

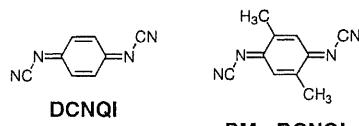
1.2 アクセプター分子の発展

ドナー分子の膨大な研究には及ばないものの、アクセプターの合成研究も数多くなされてきた。代表的なアクセプターを例に挙げる。

TCNQに各種置換基を導入した誘導体⁴⁴⁾の合成は**TCNQ**が合成された当時から数多く研究されている。また、π電子系拡張型の類縁体の合成も数多くなされている。π電子系拡張型の例としてキノイド環にベンゼン環を縮環させていく**TCNNQ**⁴⁵⁾や**TCAQ**⁴⁶⁾などのタイプとキノイド環を連ねる**TCNDQ**⁴⁷⁾タイプ、さらに、その両方を用いたピレン骨格などの多環芳香族環を使用した**TCNPQ**⁴⁸⁾などがある。**TCAQ**⁵⁰⁾タイプではベンゼン環のペリ位水素とジシアノメチレン基との立体反発によりベンゼン環が避けあうように歪んだ分子構造を持つ。また、このタイプのアクセプターは一般に還元電位が低く、弱いアクセプターである。**TCNDQ**や、**TCNPQ**は不安定なために中性状態で単離されることはなく、かわりにアニオン塩として得られる。最近、ピレン骨格を持つ安定な**1,8-TCNP**⁴⁹⁾誘導体が杉浦らによって合成され、良好な電子受容性を持つことが明らかになった。



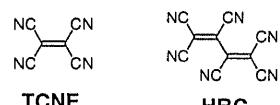
DCNQI は**TCNQ**のジシアノメチレン基をN-シアノイミノ基で置換した分子である。1984年にAumüller, Hünigらにより合成された⁵¹⁾。無置換体には、N-シアノイミノ基の配向により2種類の



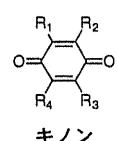
異性体が存在するが、異性体の混合を避けるために2, 5位に置換基を導入し、配向を固定したものが用いられる場合が多い。**TCNQ**と同程度のアクセプター性を持ち、さまざまな電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩を形成する。ジメチル置換体(**DMe-DCNQI**)のラジカル塩からは室温付近で金属状態を示すものが得られている。特に興味深いのは銅塩**Cu(DMe-DCNQI)₂**⁵²⁾である。4つの**DMe-DCNQI**分子が銅イオンに配位した結晶構造を持ち、三次元状の伝導経路を形成している。Hünigらによれば、N-シアノイミノ基がジシアノメチレン基に較べ嵩高さが少ないことからこのような結晶構造が可能になったとしている。**Cu(DMe-DCNQI)₂**は通常の有機電気伝導体と異なり、圧力を加えることにより金属-絶縁体転移を示す。また、温度の低下に伴い、金属-絶縁体へと相転位した後、再び金属状態へと相転位するreentrant転移を示す。これらの相転移のメカニズムは各種重水素置換体を用いた詳細な研究によって明らかにされた。**DMe-DCNQI**の発見によって特異的な伝導挙動を示すd-π系伝導体の存在が明らかにされた。

M(dmit)₂、および**C₆₀** これらについては1.1章で述べた通りである。

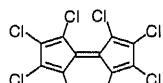
シアノ化合物 共役系に電子吸引性の置換基としてシアノ基を導入したアクセプターとして**TCNE**, **HCB**等がある。これらポリシアノ化合物では還元によって生じるラジカルアニオン種が共鳴することによって安定化される。強い電子受容性を示すが、分子サイズが小さいために分子内クーロン反発が大きい。デカメチルフェロセンと**TCNE**との電荷移動錯体は低温で強磁性体を与える。



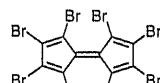
キノン 母体骨格であるベンゾキノンはアクセプター性が弱い。電子吸引性の置換基を導入したものが数多く合成されている。分子サイズが小さなことから分子内クーロン反発が大きく第二還元が起こりにくい。



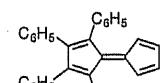
ペンタフルバレン 5π電子系を持ち、還元により6π電子系を生じることによってラジカルアニオンを安定化することが予想され、電子受容体として作用するものと期待された。無置換体の合成が試みられたが、不安定なために単離されていない。塩素置換体^{53),54)}、臭素置換体⁵⁴⁾、1,2,3,4-テトラフェニル置換体⁵⁵⁾、1,2,3,5,6,7-ヘキサフェニル置換体⁵⁶⁾などが単離されている。塩素置換体では結晶構造解析が行われており、1,4-8,5位の塩素間での立体反発のため、5員環どうしがねじれあった分子構造を持つ。有機電導体の構成分子として用いられるはない。



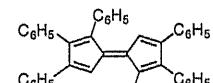
塩素体



臭素体

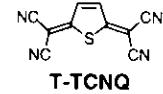


テトラフェニル体

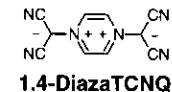
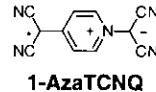


ヘキサフェニル体

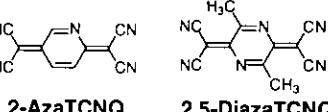
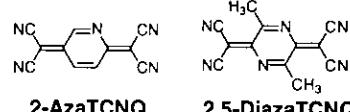
TCNQ系アクセプターにおいても硫黄や窒素といったヘテロ原子を導入し、**TTF**系ドナーのように原子間接触による相互作用を利用しようとする試みは行われてきた。1974年GronowitzとUppströmらは硫黄を挿入したチオフェン-TCNQ(**T-TCNQ**)⁵⁷⁾を合成した。アクセプター性は**TCNQ**よりもやや弱いもののLiとのラジカル塩⁵⁸⁾を生成する。



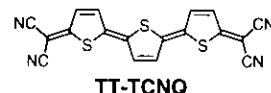
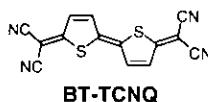
1982年に合成された**1-AzaTCNQ**⁵⁹⁾は、分子構造上、中性状態ではラジカルとなる。実際には、中性状態では単離されずアニオン塩として単離される。**TMTSF**との電荷移動錯体では、高伝導性の結晶が得られているが結晶構造解析の結果、**TMTSF**のみが電気伝導に関与していることが明らかになった^{60,61)}。また同様に窒素を2つ導入した**1,4-DiazaTCNQ**⁶³⁾は分子内で塩を形成しているために**TCNQ**のようなキノイド環のジシアノメチレン置換体とは全く異なり電子受容性は非常に弱い。



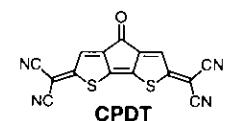
また、小倉らにより、ピリジン、およびピラジン環を用いた**2-AzaTCNQ**の合成が試みられた。これらは先の**1-AzaTCNQ**の異性体と考えられるが、ラジカル構造を用いずに中性キノイド構造で表現することができるため中性分子として単離可能と考えられた。だが、実際には中性状態での単離はなされておらず、アニオン塩としてのみ得られている。アクセプター性が強すぎるために中性では不安定になるものと考えられている。また、**2,5-DiazaTCNQ**⁶⁴⁾も合成が試みられたが同様に単離はなされていない。CV測定により高い電子受容性を持つことが明らかにされている。



1989年小倉らは**T-TCNQ**のキノイド環を二つ連ねたビチオフェン-TCNQ (**BT-TCNQ**)^{65,66)}を合成した。キノイド骨格にベンゼン環を用いた**TCNDQ**が不安定な分子であるのに対し、**BT-TCNQ**は、非常に安定な分子である。**BT-TCNQ**では、ペリ位水素による立体障害が解消されており安定な平面構造を持つことができるためとされている。さらに、3つのキノイド環を持つ**TT-TCNQ**や、その酸素類縁体⁶⁷⁾ならびにセレン類縁体⁶⁸⁾が合成されている。これらは、いずれもアクセプター性はやや弱いものの、キノイド環が増えるに従い分子内クーロン反発が減少し、第二還元が起こりやすくなることが明らかにされた。



T-TCNQの発展系として高橋らにより**T-TCNQ**をカルボニル基によりシス形に架橋した**CPDT**が合成された。アクセプター性はやや弱いものの、**Me4N**, **Et4N**, **Me4P**, **Me4As**を対イオンとする(2:1)ラジカルアニオン塩を形成し、150Kまで金属状態を示すものが見つけられている。



小林らにより**TCNQ**にチオフェン環を2つ縮環させた**DT-TCNQ**⁶⁹⁾が合成された。これらの分子は**TCAQ**のチオフェン置換体とみなすことができる。**DT-TCNQ**は、ペリ位水素とジシアノメチレン基

の立体反発により曲った分子構造を持っている。しかし、5員環構造を持つために、6員環と較べ立体反発が減少する。このため、**TCAQ**に較べて平面構造からのずれは小さい⁷⁰⁾。これらの電子受容性は**TCNQ**に較べて弱い。とくに、**DT-TCNQ-4**はアニオンラジカル種の生成に際して4価の超原子価硫黄を生じるために、アクセプター性はさらに弱くなっている。**TTF**との電荷移動錯体やテトラエチルアミンを対イオンに用いたラジカル塩が作成されている^{71,72)}。

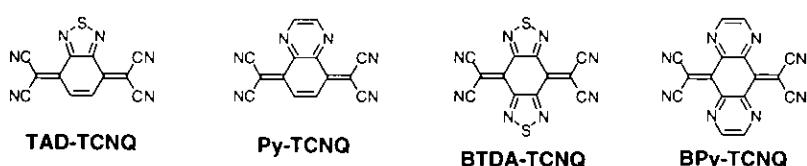


山下らによりヘテロ環を縮環させた**TCNNQ**, **TCAQ**類縁体が数多く合成されている⁷³⁻⁷⁶⁾。これらの分子に特徴的なのは、分子内に導入したヘテロ原子により結晶状態において原子間接触が発現しやすく、特異な分子配列を持つ有機固体が数多く得られていることである。

代表的なアクセプターとして**BTDA-TCNQ**, **BPy-TCNQ**があげられる。これらの分子に共通する特徴として、ペリ位水素とジシアノメチレン基間での立体反発を解消するためにペリ位水素を窒素原子で置換していることがあげられる。このため、**TCNNQ**や**TCAQ**でみられたような分子の歪みがなく、完全な平面構造を持つことが結晶構造解析により明らかにされている。さらに、炭素に較べ電気陰性度の強い窒素原子を含んでいるために**TCNNQ**, **TCAQ**などのベンゾ置換体に較べ電子受容性が強くなっている。

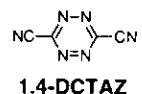
ヘテロ環としてチアジアゾール環を縮環させた**BTDA-TCNQ**⁷⁷⁾では特徴的な分子配列を示すことが明らかにされている。すなわち、硫黄-窒素原子間に見られる原子間接触が一分子当たり四方向に渡って観測されており、隣接分子どうしが二次元状に連なったシート構造が観測されている。

TCNQに代表されるキノイド型とは異なりキノイド環を持たないアクセプターの合成も試みられて

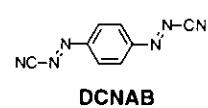


いる。先に述べた**TCNE**もその一例であるが、ここでは、ヘテロ環やヘテロ原子の利用によって作られたアクセプターについて述べる。

1986年、Berlinらにより合成された**1,4-DCTAZ**はTetrazine環のジシアノ体である。**TTF**との電荷移動錯体を形成する。室温での伝導度は 3Scm^{-1} である⁷⁸⁾。

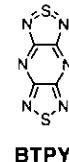


1988年、Hünigらにより**DCNQI**の類縁体として、**DCNAB**⁷⁹⁾が合成された。Hünigらにより提唱された酸化還元種の分類に従えばこの分子はinverse Wurster型に属する。このアクセプターは**TCNQ**と同程度の電子受容性を持ち、**TTF**,

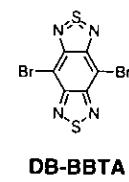


TMTSFと電荷移動錯体を形成する。**TTF**との電荷移動錯体から単結晶が得られ、解析が完全ではないものの結晶構造が報告されており、分離積層構造を持つことが明らかにされている。室温中 120Scm^{-1} の伝導度を持つが1:1の組成比を持つことから伝導度の温度依存性は半導体的であった。

山下らにより4価の硫黄を含む非古典的芳香族環を用いた電子受容体の合成がなされている。1988年、山下らは**BTPY**⁸⁰⁾を合成した。この分子はヘテロ環としてチアジアゾール環とピラジン環を縮環させたのみの単純な構造の分子である。ジシアノメチレン基といった電子受容性の置換基を持たないにも関わらず高い電子受容性を持つ。化合物の安定性に問題があり電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩等は得られていない。中性状態の結晶構造解析からは、硫黄、窒素間にヘテロ原子間接触が現れやすいことが明らかにされている。

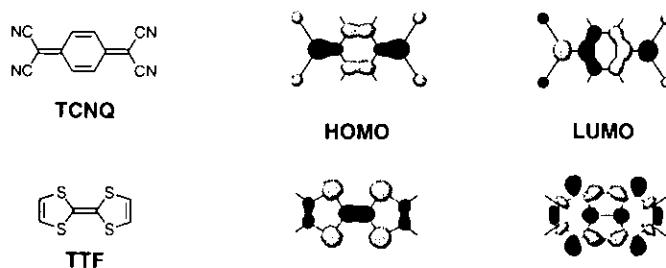


1994年、小野らは同様にチアジアゾール環による超原子価硫黄を用いたアクセプター**DB-BBTA**⁸¹⁾を合成した。この分子は超原子価硫黄を含んでいるにも関わらず極めて安定な化合物である。電子受容性が低く電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩は得られていない。中性状態の結晶構造解析が行われており、硫黄、窒素間にヘテロ原子間接触が多数現れている。



1.3 アクセプター分子に関する問題点

TTFなどのドナー分子と**TCNQ**などを比較した場合、考えられる問題点の一つに、**TCNQ**ではHOMO、LUMOでの軌道係数が集中するキノイド環が水素原子で覆われているために原子間接触が現れにくくヘテロ原子間相互作用による伝導経路の多次元化が期待しにくいことが挙げられる。ジシアノメチレン基の末端窒素部分にも軌道係数が現れているが小さい。**DCNQI**では、ジシアノメチレン基の替わりにN-シアノイミノ基が使われているために軌道係数が一つの末端窒素に集中し比較的大きな値をとる。**Cu(DMe-DCNQI)₂**でd-π相互作用が可能となった理由の一つとして考えられるであろう。



また、もう一つHOMOとLUMOの対称性が異なるため軌道の重なりが不利になる点も挙げられる。**TTF**では、HOMOの対称性が高いうえに中性状態からカチオン状態への変化の際にCOMOはHOMOのままであるから軌道の対称性に変化は起こらない。一方、**TCNQ**の場合にはアニオン状態に変化する際にCOMOがHOMOからLUMOに変わり対称性が変化してしまう。多くの分子ではHOMOとLUMOで

は軌道の対称性が異なることから、この問題はアクセプターに共通する欠点となる。

はじめに述べた問題を解決するために、**TCNQ**あるいはその類縁体をヘテロ原子で修飾し、原子間接触が期待できるアクセプターを開発することは有用であろう。1.2章でも触れたように今までに用いられたヘテロ原子としては酸素、硫黄、セレンなどのカルコゲン原子の他、窒素が用いられる。原子半径の大きなリンの利用も期待されるがリンを含むアクセプターの合成はなされていない。

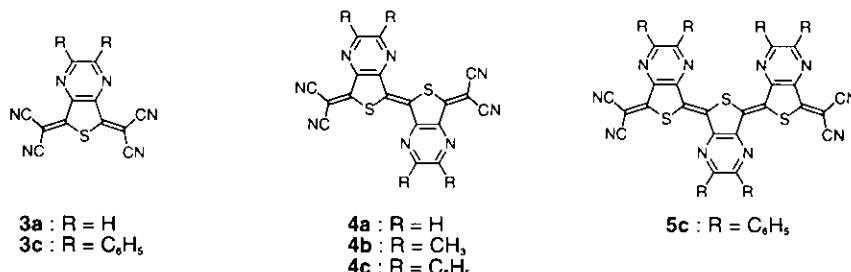
そのほかに、**TCNQ**誘導体とは異なるキノン、ポリシアノ化合物、ペンタフルバレン骨格などをヘテロ原子で修飾することにより新たなアクセプターの開発に取り組むことも重要であろう。

1.4 論文の目的と構成

本論文は有機電気伝導体の構成分子の開発を目的として、ヘテロ原子を導入したアクセプター分子の合成を行い、その結果をまとめたものである。

合成に関して、主に二つの試みを行った。一つは**TCNQ**型アクセプターの開発である。つまり二つのジシアノメチレン基に挟まれたキノン環を硫黄や窒素といったヘテロ原子で修飾することによって、原子間接触などの機能を持つアクセプターの合成を目的としたものである。もう一つは、**TCNQ**型とは異なりキノイド構造を持たないアクセプターとして超原子価型アクセプターの合成を試みたことである。2-4章では**TCNQ**型アクセプターについて述べ、4章後半では超原子価型アクセプターの研究について述べた。以下に各章の概略を記す。

2章 分子内に正電荷を持つ硫黄原子と負電荷を持つ窒素原子を導入したアクセプターは静電引力による原子間接触が発現し、伝導経路の増加が期待される点で有機電気伝導体の構成分子として興味深い。硫黄を含む**T-TCNQ**に電子吸引性のピラジン環を縮環させたアクセプター-5*H*,7*H*-thieno[3,4-*b*]pyrazine-Δ^{5,1},Δ^{7,1}-bis(dicyanomethane)(**3a**)の合成を行った。**3**の合成の際、二量体**4**、三量体**5**などの反応副生成物が得られることが明らかになった。このような反応例は今までには報告されていない。こ

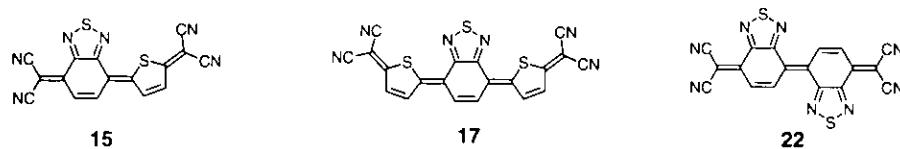


の新たな反応について検討を加えた。また、還元電位の測定から二量体、および三量体が持つ優れた還元特性が明らかになった。

合成した分子が実際に結晶内で原子間接触に関係しているのかという点を確認するために結晶構造解析を行った。その結果、**3a**の中性結晶内では分子間に原子間接触を観測するとともに特徴的な結晶構造をとることが明らかになった。さらに、**3**の電荷移動錯体を作成し、伝導度測定を行った。ま

た、単結晶を用いて結晶構造解析を行った結果、電荷移動錯体においても興味深い結晶構造をとることが明らかになった。

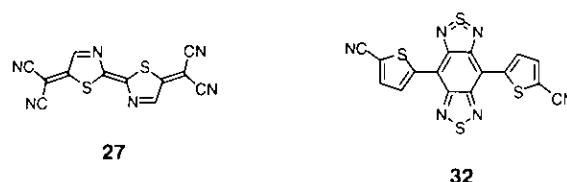
3章 二量体**4**および三量体**5**などのπ電子系拡張型の化合物が持つ優れた電気化学的性質に着目し、ビスおよびトリスキノイド型アクセプターの合成を行った。2章で得られた二量体**4**は分子内クーロン反発が減少した化合物であったが、充分な強さを持つアクセプターではなく電荷移動錯体やラジカル



アニオン塩の作成は不可能であった。3章ではこの点を改良するために3種類のオリゴキノイド型アクセプター**15**、**17**および**22**の合成を行った。その結果、[4*H*,4'*H*,7*H*,7'*H*-(*E*)-Δ^{4,4'}-bis(2,1,3-benzothiadiazole)]-Δ^{7,7'},Δ^{7,7''}-bis(dicyanomethane)(**22**)は安定でありながら強い電子受容性を持つ優れたアクセプターであることが明らかになった。中性状態の結晶が得られ、構造解析を行うとともに電気伝導度の測定を行い、特徴的な性質を明らかにした。また、ラジカルアニオン塩、電荷移動錯体を作成し、得られた単結晶を用いて結晶構造解析を行った。その結果、結晶内にはヘテロ原子間接触による特徴的な分子配列がみられた。

4章 分子軌道計算によって2章および3章で合成したアクセプターのHOMO、LUMO上の軌道係数分布を求めた。この結果をもとにLUMOの軌道係数をヘテロ原子上に集中させるための分子について考察した。4章では、この考察に基づいたアクセプター分子の合成を試みた。その1つとして、キノイド骨格内に窒素原子を導入したアクセプター**27**の合成を行った。キノイド環内に窒素原子を含むアクセプターの合成はこれまでにもいくつか試みられているが中性状態で安定に単離された例はなかった。単離した**27**の電気化学的性質、反応性を明らかにすることができた。電荷移動錯体を作成し、その伝導度測定を行った。また、中性状態での結晶構造解析を行い分子構造に関する知見が得られた。

ヘテロ原子上にLUMOの軌道係数を集中させるためのもう一つの方法として超原子価構造を持つアクセプター**32**の合成を行った。得られたアクセプターについて電気化学的な評価をおこない、さらに結晶構造解析を行った。アクセプター性が充分でないためにラジカルアニオン塩、電荷移動錯体の作成には成功していないものの、中性状態での結晶構造解析の結果から、原子間接触の観測や分子配列に関する知見が得られ、それらをもとに考察を加えた。



1.5 参考文献

- 1) J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini and M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes)*, Prentice Hall, New Jersey, 1992
- 2) *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol.1, Eds. H. S. Nalwa, John Wiley & Sons, West Sussex, 1997
- 3) T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic Superconductors*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998
- 4) 伝導性低次元物質の化学、日本化学会編、学会出版センター、東京、1983
- 5) π 電子系有機固体、日本化学会編、学会出版センター、東京、1998
- 6) N. B. Hannay, T. H. Geballe, B.T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt and D. MacNair, *Phys. Rev. Lett.*, **14**, 225 (1965).
- 7) H. Akamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954).
- 8) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson and W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6408 (1960).
- 9) R. G. Kepler, P. E. Bierstedt and R. E. Merrifield, *Phys. Rev. Lett.*, **5**(11), 503 (1960).
- 10) I. F. Shchegolev, L. I. Buravov, A. V. Zvarykina, R. B. Lyubovskii, *JETP Lett.*, **8**, 218 (1968).
- 11) F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1453 (1970).
- 12) A. N. Bloch, J. P. Ferraris, D. O. Cowan and T. O. Poehler, *Solid State Commun.*, **13**, 753 (1973).
- 13) J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, Jr. and J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973).
- 14) T. E. Phillips, T. E. Kistenmacher, J. P. Ferraris and D. O. Cowan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 471 (1973).
- 15) L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Solid State Commun.*, **12**, 1125 (1973).
- 16) M. J. Cohen, L. B. Coleman, A. F. Garito and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, **10**, 1298 (1974).
- 17) K. Bechgaard, D. O. Cowan and A. N. Bloch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 937 (1974).
- 18) D. Jérôme, A. Mazaud and M. Ribault, *J. Phys. Lett.*, **41**, L-95 (1980).
- 19) K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindorf, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen and J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2440 (1981).
- 20) M. Mizuno, A. F. Garito and M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 18 (1978).
- 21) S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott and R. L. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 270 (1983).
- 22) E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karatsovnik, A. V. Zvarykina and L. I. Buravov, *JETP Lett.*, **39**, 12 (1984).
- 23) A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishino, K. Kajita and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 459 (1987).
- 24) U. Geiser, A. J. Schultz, H. H. Wang, D. M. Watkins, D. L. Stuyka, J. M. Williams, J. E. Schirber, D. L. Overmer, D. Jung, J. J. Nova and M. H. Whangbo, *Physica C*, **174**, 475 (1991).
- 25) T. Suzuki, H. Yamochi, G. Srđanov, K. Hinkelmann and F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3108 (1989).
- 26) M. A. Beno, H. H. Wang, A. M. Kini, K. D. Carlson, U. Geiser, W. K. Kwok, J. E. Thompson, J. M. Williams, J. Ren and M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **29**, 1599 (1990).
- 27) K. Kikuchi, K. Saito, I. Ikemoto, K. Murata, T. Ishiguro and K. Kobayashi, *Synth. Met.*, **27**, B269 (1988).
- 28) K. Kikuchi, K. Murata, Y. Honda, T. Namiki, K. Saito, T. Ishiguro, K. Kobayashi and I. Ikemoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**, 3436 (1987).
- 29) G. C. Papavassiliou, G. A. Mousdis, J. S. Zambounis, A. Terzis, A. Hountas, B. Hilti, C. W. Mayer and J. Pfeiffer, *Synth. Met.*, **27**, B379 (1988).
- 30) Y. Misaki, N. Higuchi, H. Fujiwara, T. Yamabe, T. Mori, H. Mori and S. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1222 (1995).
- 31) R. Kato, H. Kobayashi and A. Kobayashi, *Synth. Met.*, **41-43**, 2093 (1991).
- 32) A. Kobayashi, T. Udagawa, H. Tomita, T. Naito and H. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 2179 (1993).
- 33) R. Kondo, T. Hasegawa, T. Mochida, S. Kagoshima and Y. Iwasa, *Chem. Lett.*, 333 (1999).
- 34) H. Kobayashi, A. Sato, E. Arai, H. Akutsu, A. Kobayashi and P. Cassoux, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12392 (1997).
- 35) L. Brossard, M. Ribault, L. Valade and P. Cassoux, *Physica B*, **143**, 378 (1986).
- 36) A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K. Kajita and W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1819 (1987).
- 37) A. Kobayashi, T. Naito and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 3198 (1995).

- 38) R. Kato, H. Kobayashi, H. Kim, A. Kobayashi, Y. Sasaki, T. Mori and H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, 865 (1988).
- 39) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).
- 40) W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
- 41) A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Nature*, **350**, 600 (1991).
- 42) T. T. M. Palstra, O. Zhou, Y. Iwasa, P. E. Sulewski, R. M. Fleming and B. R. Zegarski, *Solid State Commun.*, **93**, 327 (1995).
- 43) J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Z. Phys. B*, **64**, 198 (1986).
- 44) R. C. Wheland and E. L. Martin, *J. Org. Chem.*, **28**, 2719 (1963).
- 45) S. Chatterjee, *J. Chem. Soc. (B)*, 1170 (1967).
- 46) S. Yamaguchi, H. Tatemistu, Y. Sakata and S. Misumi, *Chem. Lett.*, 1229 (1983).
- 47) W. R. Hertler, *C. A.*, **62**, 4145 (1965).
- 48) M. Maxfield, S. M. Willi, D. O. Cowan, A. N. Bloch and T. O. Poehler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 947 (1980).
- 49) K.-i. Sugiura, S. Mikami, K. Iwasaki, S. Hino, E. Asato and Y. Sakata, *J. Mater. Chem.*, **10**, 315 (2000).
- 50) F. Iwasaki, *Acta Cryst.*, **B27**, 1360 (1971).
- 51) A. Aumüller and S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 447 (1984).
- 52) V. Mark *Tetrahedron Lett.*, 333 (1961).
- 53) A. E. Einsberg, R. Paatz, F. Corte, *Tetrahedron Lett.*, 779 (1962).
- 54) P. T. Kwitowski and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4541 (1966).
- 55) E. C. Schreiber and E. I. Becker, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 6125 (1954).
- 56) P. L. Pauson and B. J. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4153 (1961).
- 57) S. Gronowitz and B. Uppström, *Acta Chem. Scand.*, **B28**, 981 (1974).
- 58) N. F. Haley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1030 (1979).
- 59) G.-e. Matsubayashi, H. Tanaka, T. Tanaka and K. Nakatsu, *Inorg. Chim. Acta*, **63**, 217 (1982).
- 60) H. Urayama, T. Inabe, T. Mori, Y. Maruyama and G. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1831 (1988).
- 61) H. Urayama, G. Saito, T. Inabe and Y. Maruyama, *Synth. Met.*, **19**, 469 (1987).
- 62) G.-e. Matsubayashi, Y. Sakamoto, T. Tanaka and K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 947 (1985).
- 63) Y. Hama, Y. Nobuharu, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1683 (1988).
- 64) F. Ogura, Y. Hama, Y. Aso and T. Otsubo, *Synth. Met.*, **27**, B295 (1988).
- 65) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1816 (1987).
- 66) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1539 (1989).
- 67) H. Ishida, K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2828 (1990).
- 68) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *Chem. Lett.*, 1179 (1988).
- 69) K. Kobayashi, C. L. Gajurel, K. Umemoto and Y. Mazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2168 (1992).
- 70) F. Iwasaki, N. Toyoda, M. Hirota, N. Yamazaki, M. Yasui and K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2173 (1992).
- 71) F. Iwasaki, S. Hironaka, N. Yamazaki and K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2180 (1992).
- 72) M. Yasui, M. Hirota, Y. Endo, F. Iwasaki and K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2187 (1992).
- 73) T. Suzuki, Y. Yamashita, C. Kabuto and T. Mukai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1102 (1989).
- 74) Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi and Y. Yamashita, *J. Org. Chem.*, **57**, 6749 (1992).
- 75) Y. Yamashita, T. Suzuki, T. Mukai and G. Saito J., *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1044 (1985).
- 76) Y. Yamashita, T. Suzuki, G. Saito and T. Mukai, *Chem. Lett.*, 715 (1986).
- 77) C. Kabuto, T. Suzuki, Y. Yamashita and T. Mukai, *Chem. Lett.*, 1433 (1986).
- 78) A. Berlin, G. A. Pagani and F. Sannicolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1579 (1986).
- 79) H. Almen, T. Bauer, S. Hünig, V. Kupcik, U. Langohr, T. Metzenthin, K. Meyer, H. Rieder, J. U. von Schütz, E. Tillmanns and H. C. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 561 (1991).
- 80) Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai and T. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 434 (1988).
- 81) K. Ono, S. Tanaka and Y. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1977 (1994).
- 82) J. H. Perlstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **16**, 519 (1977).
- 83) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J. U. von Schütz and H.-P. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 740 (1986).

第2章 Thieno[3,4-*b*]pyrazine あるいは thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole 骨格を含むアクセプター

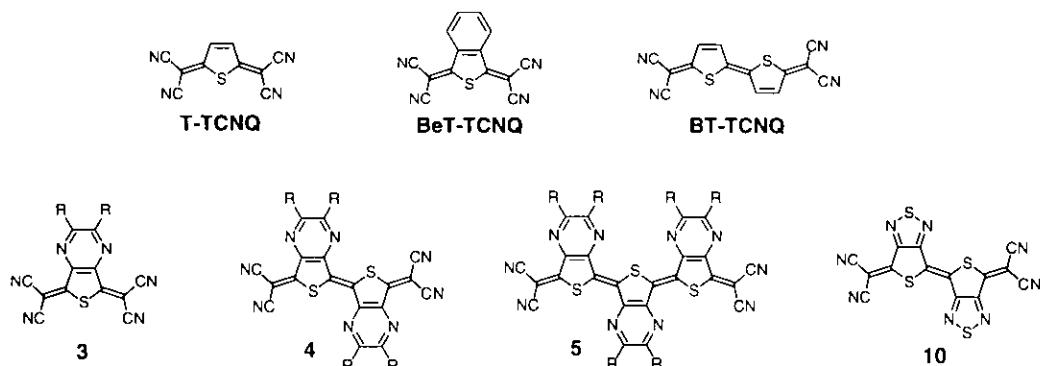
Journal of Materials Chemistry, **8**(5), 1117- 1119 (1998).

Synthetic Metals, **102**, 1480 (1999).

2.1 序論

硫黄などのヘテロ原子を含む電子受容体は有機電気伝導体の構成分子として注目されている。このような分子を用いることにより結晶中にヘテロ原子間接触¹⁻³が発現し、伝導経路の多次元化、すなわち金属状態の安定化が期待できるようになる。硫黄を含むTCNQの類縁体としてチオフェン-TCNQ (**T-TCNQ**)⁴が合成されているが、弱いアクセプターであるために伝導体の構成分子として用いられることはない^{2,5}。 **T-TCNQ**の分子内クーロン反発を減少させるためにπ電子系拡張型の化合物として **BeT-TCNQ**^{1,6}および**BT-TCNQ**^{5,6}が合成されている。**BeT-TCNQ**では、**T-TCNQ**のキノイド骨格に芳香環(ベンゼン環)を縮環させたためにさらに弱い電子受容性しか示さない^{1,6}。そこで、電子受容性を増加させるために電子吸引性のピラジン環を縮環させた**3**を合成した。また、合成の際、**3**のπ電子系拡張型化合物に対応する**4**, **5**を反応副生成物として得ることができた。**3**, **4**, **5**ではピラジン環を導入したことによる電子受容性の増加だけではなく、ペリ位の水素原子による立体反発がないことから平面性に優れた分子となることが予測される。また、ヘテロ原子として硫黄と窒素を含むために窒素-硫黄間でのヘテロ原子間接触の発現なども期待できる。X線結晶構造解析の結果、**3a**と、その電荷移動錯体から硫黄-窒素原子間にヘテロ原子間接触が観測され、特徴ある結晶構造を持つことが明らかになった。また、この発展系として、よりヘテロ原子間接触が発現し易いと考えられるチアジアゾール環を縮環した**10**の合成も行った。

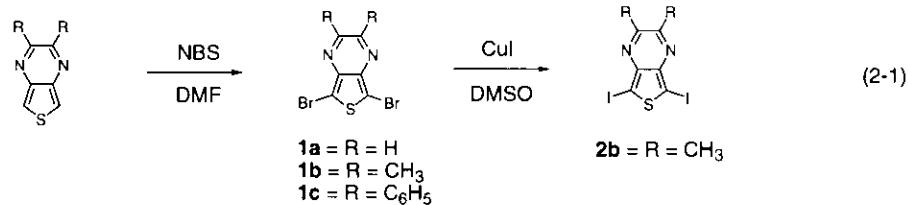
3, **4**, **5**では置換基のアルキル基を変化させることにより電子受容性に若干の変化がみられたが、いずれも弱い電子受容体であった。そこで、電子受容性の増加が期待できるシアノ置換体の合成も併せて行った。



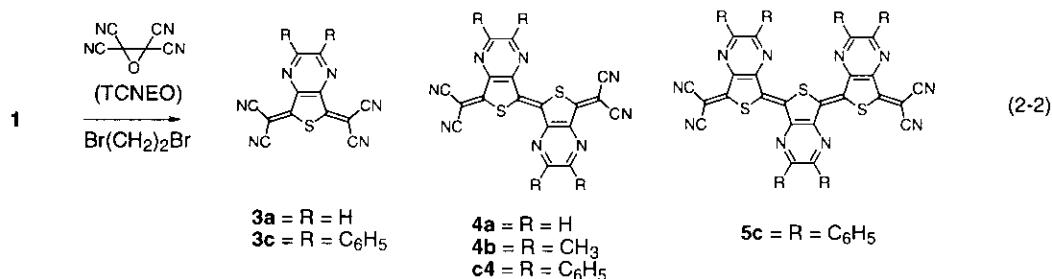
2.2 結果と考察

2.2.1 合成

アクセプター**3**, **4**, **5**は (2-1) に示したように、thieno[3,4-*b*]pyrazineをNBSでジプロモ化して得られる5,7-dibromoethieno[3,4-*b*]pyrazine**1**を原料に用いて、1,2-dibromoethane溶媒中、tetracyanoethylene oxide (TCNEO)と加熱環流することによって得られた。



1aとの反応により、目的とする化合物**3a**とともに二量体に対応する化合物**4a**が得られた(2-2)。収率は**3a**, **4a**それぞれ25%および6%である(表2-1)。また、ジメチル体**1b**からは目的とする単量体は得

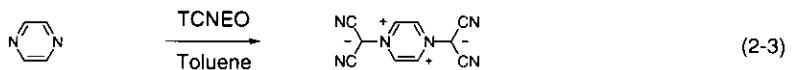


(表 2-1) 収率

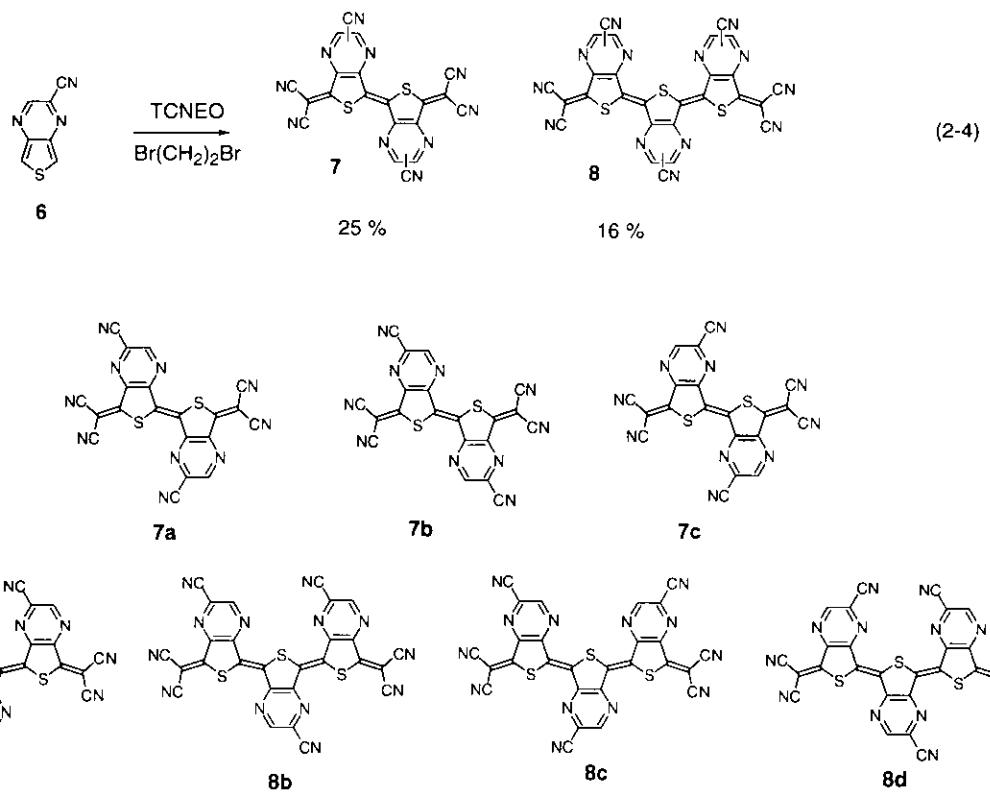
substrate	metal	monomer	dimer	trimer
1a	Cu	3a 15 %	4a trace	-
1a	-	3a 6 %	4a 6 %	-
1b	Cu	-	4b 10 %	-
1b	-	-	4b trace	-
1c	Cu	3c 24 %	4c 6 %	-
1c	Mg	3c 29 %	4c 35 %	5c 30 %
1c	-	3c trace	4c 45 %	-
6	Cu	-	7 25 %	8 16 %
9	Cu	-	10 3 %	-

られず二量体に対応する**4b**のみが生成した。ジプロモ体よりも反応性の高いヨウ素体**2b**を用いて同様の反応を行ったが単量体**3b**は得られていない。ジフェニル体**1c**からは**3c**, **4c**とともに、三量体に対応する**5c**を、いずれも低収率ながら得ることができた。金属粉末(Cu, Mg)⁵を加えることにより**3a**, **4a** の収率は若干の変化を受けたが、いずれの場合も低収率であった^{注1)}。低収率である原因として、

(2-3)に示したようにTCNEOがピラジン環と直接反応²²⁾するといった副反応が進行しているためと考えられる。

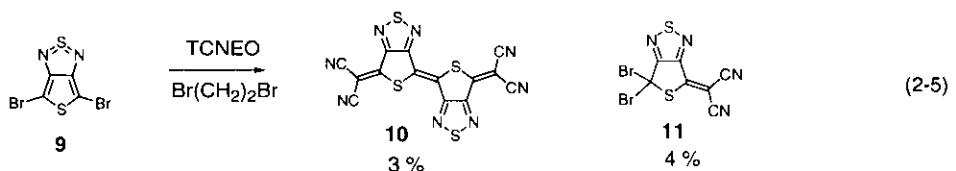


シアノ体**6**¹²⁾をTCNEOと反応させた場合、単量体は得られず二量体**7**、および三量体**8**が得られた(2-4)。**7**では、シアノ基の置換様式により3種類、**8**では4種類の異性体の存在が予想される(図2-1)が、**7**、**8**ともに合成量が少なく、いずれの構造であるかは確認できていない。



(図2-1) 予想可能な異性体

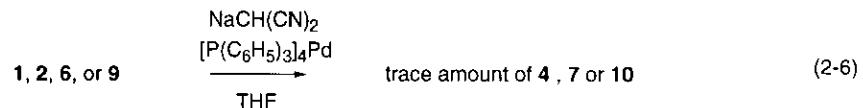
$2\lambda^4\delta^2$ -thieno[3,4-c][1,2,5]thia-diazole骨格を持つジプロモ体**9**を原料に用いた場合、二量体に対応する化合物**10**とともに、その中間体と考えられる**11**が得られた(2-5)。



化合物**3**, **4**, **5**, **7**, **8**, および**10**はいずれも空気中安定な化合物であるが、**11**はやや不安定であり長期の保存には-30°C程度での冷蔵が必要である。

芳香環にジシアノメチレン基を導入する反応には、今回用いたTCNEOによる方法以外に高橋らにより報告されたパラジウム触媒とマロノニトリルアニオンを用いる方法^{14,15)}が一般的に用いられている。

る。高橋法により**1a**, **1b**, **1c**との反応を行ったが目的化合物である**3a**, **3c**は痕跡量しか得られなかつた(2-6)。



今回用いたTCNEOによるジシアノメチレン基の導入反応はGronowitz⁴ らにより報告され、現在では広く用いられている反応ではあるが、ここで示したように二量体、三量体が得られたという報告は未だなされていない。このGronowitzらの反応自体、反応機構が未だに明らかではないために、今回得られた二量体、三量体の生成機構も明らかにはなっていない。ただし、不安定化合物**11**^{12,13}が分解する際、**10**を生じることから二量体**10**の生成過程には**11**が関与していると考えられる。

4a, **4b**, **4c**, **7**, のように置換基の違いに関わりなく二量体が生成することや、**10**のように骨格の異なる場合でも二量体が生成すること、また、**5c**, **8**のように二量体以外に三量体も生成することなどを併せて考えると、このような多量化反応は、チオフェン誘導体をTCNEOでジシアノメチレン化する際には一般的にひろく起こりうる反応であると考えられる。

2.2.2 電気化学的性質

電子受容体の還元電位をCVにより測定した(表2-2)。**3**, **4**, **5**, **7**, **8** はいずれも二つの可逆な一電子還元波を示した。単量体**3a**(-0.04V), **3c**(-0.10V)の第一還元電位はやや低く電子受容性が弱いことが明らかになった。この値はTCNQ(+0.22V)よりも小さいのみならずチオフェン-TCNQ(**T-TCNQ**, +0.05V¹⁴)

(表2-2)還元電位

	$E^1_{1/2}$	$E^2_{1/2} / V^{a)}$	$\Delta E / V^{b)}$				
3a	-0.04	-0.56	0.52				
3c	-0.10	-0.59	0.49				
4a	-0.22	-0.47	0.25				
4b	-0.36	-0.58	0.22				
4c	-0.28	-0.52	0.24				
5c	-0.36	-0.45	0.09				
7	+0.08	-0.26	0.34				
8	+0.06	-0.20	0.26				
10	-0.31(irrev.)						
TCNQ	+0.22	-0.35	0.57				
T-TCNQ	+0.05	-0.52	0.57				
BT-TCNQ	-0.05	-0.27	0.22				
BeT-TCNQ^{c)}	-0.31	-0.78	0.47				
Ferrocene⁺	+0.49						
				TCNQ	T-TCNQ	BT-TCNQ	BeT-TCNQ

a) vs SCE, in CH_2Cl_2 , supporting electrolyte;

^bBu₄NClO₄, scan rate 100mV/s

b) $\Delta E = E^1_{1/2} - E^2_{1/2}$, c) cf. ref.18)

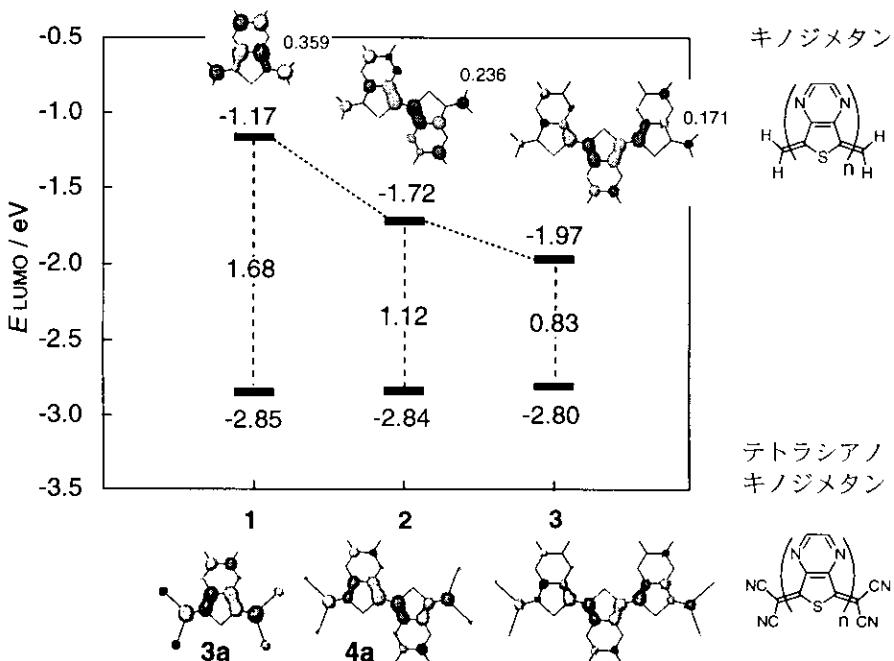
よりも小さな値である。T-TCNQよりも電子受容性が弱まった原因としてアニオン種の安定性が低下したことが考えられる。このような電子受容性の低下は、芳香環を縮環させたキノイド骨格アクセプターで、すでに認められている傾向である。**3a**は弱いアクセプターではあるが、同様の分子構造を持つ**BeT-TCNQ¹⁸⁾(-0.31V)よりも強い電子受容性を示しており、ベンゼン環に較べ、電子吸引性の強いピラジン環によって電子受容性が強くなっていることが分かる。**

二量体**4a**, **4c**の第一還元電位($E_{1/2}^{1/2}$, -0.22, -0.28V)はそれぞれ対応する単量体**3a**, **3c**の第一還元電位よりもさらに低い値を示し、より弱い電子受容体であることが分かった。通常、共役長の増加に伴いドナーではドナー性が増加し、アクセプターでは電子受容性が増加する傾向がある。しかし、**4a**, **4c**ではこれとは逆の傾向を示している。MNDO-PM3により分子軌道計算を行った結果、電子受容性に影響を及ぼすLUMOエネルギーが単量体(**3a**, -2.85eV)から二量体(**4a**, -2.84eV)となるにつれ、わずかながら上昇しており、実験結果と同様、電子受容性の低下を裏付ける結果となった(表2-3)。

(表 2-3) LUMOエネルギー(MNDO-PM3)と第一還元電位

	TCNQ	3a	4a
LUMO / eV	-3.07	-2.85	-2.84
$E_{1/2}^{1/2}$ / V	0.22	-0.04	-0.22

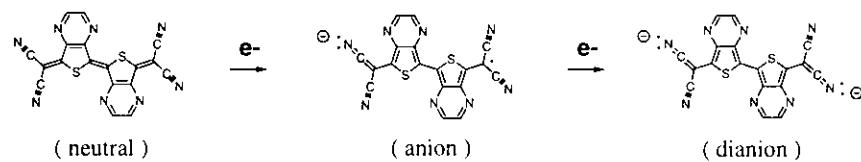
(図 2-2) LUMO の軌道エネルギー(MNDO-PM3)



これについては、以下のように解釈される。化合物**3a**, **4a**では、LUMOエネルギーの変化には二つの要因が影響する。一つは共役長の増加に伴うものであり、これは母体骨格であるキノジメタンの

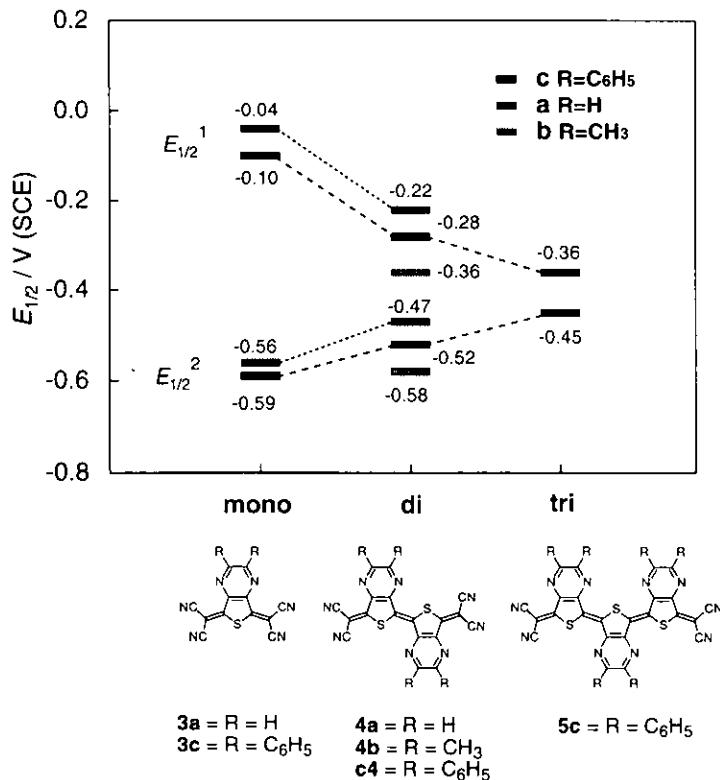
LUMOエネルギー変化で見積もることができる(図2-2)。キノジメタンでは、共役長の増加に伴いLUMOが低下(-1.17, -1.72, -1.97eV)していることが分かる。二つ目の要因はシアノ基の影響によるものである。シアノ基は電子受容性の原子団でありアクセプターの電子受容性を増加させる(LUMOを低下させる)。シアノ基が結合する原子上の軌道係数が大きなほどこの効果は強く現れる。(図2-2)から明らかのように**3a**, **4a**では、シアノ基が結合するキノジメタンの末端部分では、共役長が伸びるに従い軌道係数が小さくなっていく(0.359, 0.236, 0.171)。このため、シアノ基によるLUMOエネルギーの低下は共役長が伸びるに従い急激に小さくなる。以上の2つの効果を合わせると**3a**, **4a**ではキノイド環が増えるに従いLUMOが高くなり(-2.85, -2.84, -2.80eV)、アクセプター性は弱くなる。

二量体**4a**では第一還元電位と第二還元電位の差($\Delta E=0.25\text{V}$)が単量体**3a**($\Delta E=0.52\text{V}$)よりも小さくなる特徴がある。これは、共役系が拡大し、負電荷の集中するジシアノメチレン基が離れあうために分子内クーロン反発が減少し、ジアニオンの生成が容易になることを示している。このような傾向は**T-T**-TCNQの間にもみられる。**T-T**-TCNQのように弱いアクセプターの二量化では、第一還元電位は低下するものの、第二還元電位が上昇するために、結果として ΔE が小さくなる。キノイド環が3つ連なる**T-T**-TCNQの場合では ΔE が実質的に零になり一段階で二電子の還元が起こると報告されてい



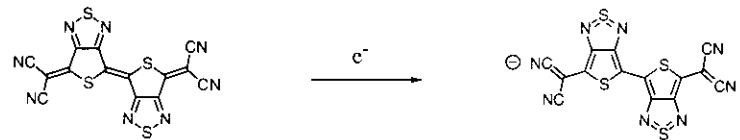
TCNQと**BT-TCNQ**の間にもみられる。**T-T**-TCNQのように弱いアクセプターの二量化では、第一還元電位は低下するものの、第二還元電位が上昇するために、結果として ΔE が小さくなる。キノイド環が3つ連なる**T-T**-TCNQの場合では ΔE が実質的に零になり一段階で二電子の還元が起こると報告されてい

(図2-3) 共役長と還元電位の変化



る⁹。このような傾向は三量体**5c**にもあてはまり、第二還元電位が-0.45Vと高く、ジアニオン状態が容易に生成することが明らかになった。(図2-3)は共役系の拡張に伴う、第一還元電位の低下と、第二還元電位の増加傾向を表している。

4とは異なる骨格を持つ二量体**10**の還元電位(-0.31V)は低い値であり、非可逆であった。還元過程で生成するアニオン種が4価状態の硫黄を含んだ不安定化学種(図2-4)であるためにアニオン種を生成にくく、測定条件下ではアニオン種が生成と同時に分解してしまうために非可逆になるものと考えられる。



(図2-4) 還元による4価硫黄の生成

UVスペクトル

UVスペクトルの吸収極大波長(λ_{max})を吸光係数(log ε)とともに(表2-4)に示した。二量体**4a**, **4c**の λ_{max} (511, 531nm)は単量体**3a**, **3c**の λ_{max} (403, 450nm)よりも長波長側にシフトしている。MNDO-PM3によるHOMO, LUMOエネルギーの計算結果(表2-5)をみると、二量体(**4a**)のHOMO-LUMO間のエネルギー差(6.17eV)が単量体(**3a**)の値(6.87eV)よりも小さくなることが分かる。この**3a**のように弱いアクセプター分子では二量化に伴い、電子受容性に影響を与えるLUMOエネルギーはわずかに上昇してしまいアクセプター性を低下させてしまうものの、HOMOエネルギーの増加が大きいために結果としてHOMO-LUMO間のエネルギー差が小さくなり、二量体**4a**の吸収極大波長(λ_{max})は長波長側にシフトする(表2-5)。(図2-5)には共役長の変化に伴う**3c**, **4c**, **5c**の吸収スペクトルの変化を示した。

(表2-4) 吸収極大波長

	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}, (\log \epsilon)^{\text{a)}$					
3a	403(4.24), 383(4.23)					
3c	450(3.86), 402(4.55)					
4a	511(4.54), 480(4.38)					
4b	515(4.83), 480(4.64)					
4c	531(4.92), 493(4.72)					
5c	635(4.95), 588(4.75)					
7	531(4.63), 500(4.51)					
8	630(4.11), 581(3.90)					
10	461(4.63), 439(4.59)					
TCNQ	401(4.84)					
T-TCNQ	420(4.54), 400(4.48)					
BT-TCNQ	536(4.80), 512(4.74)					

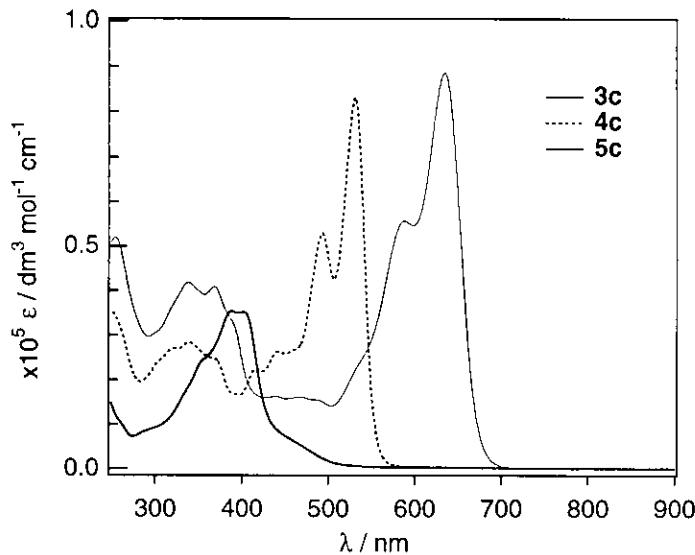
a) in CH_2Cl_2

ギー差(6.17eV)が単量体(**3a**)の値(6.87eV)よりも小さくなることが分かる。この**3a**のように弱いアクセプター分子では二量化に伴い、電子受容性に影響を与えるLUMOエネルギーはわずかに上昇してしまいアクセプター性を低下させてしまうものの、HOMOエネルギーの増加が大きいために結果としてHOMO-LUMO間のエネルギー差が小さくなり、二量体**4a**の吸収極大波長(λ_{max})は長波長側にシフトする(表2-5)。(図2-5)には共役長の変化に伴う**3c**, **4c**, **5c**の吸収スペクトルの変化を示した。

(表 2-5) HOMO, LUMOエネルギーの差と吸収極大波長

	TCNQ	3a	4a
$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	6.51	6.87	6.17
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	401	402	511

(図2-5) 3c, 4c, 5c の吸収スペクトル



2.2.3 分子構造と性質

中性分子の結晶構造解析

合成した9種のアクセプターのうち、5種(**3a**,**3c**,**4b**,**4c**,**10**)と中間生成物(**11**)の分子構造をX線結晶構造解析によって明らかにした。結晶系、空間群、格子定数、などの主要な結晶学的パラメーターを(表2-6)に示す。(測定の詳細は付録を参照)

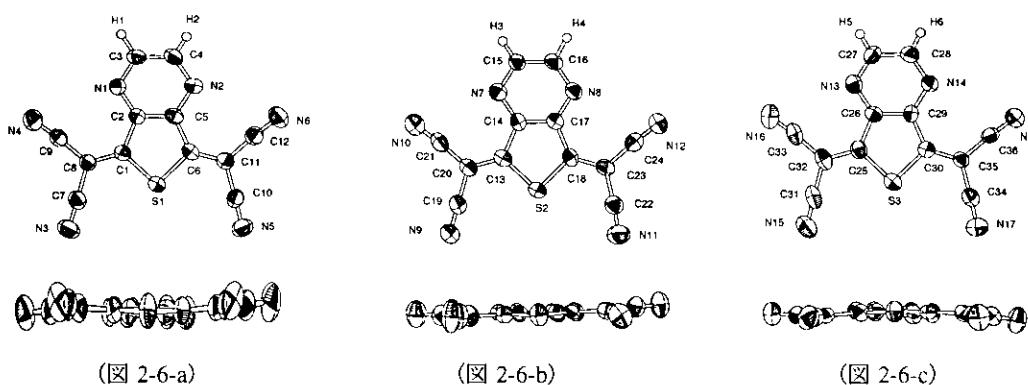
(表 2-6) 結晶(単一成分)の格子定数

compound	space group	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / {}^\circ$	$\beta / {}^\circ$	$\gamma / {}^\circ$	$V / \text{\AA}^3$	z
3a -(monocli.)	P21/c (#14)	12.636(2)	15.086(3)	18.350(5)	90	93.57(1)	90	3491(1)	12
3a -(ortho.)	P212121 (#19)	10.517(5)	14.683(5)	7.628(5)	90	90	90	1177(1)	4
3c	P21/n (#14)	7.087(3)	25.665(3)	11.098(2)	90	101.05(2)	90	1981.2(8)	4
4b	P21/n (#14)	5.353(2)	10.878(2)	18.087(6)	90	95.14(2)	90	1048.9(4)	2
4c -(CHCl ₃)	P1 (#2)	15.062(4)	16.221(3)	14.815(2)	111.87(1)	107.27(2)	104.06(2)	2941(1)	2
10	P21/c (#14)	6.2228(4)	8.1934(6)	15.6982(4)	90	96.63(2)	90	795.0(2)	2
11 -(C ₆ H ₅ CH ₃)	P2/n (#13)	14.449(2)	7.2261(6)	16.886(3)	90	107.17(1)	90	1684.6(4)	4

3aの単結晶はジクロメタン溶液(約1ml)を細管中、約1か月かけて蒸発させることにより同一試料管内に黄色針状結晶、および少量の黄色四角柱状結晶として得ることができた。これら二つの結晶は互いに多形であった。X線結晶構造解析を行ったところ針状結晶の結晶系はmonoclinic、空間群は $P2_1/c$ であることが明らかになった。一方、四角柱状結晶の結晶系はorthorhombic、空間群は $P2_12_12_1$ であった。**3a**の合成量が少ないとことから、二種の結晶をそれぞれ充分な量で作り分けることには成功していない。それぞれの結晶の作成条件の検討や二種の固体についての物性測定の実施(旋光度測定や熱測定など)は興味ある課題である。

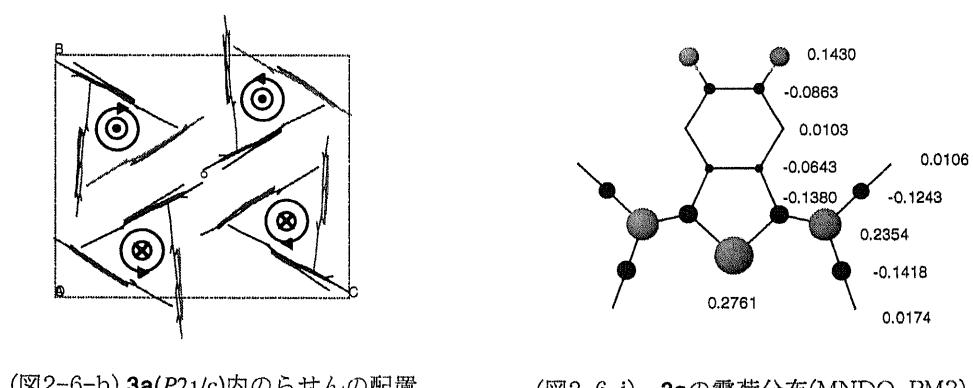
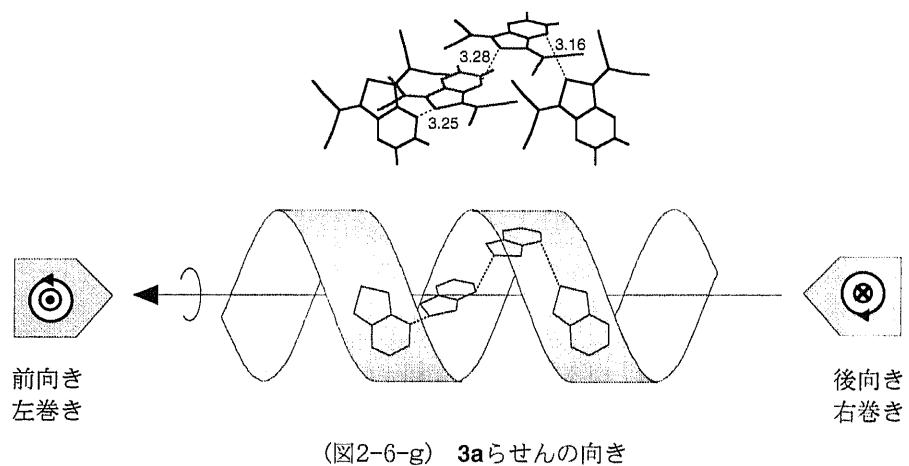
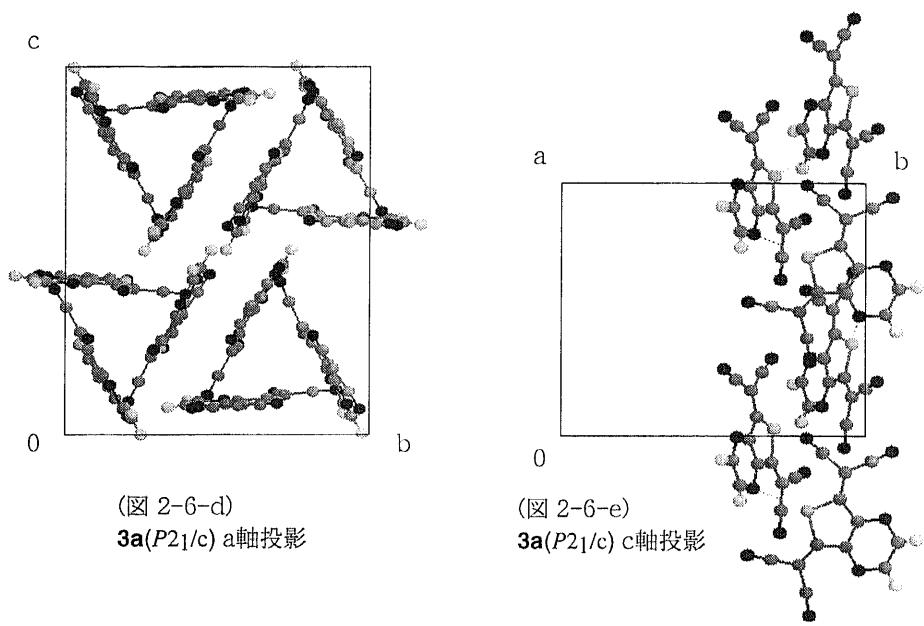
3a($P2_1/c$)の結晶構造解析

3a(針状結晶)の結晶系はmonoclinic空間群は $P2_1/c$ であり(以下この結晶を**3a**($P2_1/c$)と呼ぶ)、 $Z=12$ であることから、単位格子内には独立な原子が3分子分存在する。チエノピラジン骨格は0.01, -0.02, 0.02 Å の誤差範囲で平面をなしており、高い平面性を示す。また、中心骨格とジシアノメチレン基との間の結合角は3.0°, 5.8°; 2.6°, 3.9°; 2.5°, 7.3°、と、いずれの値も小さい。**TCNNQ**^{19,20}とは異なりペリ位水素を持たないためにシアノ基との立体反発がなく、平面性の高い分子構造をとっている。



3a の ORTEP 図

3a($P2_1/c$)の結晶構造は極めて特徴的である。(図2-6-d)は a 軸投影図である。単位格子内に三角状の集合構造が4つ含まれていることが分かる。集合構造の一つを c 軸方向から見ると(図2-6-e)のようになる。ピラジン環の窒素原子とチオフェン環の硫黄原子との原子間距離(3.15, 3.26, 3.28 Å)がいずれも van der Waals 半径(3.35 Å)以下になっており、ヘテロ原子間接触が起こっている。このヘテロ原子間接觸を考慮すると、三角形の集合構造ではヘテロ原子間接觸によって分子が、らせん状に結び付けられたかのように見える。らせん軸は a 軸方向に平行であるため、1周期あたりの長さは単位格子の a 軸の長さと同じ12.6 Åとなる。らせんの巻き方向を(図2-6-f)のように規定すると単位格子内に含まれるらせんの配置は(図2-6-g)のようになる。MNDO-PM3によって**3a**の分子内の電荷分布を計算したところ硫黄原子に正電荷があり、ピラジン環の窒素原子は小さいながら負電荷をもつ炭素に取り囲まれていることから、このらせん配列にはヘテロ原子間での静電引力の寄与があるものと考えられる。(図2-6-h)

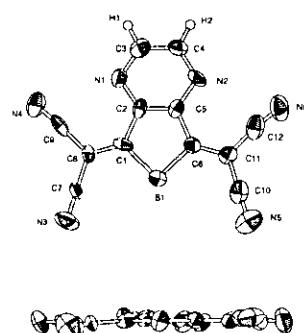


3a($P2_12_12_1$)の結晶構造解析

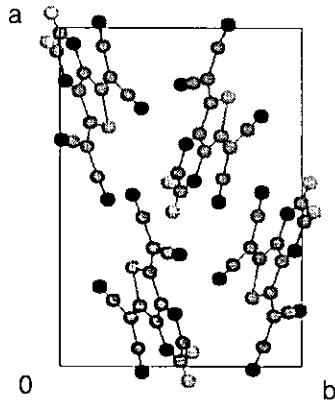
3a(四角柱状結晶)の結晶系はorthorhombicである。空間群は $P2_12_12_1$ (以下この結晶を3a($P2_12_12_1$)と呼ぶ)であり、Z=4であることから単位格子内には独立な原子が1分子分存在する。3a($P2_12_12_1$)のチエノピラジン骨格は0.03Åの誤差範囲内で平面をなし、中心骨格とジシアノメチレン基との間の結合角は3.4°, 4.3°と小さい。

3a($P2_12_12_1$)の結晶は対称中心を持たない空間群(orthorhombic, $P2_12_12_1$)に属している。このような空間群は分子内に不斉中心を持つ光学活性分子の結晶などに見られることがある。しかし、3aのように分子構造に不斉中心がない場合でも、分子配列が不斉構造を持つためにこのような空間群に属することがある。そのような不斉構造は結晶内に見られるら旋構造として理解されることが多い。さきの3a($P2_1/c$)の場合に考えたら旋構造は便宜的なものであり、ら旋の中心に3回ら旋軸がある訳ではない。3a($P2_1/c$)の場合には、空間群 $P2_12_12_1$ が示すようにa, b, c の各軸に2回ら旋軸が存在し、分子のら旋配列が見られる。(図 2-7-b)にb軸投影図を示す。このような結晶では、ら旋の回転方向の違いにより、対掌体に対応する結晶対が生成することがあり絶対構造の決定や、固体状態での旋光度測定がなされた例があるが、本結晶では絶対構造の決定は行っていない。

また、この結晶中には、3a($P2_1/c$)で見られたようなvan der Waals半径以下のヘテロ原子間接触が観測されていない点も対照的である。



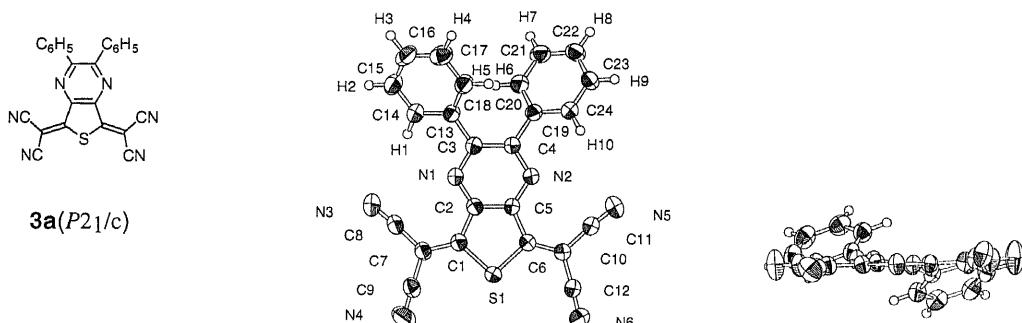
(図 2-7-a) 3aのORTEP図



(図 2-7-a) 3aのb軸投影

3cの結晶構造解析

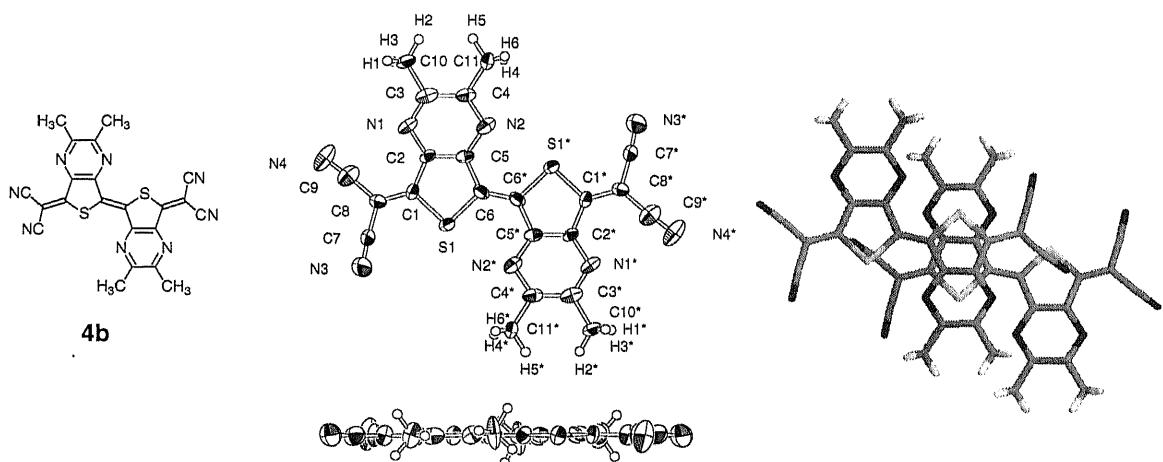
3cのチエノピラジン骨格は0.05Åの誤差範囲で平面をなしており、高い平面性を示す。中心骨格とジシアノメチレン基との間の結合角は3cでは5.4°, 12.6°と小さい。チエノピラジン環とジシアノメチレン基は同一平面上に位置しているが、置換基のフェニル環は立体反発のために母体骨格から互いにねじれたコンフォメーションをとる。フェニル基とチエノピラジン骨格は34.2°, 32.8°の結合角をなす。

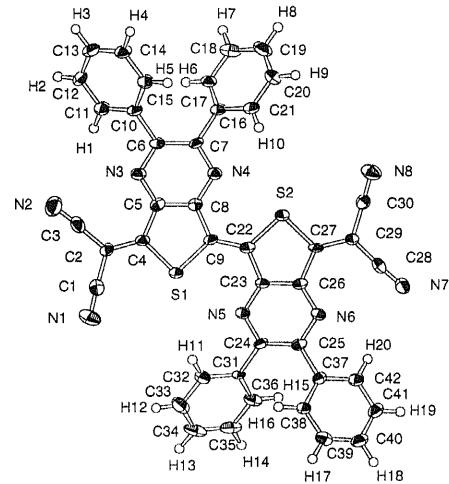
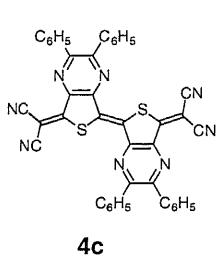
(図 2-8-a) **3c** のORTEP 図(Top)(図 2-8-b) **3c** のORTEP 図(Side)

4b, 4cの分子構造

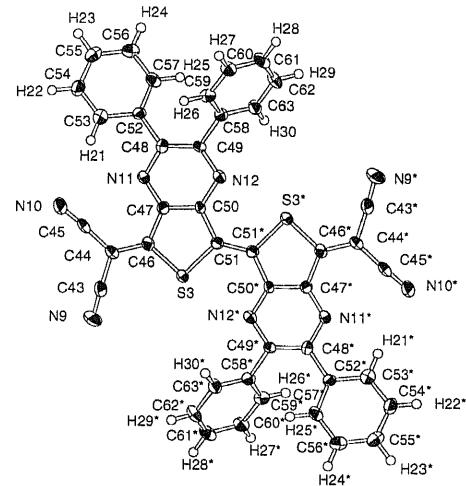
X線結晶構造解析用の結晶作製は**4b**の場合では飽和ジクロメタン溶液50mlをドラフト中、約1か月かけて自然蒸発させることにより青色金属光沢を持つ赤色板状結晶が得られた。**4c**では煮沸した飽和クロロホルム溶液を室温まで放冷し、約2週間静置することにより緑色金属光沢を持つ濃赤色六面体結晶が得られた。**4c**は結晶溶媒を含んでいるためにガラスキャピラリーに封入し-100°Cで測定した。**4b**の空間群は*P2₁/n*、Z=2である。**4b**は分子内に対称中心を持っており、単位格子内には0.5分子分の独立な原子が存在する。**4c**では空間群が*P1*、単位格子内には1.5分子分の原子が独立に存在するためZ=3となる。

4b, 4cの分子構造をそれぞれ(図 2-9)、(図 2-10)に示す。これにより、**4b, 4c**がそれぞれ**3b, 3c**の二量体であることが確認された。チエノピラジン骨格を結ぶ二重結合部分の距離は**4b**では1.35Å、**4c**では1.38, 1.35Åであり、二重結合の標準的な値となった。また、二重結合部の立体配置はE型をとっていることも確認できた。これら二量体分子も**3a, 3c**の場合と同様、ペリ位水素原子を持たないことからジシアノメチレン基とチエノピラジン骨格との二面体角は**4b**では2.8°, **4c**では4.8°, 9.9°; 10.7°となり、ほぼ平面と見なせる小さな値となった。なお、結晶内での**4b**の積層様式は(図2-9-b)の様になっている。**4c**の積層様式は2種類あり(図2-10-c, d)、分子の長軸がなす角度は0°および53.5°である。

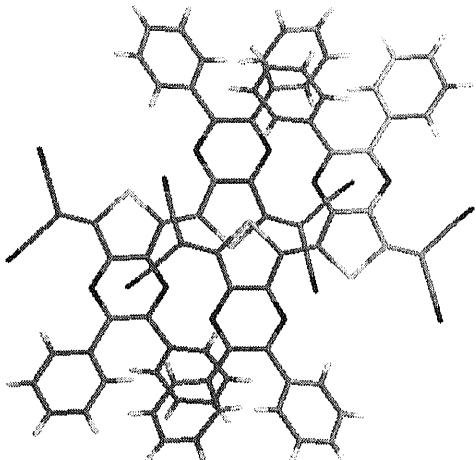
(図 2-9-a) **4b** のORTEP 図(図 2-9-b) **4b** の積層様式



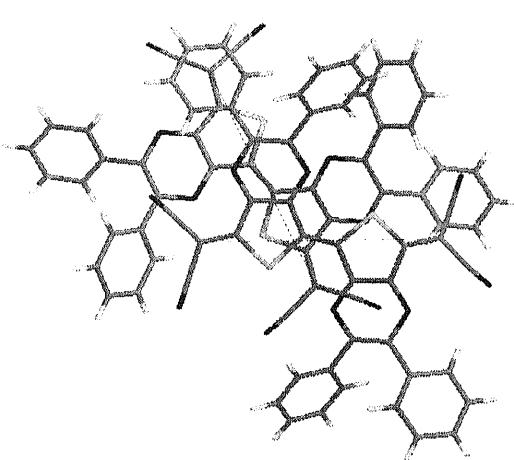
(図 2-10-a) **4c**のORTEP図



(図 2-10-b) **4c**のORTEP図



(図 2-10-c) **4c**の重なり(0°)

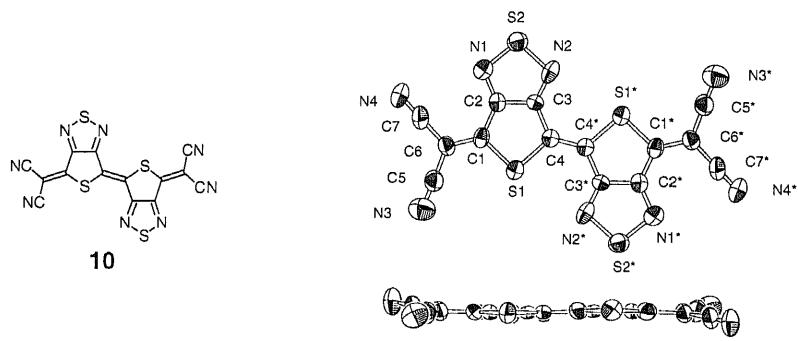


(図 2-10-d) **4c**の重なり(53.5°)

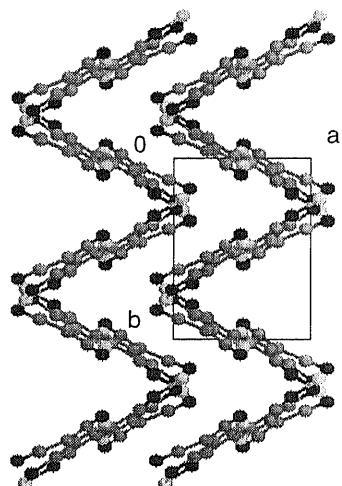
10の結晶構造

10も**4b**と同様、空間群が $P2_1/n$ 、 $Z=2$ であり単位格子内には0.5分子分の独立な原子が存在する。
4b、**4c**と同様にチエノピラジン骨格を結ぶ二重結合の立体配置はE型をとっている。チアジアゾール環は5員環構造を持つため6員環のピラジン環よりもサイズが小さく、ジシアノメチレン基との立体反発はさらに小さいことが予想される。チエノチアジアゾール環とジシアノメチレン基との二面体角は7.8°である。

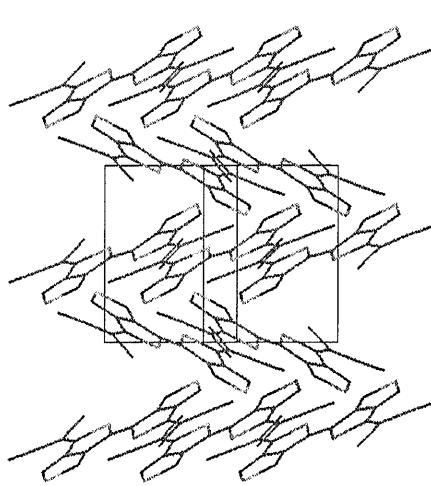
c軸方向から眺めた中性状態の結晶構造を(図2-11-b)に示す。c軸方向に平行な波形のシート構造をとっている。この一つのシート内には(図2-11-d)に示すようにチアジアゾール環の硫黄原子とジシアノメチレン基の窒素原子間に原子間接触(3.18Å, van der Waals半径の和:3.35Å)が観測された。**4b**ではヘテロ原子がメチル基、**4c**ではフェニル基によって覆われており、このような分子でのヘテロ原子間接触は起こらない。これに対しヘテロ原子が分子周縁部分に位置するチアジアゾール環では原子間接触が発現し易く、多方向にわたり原子間接触が観測されている。



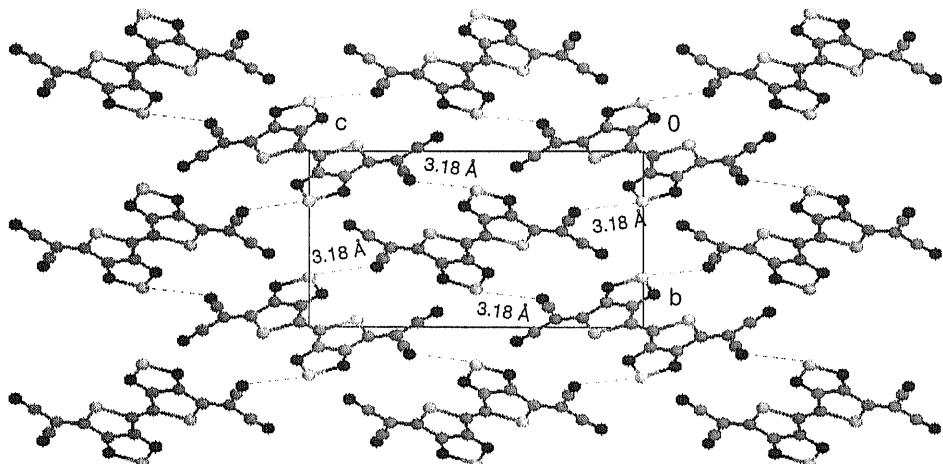
(図 2-11-a) 10のORTEP図



(図 2-11-b) c 軸投影図



(図 2-11-c) b 軸にそって80°回転

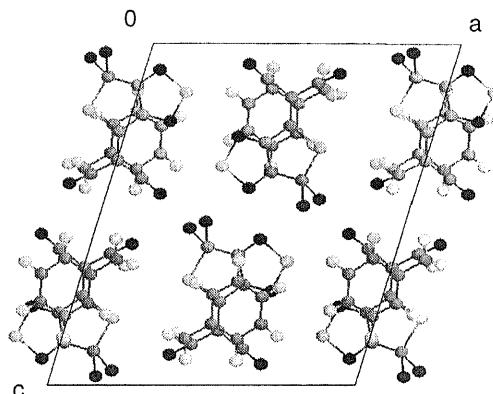
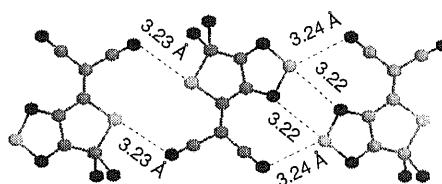
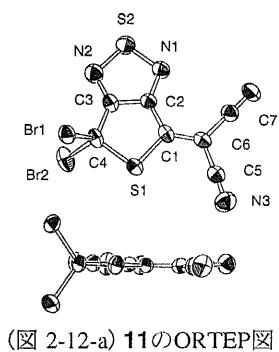
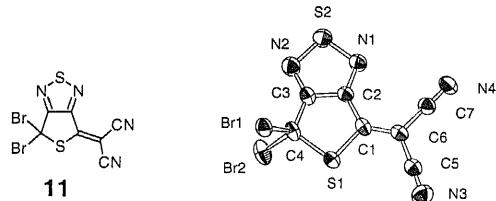


(図 2-11-d) a 軸投影図
破線はヘテロ間の原子接触

11の分子構造

11は空气中不安定であること、また、結晶溶媒としてトルエンを含んでいることからキャピラリー中に封入し-50°Cで測定した。チエノチアジアゾール環は0.01Åの誤差範囲内で平面をなしている。また、ジシアノメチレン基とチエノチアジアゾール環の二面体角は3.8°と小さくほぼ同一平面状に位置している。分子内の結合長を既報のチエノチアジアゾール骨格^{9,10}と比較するとS-N原子間、およびC-

C原子間の結合長が伸びており、C-N原子間の結合が短くなっていることから分子式**11**で示される結合状態にあると考えられる。結晶中では、硫黄-窒素間に3種類のヘテロ原子間接触(3.22, 3.23, 3.24Å, van der Waals半径の和:3.35Å)が観測されており一次元状に連なる分子配列を形成する(図 2-12-b)。



2.2.4 電荷移動錯体の結晶構造と性質

電荷移動錯体の作成と結晶構造解析

合成した9種類のアクセプターのうち、第一還元電位が比較的高い**3a,3c**を用いてTTFとの電荷移動錯体を作成したところ3種類の単結晶を得ることができた。X線結晶構造解析から明らかになった結晶系、空間群、格子定数、などの主要な結晶学的パラメーターを(表2-6)に示す。(測定の詳細は付録を参照)

(表 2-6) 電荷移動錯体の格子定数

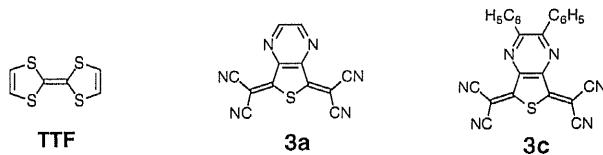
compound	space group	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	α / °	β / °	γ / °	<i>V</i> / Å ³	<i>z</i>
(TTF) _{0.5} · 3a	P $\bar{1}$ (#2)	7.3720(6)	7.5992(5)	14.3903(3)	96.607(5)	98.741(5)	99.304(6)	778.2(1)	2
(TTF) _{1.5} · 3a	P $\bar{1}$ (#2)	7.4174(3)	11.6811(5)	13.9003(8)	95.824(4)	93.879(4)	98.471(4)	1180.9(1)	2
TTF· 3c	P2 ₁ /a (#14)	7.280(4)	20.049(7)	20.230(4)	90	96.40(3)	90	2934(1)	4

3aとTTFの電荷移動錯体の作成は、各成分を等モルずつ含むアセトニトリル溶液を混合し、室温中自然蒸発させることにより行った。得られた**3a**-TTF電荷移動錯体には形状の異なる2種類の結晶(板状および柱状)が存在した。X線結晶構造解析より板状の結晶はTTF(**3a**)₂、柱状の結晶は(TTF)₃(**3a**)₂であることが明らかになった²⁵⁾。また、同様に**3c**とTTFのアセトニトリル溶液から(TTF)₁(**3c**)₁を得る

ことができた。電荷移動錯体の電気伝導度測定を **TTF(3a)₂**、**(TTF)₁(3c)₁**については圧縮ペレット、**(TTF)₃(3a)₂**では単結晶を用いた二端子法により行ったところ、それぞれ 1.0×10^4 、 $1.0 \times 10^9 \text{ Scm}^{-1}$ 程度の低い値であった(表2-7)。**TTF(3a)₂**、**(TTF)₃(3a)₂**ではドナー・アクセプター間での電荷の移動がほとんど起こっておらず、ほぼ中性状態^{注6)}に近い錯体であること、また、結晶内ではドナーとアクセプターが交互積層型に準じる分子配列を持つことなどが低い伝導性の原因となっている。同様に**(TTF)₁(3c)₁**も、中性の錯体であり、ドナー対アクセプターの比率が 1:1 で交互積層型の分子配列を持つことから、電気伝導度は $1.9 \times 10^9 \text{ Scm}^{-1}$ であった。

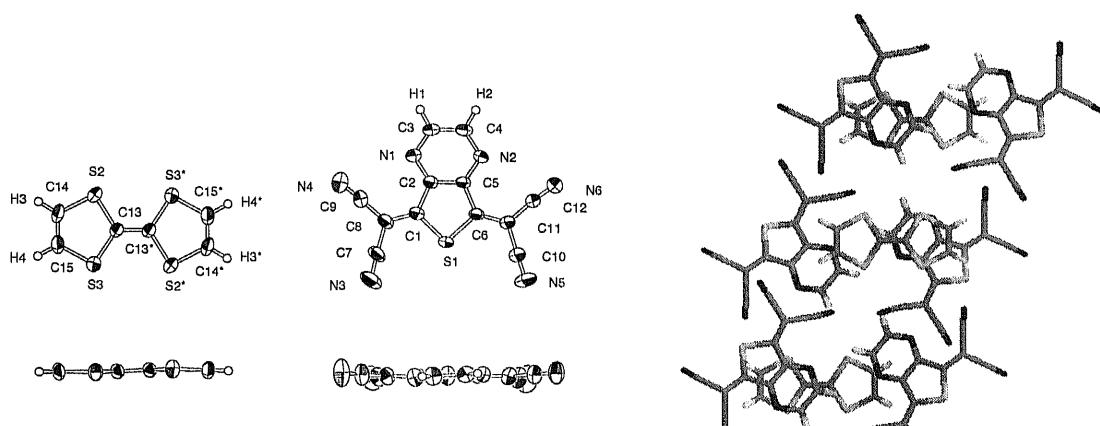
(表 2-7) 電荷移動錯体の電気伝導度

Donor	Acceptor	ratio	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	Ea / eV
TTF	3a	1 : 2	5.1×10^{-9}	-
TTF	3a	3 : 2	5.0×10^{-4}	0.11
TTF	3c	1 : 1	1.7×10^{-9}	-



TTF(3a)₂の結晶構造

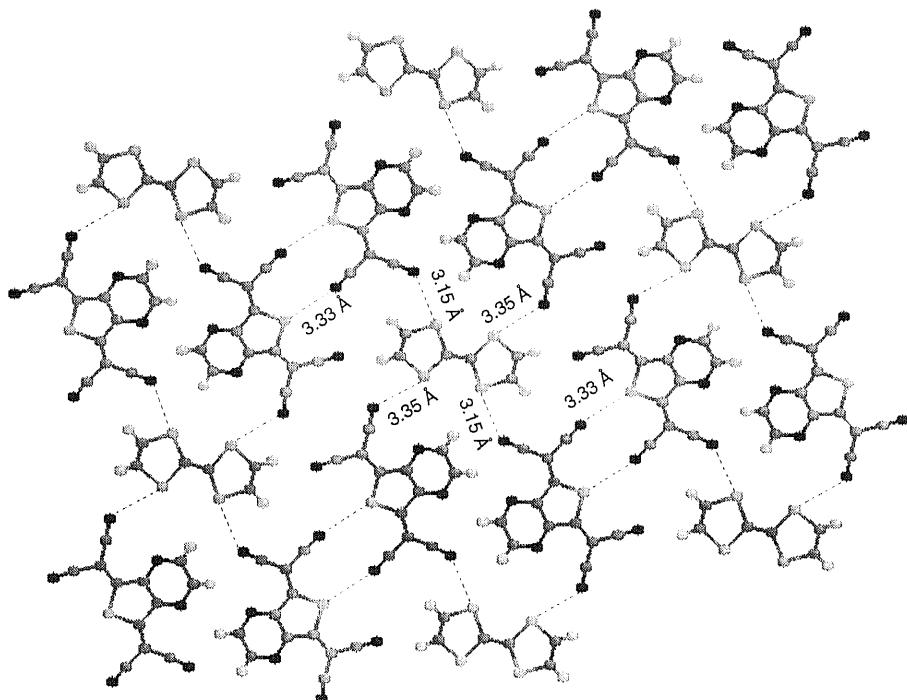
この結晶構造の特徴的な点は、ドナーとアクセプターの組成比が1:2であるにもかかわらず交互積層構造に準じた分子配列をとっていることである。(図2-13-c)示したように、2つの**3a**分子を1つの**TTF**分子が橋掛けするような形の分子配列をとっている。 α -[$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}][\text{Ni}(\text{dmit})]_2$ ²⁴⁾のように同種類の分子による橋掛け型積層構造は伝導経路の次元性を増すための手段として有効であるが、この**TTF(3a)₂**の場合では2本の**3a**カラムの間に**TTF**分子が入り込んでおり一種の交互積層構造となるために伝導経路の増加にはつながらない。しかし、**TTF**は**3a**に較べてサイズの小さな分子であるために、



(図 2-13-a)
TTFのORTEP図

(図 2-13-b)
3aのORTEP図

(図 2-13-c) **TTF(3a)₂** の橋掛け型分子配列



(図 2-13-d) **TTF(3a)₂**に見られる原子間接触

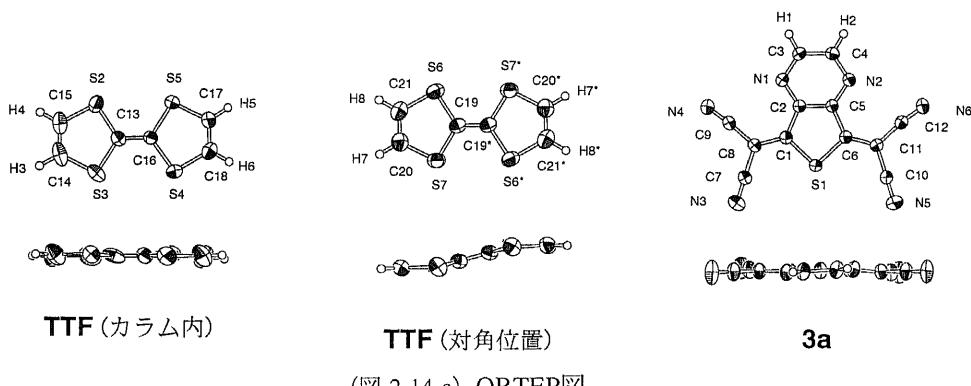


(図 2-13-e) **TTF(3a)₂**に見られる分子平面

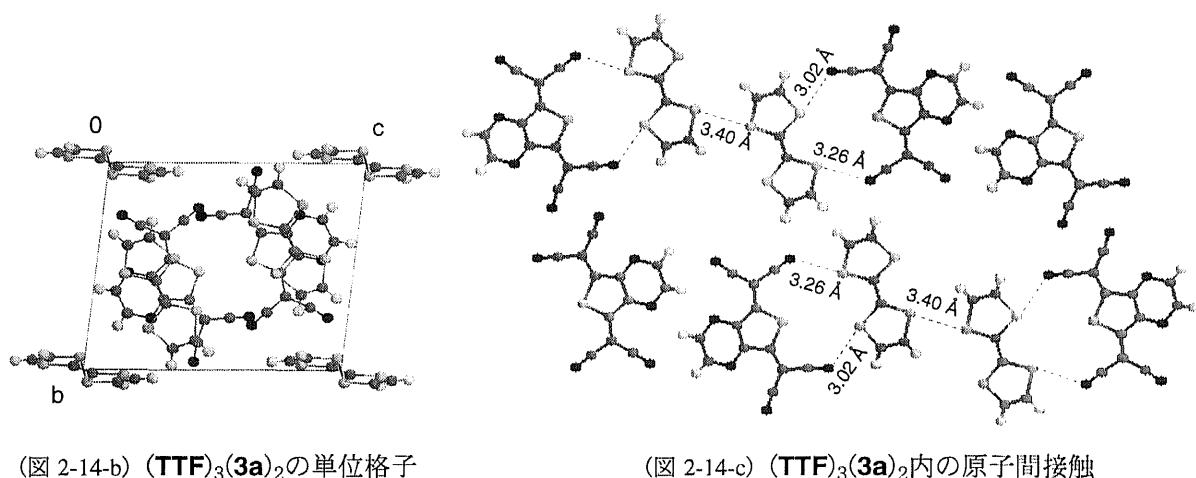
この結晶には**3a**分子だけの重なり部分が残っており分離積層構造としての特徴も併せ持っている。同一分子面内には(図2-13-d)に示すように S-N 間に原子間接触(3.15, 3.33, 3.35Å, van der Waals半径の和 : 3.35Å)が観測された。分子内の結合長は中性状態の時とほぼ一致しており、結晶構造解析の結果も、この電荷移動錯体が中性錯体であることを示している。

(TTF)₃(3a)₂の結晶構造

この電荷移動錯体でもドナーとアクセプターの組成比が3:2であるにもかかわらず交互積層構造を持つ。結晶内には S-N 原子間接触(3.03, 3.26Å, van der Waals半径の和 : 3.35Å)で結びついた交互積層構造を持つカラム対がある(図2-14-b, c)。また、**TTF**の S-S 間にも原子接触(3.40Å, van der Waals半径の和 : 3.6Å)がみられる(図2-14-c)。単位格子の対角位置にはカラム対を区切るように直行した**TTF**分子が存在する(図2-14-b)。カラム内の**TTF**、および**3a**の分子構造は中性状態の時とほぼ同じであるが、カラム間で直行した**TTF**分子はS字型に歪んでいる(図2-14-a, b)。



(図 2-14-a) ORTEP図

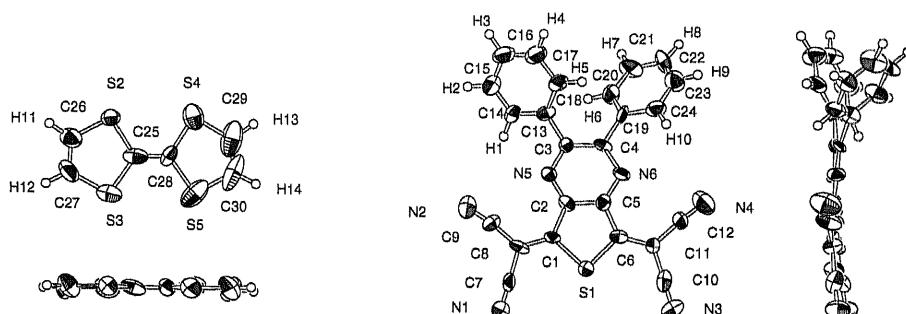


(図 2-14-b) $(\text{TTF})_3(\mathbf{3a})_2$ の単位格子

(図 2-14-c) $(\text{TTF})_3(\mathbf{3a})_2$ 内の原子間接触

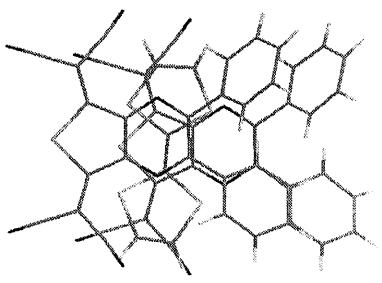
$(\text{TTF})_1(\mathbf{3c})_1$ の結晶構造

(図 2-15)に結晶構造を示す。ドナー・アクセプターの組成比が 1:1 であり、典型的な交互積層型構造をとることが明らかになった。TTFは3cに対して下層ではチオフェン環部分に重なり、上層ではピラジン環部分に重なる(図 2-15-c, d)。3cの分子構造は完全には平面ではなく、チエノピラジン骨格とジシアノメチレン基がたがいにややすれている。それぞれの二面体角は 9.2°, 7.9° である(図 2-15-d)。(図 2-15-e)に示すようにTTFの硫黄原子と3cのシアノ基の窒素原の間に原子間接触(3.08, 3.26 Å, van der Waals半径の和 : 3.35 Å)が観測されている。

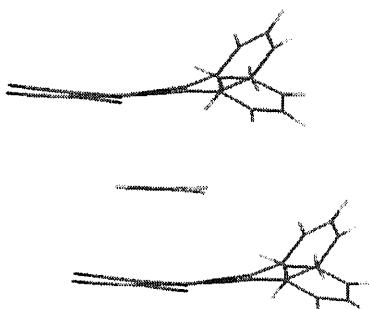


(図 2-15-a) TTFのORTEP図

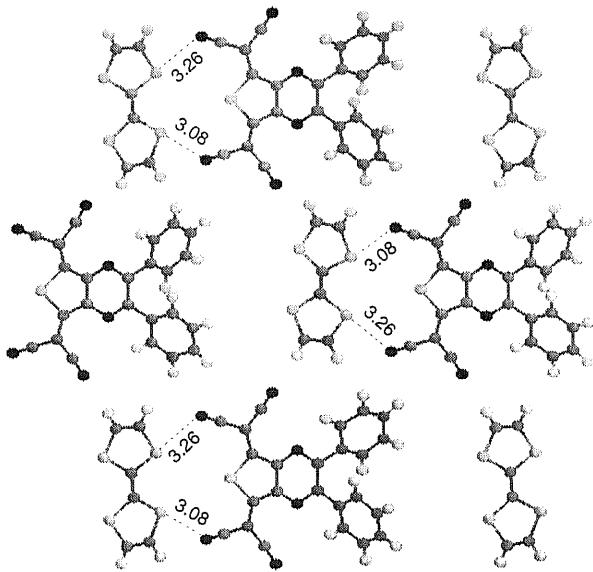
(図 2-15-b) $\mathbf{3c}$ のORTEP図



(図 2-15-c) **3c**の積層様式 (Top)



(図 2-15-c) **3c**の積層様式 (Side)



(図 2-15-e) $(\text{TTF})_1(\mathbf{3c})_1$ に見られる原子間接触

2.3 結論

T-TCNQのπ電子系拡張型化合物として、**T-TCNQ**に電子吸引性の置換基であるピラジン環を縮環させた**3**を合成した。**3**を合成する反応の際に反応副生成物として二量体**4**および三量体**5**が得られた。これまで、このような反応の報告例はなく、この研究によってはじめて明らかにされた。二量体、三量体の生成機構は明らかではないがこのような多量化反応は、**TCNEO**を用いてヘテロ環が縮環したジプロモチオフェンをジシアノメチレン化する反応(Gronowitz法)の際には、一般的にひろく起こりうる反応であると考えられる。

3はペリ位水素を持たないことからジシアノメチレン基のシアノ基と水素との立体反発がなく平面性に優れた分子構造をもつ非常に安定な化合物である。**3a**の単一成分、中性分子の結晶構造解析を行ったところ、チオフェン環の硫黄原子とピラジン環の窒素原子間にヘテロ原子間接触が観測され、らせん状の分子配列を持つ特徴的な結晶構造をとることが明らかになった。複素環化合物中の硫黄原子、窒素原子はそれぞれ正、および負電荷を帯びる傾向があることから静電引力を利用した分子の配列制御への応用が期待されているが、今回の特徴的な分子配列にも、ヘテロ原子間での静電引力が寄与していると考えられる。

3には電子吸引性のピラジンを縮環してあるためにベンゾ縮環体(**BeT-TCNQ**)に較べ電子受容性が増加しているものの、**TCNQ**と比較するとやや弱いアクセプターである。**3a**, **3c**から**TTF**との電荷移動錯体が得られているが、**3a**, **3c**の電子受容性が弱いためにドナー・アクセプター間での電荷移動が起らせず、ほぼ中性の錯体であることが分かった。このため錯体の電気伝導度は低く、半導体あるいは絶縁体であった。

今回、反応副生成物として得られた二量体**4a**, **4b**, **4c** および三量体**5c**は電子受容性が小さく、電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作成といった有機電気伝導体の構成分子として用いられる可能性は少ない。しかし、第一還元電位と第二還元電位の電位差が小さいことからキノイド環の二量化、三量化は分子内のクーロン反発を減少させるための有効な手段であることが改めて示唆される結果となつた。

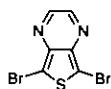
2.4 実験

合成

すべての合成実験はアルゴン雰囲気下で行い、溶媒は使用直前に乾燥蒸留したもの使用した。カラムクロマトグラフィーの充填材にはMerck Silica gel 60を使用した。昇華精製は柴田科学製グラスチューブオーブンGTO-350Dと専用の昇華管により行った。

融点はヤナコMP-500D および Büchi 535 融点測定器で測定した。測定温度は未補正である。¹H, ¹³C NMRスペクトルはJEOL EX270FTにて共鳴周波数はそれぞれ270 MHz および 67.8 MHzで測定した。化学シフト値はtetramethylsilane (TMS)を標準としてppm単位で示した。MSスペクトルはShimadzu QP-1000EXによるElectron Impact 法(70eV, または20eV)ならびに、 PE Bioystems Voyager System 4174による MALDI-TOF法によって測定した。紫外-可視吸収スペクトル(UV-vis spectra)は Shimadzu UV-3101PC にて測定した。IRスペクトルはPerkin Elmer Paragon 1000 にて、 KBr法を用いて測定した。高分解能 MSスペクトル(HRMS) はShimadzu Kratos CONCEPT IS システムにより測定した。元素分析は ヤナコ MT-3 CHN Corderにより行った。

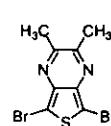
5,7-dibromothieno[3,4-*b*]pyrazine (**1a**)



-24°Cのthieno[3,4-*b*]pyrazine¹¹⁻¹³(303mg, 2.23mmol) の*N,N*-dimethylformamide (DMF, 10ml) 溶液に*N*-bromosuccinimide (NBS, 787mg, 4.42mmol)の DMF (30ml)溶液を滴下した。反応溶液を-24°Cで3時間攪拌した後、室温まで自然に昇温させた。反応溶液に水(1000ml)を加えジクロメタン(200ml)で抽出した。減圧にて溶媒留去。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル)にて精製。ヘキサン-クロロホルム混合溶媒(3:1)より再結晶を行うことにより **1a** (284mg, 44%) が黄-茶色針状結晶として得られた。

mp 211°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.53 (s, 2H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 145.6, 140.6, 105.8; MS (EI) m/z (relative intensity) 294(M⁺, 100), 215(10.7), 134(11.4); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 413nm(log_E 3.63), 319(4.02), 306(4.07), 237(4.44); IR (KBr) ν 1697cm⁻¹, 1511, 1496, 1405, 1354, 1299, 1270, 1011, 975, 957, 859, 518; anal. calcd. for C₆H₂N₂SBr₂ : C,24.52; H,0.69; N,9.53; found C,24.51; H,0.45; N,9.5

5,7-dibromo-2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine (**1b**)



合成法の詳細は前述の **1a** と同様である。-35°Cの2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine(331mg, 2.01mmol)のDMF (40ml)溶液にNBS (730mg, 4.02mmol)のDMF (10ml)溶液を反応させ、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ジクロメタン)にて精製、溶媒を留去することにより **1b** (534mg, 82%) が黄色粉末として得られた。

mp 132°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 2.66 (s, 6H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 155.2, 139.5, 103.2, 23.5;

MS (EI) m/z (relative intensity) 322(M⁺, 100), 280(42.7), 240(21.5), 202(30.3), 161(57.4); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 392nm(log ϵ 3.51), 319(3.89), 308(3.96), 240(4.35); IR (KBr) ν 1644cm⁻¹, 1526, 1437, 1400, 1370, 1269, 1259, 1239, 1164, 1035, 1002, 961, 934, 791, 719, 632, 564, 528; anal. calcd. for C₈H₆N₂SBr₂: C, 29.84; H, 1.88; N, 8.70; found C, 29.92; H, 1.99; N, 8.65

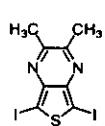
5,7-dibromo-2,3-diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazine (1c)



合成法の詳細は前述の**1a**と同様である。-30°Cの2,3-diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazine(500mg, 1.74mmol)のDMF(50ml)溶液にNBS(640mg, 3.60mmol)のDMF(10ml)溶液を反応させ、粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製、溶媒を留去することにより**1c** (595mg, 76%)が黄色状結晶として得られた。

mp 258°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.48-7.44(m, 4H), 7.37-7.29(m, 6H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 154.6, 139.3, 138.3, 129.9, 129.4, 128.1, 105.0; MS (EI) m/z (relative intensity) 446(M⁺, 45.7), 343(17.9), 264(22.6), 161(100), 77(50.2); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 480nm(log ϵ 3.45, sh), 356(4.07), 290(4.15, sh), 263(4.48); IR (KBr) ν 1524cm⁻¹, 1441, 1399, 1365, 1283, 1266, 1182, 1129, 1086, 1066, 1027, 977, 762, 697, 634, 613, 514; anal. calcd. for C₁₈H₁₀N₂SBr₂: C, 48.46; H, 2.26; N, 6.28; found C, 48.53; H, 2.21; N, 6.10

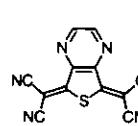
5,7-diiodo-2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine (2a)



5,7-dibromo-2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine (**1a**) (300mg, 0.93mmol)とKI(3.09g, 18.6mmol)およびCuI (1.77g, 9.32mmol)のdimethylsulfoxide (DMSO, 12ml)溶液を100°Cで17時間攪拌し、室温まで自然放冷。ジクロロメタン(200ml)を加え、沈澱を除去。溶液をアンモニア水溶液で洗浄(1%, 100mlのち、50mlで2回)し、さらに水(100ml)で洗浄。Na₂SO₄で乾燥後、溶媒を減圧留去。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)で精製後、ヘキサンより再結晶することにより**2** (331mg, 85%)が橙色針状結晶として得られた。

mp 166°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 2.68 (s, 6H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 155.1, 143.8, 73.2, 23.3; MS (EI) m/z (relative intensity) 416(M⁺, 100), 248(37.8), 207(65.6); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 396nm(log ϵ 3.55), 310(3.99); IR (KBr) ν 1508cm⁻¹, 1439, 1418, 1392, 1364, 1267, 1257, 1164, 1111, 1026, 1004, 960, 941, 927, 782, 632, 552, 526; anal. calcd. for C₈H₆N₂SI₂: C, 23.09; H, 1.45; N, 6.73; found C, 23.38; H, 1.58; N, 6.83

5*H*,7*H*-thieno[3,4-*b*]pyrazine-Δ^{5,1'},Δ^{7,1''}-bis(dicyanomethane) (3a)

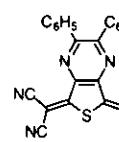


5,7-dibromothieno[3,4-*b*]pyrazine (**1a**) (50mg, 0.17mmol)とtetracyanoethylene-oxide (TCNEO, 49mg, 0.34mmol)ならびに金属銅粉末(52mg 0.81mmol)の1,2-dibromopropane (1ml)懸濁液を17時間加熱還流後、室温まで自然放冷。目的化合物をカラムクロマトグラフィー(1回目: 酢酸エチル、2回目: ジクロロメタン)にて分取。粗生成物を昇華精製(0.05torr,

150-200°C)し、ジクロロメタンから再結晶することにより**3a** (11mg, 25%)が黄色針状結晶として得られた。

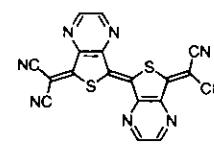
mp 282°C; ¹H NMR (270 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.08 (s, 2H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CD₂Cl₂) δ 159.9, 149.4, 148.2, 111.7, 110.0, 81.7; MS (EI) m/z (relative intensity) 262(M⁺, 100), 237(13.6), 208(12.3), 183(12.9), 118(10.9); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 403nm(log ε 4.24), 383(4.23), 280(4.03), 225(4.15); IR (KBr) ν 2226cm⁻¹, 1562, 1518, 1477, 1380, 1306, 1199, 1145, 1060, 946, 914, 871, 700, 533; HRMS calcd. for C₁₂H₂N₆S : 262.00617; found 262.00648 (dev. 1.2ppm)

5*H*,7*H*-2,3-diphenylthieno[3,4-*b*]pyrazine-Δ^{5,7},Δ^{7,7'}-bis(dicyanomethane) (3c**)**

 合成法の詳細は前述の**3a**と同様である。dibromo-thieno-pyrazine **1c**(51mg, 0.11mmol)と TCNEO(35mg, 0.25mmol)ならびに金属マグネシウム粉末(25mg, 1.03mmol)の1,2-dibromoethane(2ml)懸濁液を1時間加熱還流。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(トルエン)で精製後、ベンゼンから再結晶することにより**3c** (14mg, 29%)が橙色板状結晶として得られた。

mp 336°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.76-7.73 (m, 4H), 7.52-7.36(m, 6H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 159.4, 157.4, 144.1, 135.7, 131.7, 130.3, 128.9, 111.3, 109.7, 80.1; MS (EI) m/z (relative intensity) 414(M⁺, 69.6), 386(50.4), 103(100), 77(35.0); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 450nm(log ε 3.86, sh), 402(4.55), 389(4.55), 335(4.39, sh), 241(4.33); IR (KBr) ν 2229cm⁻¹, 1595, 1558, 1507, 1492, 1421, 1355, 1327, 1215, 1091, 1028, 922, 769, 697, 525; HRMS calcd. for C₂₄H₁₀N₆S : 414.06877; found 414.06920 (dev. 1.05ppm)

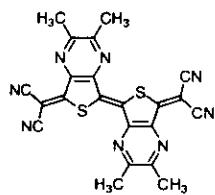
[5*H*,5'*H*,7*H*,7'H-(E)-Δ^{5,5'}-bis(thieno[3,4-*b*]pyrazine)] Δ^{7,7'},Δ^{7,7''}-bis(dicyanomethane) (4a**)**

 dibromo-thienopyrazine **1a** (50mg, 0.17mmol)とtetracyanoethylene-oxide (TCNEO, 49mg, 0.34mmol)の1,2-dibromopropane(1ml)懸濁液を6時間加熱還流。室温まで自然放冷後、目的化合物をカラムクロマトグラフィー(1回目：酢酸エチル、2回目：ジクロロメタン)にて分取。粗生成物を昇華精製(0.05torr, 270-300°C)し、さらにジクロロメタンから再結晶することにより**3a** (4.3mg, 6.4%)が赤色粉末として得られた。

mp >500°C; MS (EI) m/z (relative intensity) 396(M⁺, 100), 371(21.7), 262(18.4), 237(15.6); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 511nm(log ε 4.54), 480(4.38), 316(3.80), 284(4.15), 254(4.09); IR (KBr) ν 2220cm⁻¹, 1731, 1562, 1538, 1515, 1467, 1394, 1262, 1199, 1161, 1119, 1055, 964, 921, 892, 842, 531, 470; HRMS calcd. for C₁₈H₄N₈S₂ : 396.00004; found 396.00043(dev. 1.00ppm)

[5*H*,5'*H*,7*H*,7'H-(E)-Δ^{5,5'}-bis(2,3-dimethylthieno[3,4-*b*]pyrazine)]-Δ^{7,7'},Δ^{7,7''}-bis(dicyanomethane) (4b**)**

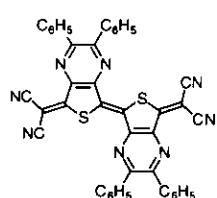
合成法の詳細は前述の**4a**と同様である。dibromo-thienopyrazine **1b** (99.7mg, 0.31mmol)と TCNEO



(86mg, 0.60mmol)ならびに金属銅粉末(99.5mg, 1.57mmol)の1,2-dibromoethane (3ml)懸濁液を6時間加熱還流。反応混合物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)で精製、ジクロロメタンから再結晶することにより**4b** (7.1mg, 10%)が橙色針状結晶として得られた。

mp >500°C; MS (EI) m/z (relative intensity) 452(M⁺, 100), 118(11.5); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 515nm(log ε 4.83), 480(4.64), 290(4.40), 256(4.39), 225(4.35); IR (KBr) ν 2222cm⁻¹, 1557, 1524, 1460, 1390, 1330, 1241, 1120, 951, 904, 842, 722, 538; HRMS calcd. for C₂₂H₁₂N₈S₂: 452.06263; found 452.06213(dev. -1.1ppm)

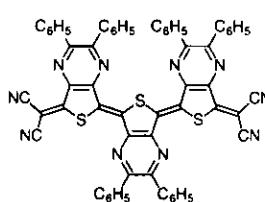
[5H,5'H,7H,7'H-(E)-Δ^{5,5'}-bis(2,3-diphenylthieno-[3,4-b]pyrazine)]-Δ^{7,7'},Δ^{7',7''}-bis(dicyanomethane) (**4c**)



合成法の詳細は前述の**4a**と同様であるdibromo-thienopyrazine **1c** (51mg, 0.11mmol)とTCNEO(33mg, 0.23mmol)および金属マグネシウム粉末(29mg, 1.2mmol)の1,2-dibromoethane (2ml)懸濁液を2時間加熱還流。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(1回目:トルエン、2回目:ジクロロメタン)を行いクロロホルムより再結晶することにより**4c** (13mg, 35%)が赤色立方体結晶として得られた。

mp 418°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.77-7.68(m, 8H), 7.53-7.36(m, 12H); MS (EI) m/z (relative intensity) 700(M⁺, 100), 144(15.3), 103(54.1); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 531nm(log ε 4.92), 493(4.72), 442(4.42), 417(4.35), 370(4.26, sh.), 339(4.45, sh.), 320(4.28); IR (KBr) ν 2360cm⁻¹, 2221, 1708, 1553, 1509, 1423, 1370, 1337, 1217, 1089, 1027, 768, 695, 525; HRMS calcd. for C₄₂H₂₀N₈S₂: 700.12524; found 700.12453(dev. -1.01ppm)

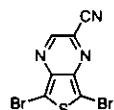
[5H,5'H,5''H,7H,7'H,7''H-(E)-Δ^{5,5'}-(E)-Δ^{7,7'}-tris(2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine)]-Δ^{7,7'},Δ^{7',7''}-bis(dicyanomethane) (**5c**)



dibromothienopyrazine **1c** (50mg, 0.17mmol)とTCNEO (33mg, 0.23mmol)および金属マグネシウム粉末(29mg, 1.2mmol)の1,2-dibromoethane (2ml)懸濁液を2時間加熱還流。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(トルエン)を2回行い精製、溶媒を留去することにより**5c**(11mg, 30%)が黒青色粉末として得られた。

mp 400-410°C; MS (MALDI-TOF) m/z (relative intensity) 986(M⁺, 100); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 635nm(log ε 4.95), 588(4.75), 369(4.61), 339(4.62), 254(4.71); IR ν (KBr) 2218cm⁻¹, 1539, 1513, 1422, 1378, 1353, 1339, 1202, 1089, 1028, 849, 768, 695, 524

5,7-dibromo-2-cyanothieno[3,4-b]pyrazine (**6**)

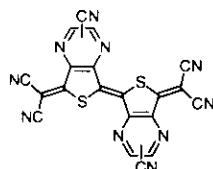


dibromothienopyrazine (50mg, 0.17mmol)とTCNEO (51mg, 0.35mmol)および金属銅粉末(56mg, 0.88mmol)の1,2-dimethoxyethane (3ml)懸濁液を30時間加熱還流。室温まで自然放

冷後、反応混合物をカラムクロマトグラフィー(酢酸エチル)にて精製、赤色成分を分取。溶媒留去後、粗生成物を昇華精製(0.05torr, 100-150°C)し、ヘキサン-ジクロロメタンの混合溶媒(1:1)から再結晶することにより**6**(17mg, 31%)が橙色針状結晶として得られた。

mp 224°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.67 (s, 1H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 145.0, 139.5, 139.2, 130.3, 115.3, 110.5, 107.6; MS (EI) m/z (relative intensity) 319(M⁺, 100), 267(18.9), 240(19.9), 159(37.3), 80(35.0); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 459nm(log ε 3.37), 326(3.87), 261(4.46); IR (KBr) ν 2235cm⁻¹, 1493, 1470, 1408, 1356, 1309, 1226, 1175, 1018, 987, 971, 924, 519; HRMS calcd. for C₇HN₃S⁷⁹Br⁸¹Br : 318.82388; found 318.82337 (dev, -1.58ppm)

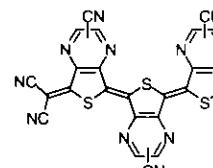
[5H,5'H,7H,7'H-(E)-Δ^{7,S}-bis(2-dicyanothieno-[3,4-*b*]pyrazine)]-Δ^{5,1''},Δ^{7,1'''}-bis(dicyanomethane) (**7**)



dibromothienopyrazine **6** (14mg, 0.044mmol),とTCNEO (13mg, 0.088mmol)および金属銅粉末 (26mg 0.44mmol)の1,2-dibromoethane (1ml)懸濁液を2.5時間加熱還流。室温まで自然放冷後、反応混合物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて2回精製し、赤色成分を分取。溶媒を留去し**7** (2.5mg, 25%)が赤色粉末として得られた。

MS (EI) m/z (relative intensity) 446(M⁺, 100), 421(67.1), 305(11.6), 287(24.9), 262(30.6), 144(13.9), 118(45.1), 94(15.1), 70(14.9); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 531nm(log ε 4.63), 500(4.51,sh), 331(4.04,sh), 298(4.37), 276(4.35), 240(4.19); IR (KBr) ν 2222cm⁻¹, 1562, 1556, 1537, 1455, 1366, 1311, 1253, 1195, 1155, 1020, 846, 532; HRMS calcd. for C₂₀H₂N₁₀S₂ : 445.99054; found 445.98862(dev, -4.30ppm)

[5H,5'H,5''H,7H,7'H-(E)-Δ^{7,S},(E)-Δ^{7,S'}-tris(2-cyanothieno[3,4-*b*]pyrazine)]-Δ^{5,1''''},Δ^{7,1'''}-bis(dicyano-



methane) (**8**) dibromothienopyrazine **6** (14mg, 0.044mmol),とTCNEO (13mg, 0.088mmol)および金属銅粉末 (26mg 0.44mmol)の1,2-dibromoethane (1ml)懸濁液を2.5時間加熱還流。室温まで自然放冷後、反応混合物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて2回精製し、青色成分を分取。溶媒を留去し**8** (1.4mg, 16%)が青色粉末として得られた。

MS (MALDI-TOF) m/z (relative intensity) 605(M⁺, 100); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 630nm(log ε 4.11), 581(3.90,sh), 395(3.28,sh), 300(3.84), 278(3.87); IR (KBr) ν 2221cm⁻¹, 1731, 1552, 1531, 1462, 1455, 1380, 1353, 1255, 1197, 1166, 854

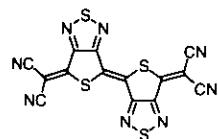
4,6-dibromo-2λ⁴δ³-thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole (**9**)



化合物**9**は文献¹⁹⁾に従いジアミノチオフェン¹²⁾(1.02g, 8.93mmol)より合成した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製。i-ペンタンより再結晶することにより**9** (760mg, 28%)が橙色針状結晶として得られた。

mp 131°C (decomp.100°C); ^{13}C NMR(67.8 MHz, CDCl_3) δ 157.2, 88.6; MS (EI) m/z (relative intensity) 300(M^+ , 56.9), 151(23.7), 102(43.8), 70(100); UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} 482nm(log ε 3.68), 305(4.32), 265(3.85); IR (KBr) ν 1519cm⁻¹, 1417, 1215, 1010, 884, 842, 771, 536, 481; anal. calcd. for $\text{C}_4\text{N}_2\text{S}_2\text{Br}_2$: C, 16.01; H, 0.00; N, 9.34; found C, 16.27; H, 0.00; N, 9.35

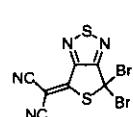
[4*H*,4'*H*,6*H*,6'*H*-(E)- $\Delta^{4''}$ -bis(thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole)]- $\Delta^{6''},\Delta^{6',1''}$ -bis(dicyanomethane) (10)



dibromo-thienothiadiazole **9** (153mg, 0.510mmol)とTCNEO (199mg, 1.38mmol)および金属銅粉末(156mg 2.45mmol)の1,2-dibromoethane (4ml)懸濁液を15分間加熱還流し、室温まで自然放冷した。反応混合物をカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて2回精製し、黄色成分を分取。アセトニトリルより再結晶することにより**10** (5.3mg, 3%)が黄色針状結晶として得られた。

mp 392°C; MS (EI) m/z (relative intensity) 408(M^+ , 100), 114(27.5), 70(82.4); UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} 461nm(log ε 4.63), 439(4.59), 358(3.86), 335(3.84), 310(4.04), 279(4.45), 246(3.91); IR ν (KBr) 2228cm⁻¹, 1556, 1373, 1224, 1191, 1067(br), 988, 915, 807, 783, 748, 550, 469; HRMS calcd. for $\text{C}_{14}\text{N}_8\text{S}_4$: 407.91288; found 407.91211(dev. -1.90ppm)

(4*H*,6*H*-6,6-dibromo-thieno[3,4-*c*][1,2,5]thiadiazole)- $\Delta^{4''}$ -dicyanomethane (11)

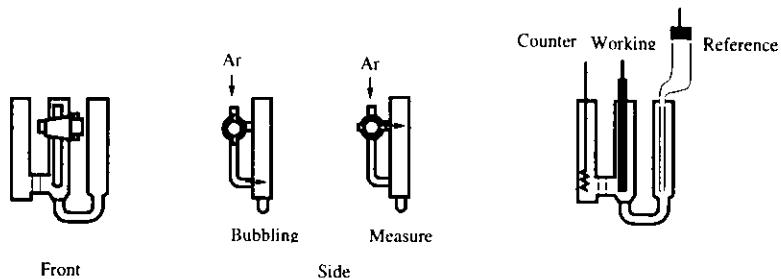


dibromo-thienothiadiazole **9** (153mg, 0.510mmol)とTCNEO (199mg, 1.38mmol)および金属銅粉末(156mg 2.45mmol)の1,2-dibromoethane (4ml)懸濁液を15分間加熱還流し、室温まで自然放冷した。反応混合物をカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)にて2回精製し淡黄色成分を分取、トルエン-ヘキサン混合溶媒より再結晶することにより**11** (7.8mg, 4%)が淡黄色立方体結晶として得られた。

mp 128-131°C; MS (EI, 20eV) m/z (relative intensity) 408(2 M^+ -4Br, 3.5), 364(M^+ , 1.8), 285(M^+ -Br, 100), 204(25.4); UV-vis (CH_2Cl_2) λ_{max} 350nm(log ε 4.02), 320(4.06), 295(4.11); IR (KBr) ν 2229cm⁻¹, 1731, 1567, 1367, 989, 811, 782, 773, 735, 661, 626, 542; HRMS calcd. for $\text{C}_7\text{N}_4\text{S}_2\text{Br}_2$: 361.79311; found 361.79147(dev. -4.54ppm)

CV測定

還元電位の測定は BAS 100B システムと自家製の電解セル (fig.1)を用いて行った。測定には乾燥ジクロロメタン中 0.100 mol l⁻¹ の濃度の *n*-tetrabutylammonium perchlorate(ⁿBu₄NClO₄)を支持電解質に用いて、カウンター電極に白金線、作用電極には白金ディスク電極(BAS MF-2013)、参照電極には飽和カロメル電極(SCE, Yanako MR-P2A)を用いた。走査速度は100 mV s⁻¹である。



(fig.1)

分子軌道計算

分子軌道計算はSONY-Tektronix社のMOPAC6.1のMNDO-PM3^{7,8)}を使用した。

X線結晶構造解析

X線回折の測定はEnraf-Nonius CAD4(Cu-K α , 40kV, 32mA)、Rigaku AFC7R(Mo-K α , 50kV, 100mA)、RAXIS-IV (Mo-K α , 50kV, 100mA)、を用いて行った。

構造はSHELXS86を用いて解析し、フルマトリックス法による最小二乗法をもちいて最適化した。水素以外の原子は非等温性温度因子を用いて最適化し、水素原子は等温性温度因子を用いて最適化した。これらの計算は分子科学研究所・分子物質開発研究センター・パイ電子開発研究部所属のSilicon Graphics INDYを用いてMolecular Structure 社製の解析ソフトウェアteXsanを用いて行った。結晶構造図の一部は描画ソフトウェアRasMol^{往7)}により作成した。

電気伝導度測定

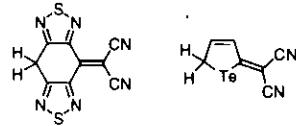
圧縮ペレットは自家製の測定セルを用い、デジタルマルチメーターAdvantest-TR6846を用いて抵抗値を測定した。単結晶を用いた2端子法は、今枝健一助教授(現：豊橋技術科学大学)に依頼した。

注釈

注1 **4, 5** は金属を用いない場合にも生成することから、二量化は、金属銅とハロゲン化合物による Ullmann反応とは異なる反応機構によって起こる。

注2 **1a**を1,2-ジメトキシエタン中でTCNEOと反応させたところ、**6**が得られた。**6**が生成する反応機構は明らかではないが、この結果はGronowitz反応によって目的化合物**3a**を得るには1,2-ジプロモエタンを溶媒に用いる必要性があることを示唆する。

注3 **11**のようなジシアノメチレン基の一置換型分子では、硫黄を含む5員環がすでに6π電子系を構成していないために、このような分子種の存在に疑問が生じるが、一置換型化合物として右図のような分子の報告^{16,17)}がなされている。



注4 +0.07V, 文献5) 参照

注5 交互積層型の多形結晶に(**TTF**)₂(**TCNE**)₂²³⁾の例がある。

注6 **3a**の中性状態でのシアノ基の赤外吸収が2224cm⁻¹に観られるのに対し、**TTF**(**3a**)₂、(**TTF**)₃(**3a**)₂でもほぼ同様の2225、2224cm⁻¹に観測されている。

注7 RasMol v2.6B2, R. Sayle, 1996. URL; <http://www.umass.edu/microbio/rasmol/>

2.5 参考文献

- 1) F. Ogura and T. Otsubo, *Conductive hetero-TCNQs*; Nalwa, H. S., Eds. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers* Jhon Wiley & Sons: West Sussex, 1997; pp. 226-248.
- 2) F. Ogura, T. Otsubo and Y. Aso, *Sulfur Report*, **11**(3), 439 (1992).
- 3) N. Martin, J. L. Segura and C. Seoane, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1661 (1997).
- 4) S. Gronowitz and B. Uppström, *Acta Chem. Scand.*, **B28**, 981 (1974).
- 5) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1539 (1989).
- 6) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1816 (1987).
- 7) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 221 (1989).
- 8) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989).
- 9) S. Tanaka and Y. Yamashita, *Synth. Met.*, **55-57**, 1251 (1993).
- 10) S. Tanaka, M. Tomura and Y. Yamashita, *Heterocycles*, **37**, 693 (1994).
- 11) R. Mozingo, S. A. Harris, D. E. Wolf, C. E. Hoffhine, Jr., N. R. Easten and K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2092 (1945).
- 12) F. Outurquin and C. Paulmier, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, 153 (1983).
- 13) F. Outurquin and C. Paulmier, *Bull. Soc. Chim. Fr. II*, 159 (1983).
- 14) M. Uno, K. Seto and S. Takahashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 932 (1984).
- 15) M. Uno, K. Seto, M. Masuda, W. Ueda and S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1553 (1985).
- 16) T. Suzuki, H. Fujii, Y. Yamashita, C. Kabuto, S. Tanaka, M. Harasawa, T. Mukai and T. Miyashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3034 (1992).
- 17) K. Takahashi and S. Tarutani, *Heterocycles*, **43**, 1927 (1996).
- 18) D. Lorcy, K. D. Robinson, Y. Okuda, J. L. Atwood and M. P. Cava, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 345 (1993).
- 19) S. Chatterjee, *J. Chem. Soc. (B)*, 1170 (1967).
- 20) F. Iwasaki, *Acta Cryst.*, **B27**, 1360 (1971).
- 21) N. F. Haley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1030 (1979).
- 22) G.-e. Matsubayashi, Y. Sakamoto, T. Tanaka and K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 947 (1985).
- 23) D. A. Clemente and A. Marzotto, *J. Mater. Chem.*, **6**, 941 (1996).
- 24) A. Kobayashi, T. Naito and H. Kobayashi, *Phys. Rev. B, Condens. Matter*, **51**, 3198 (1995).

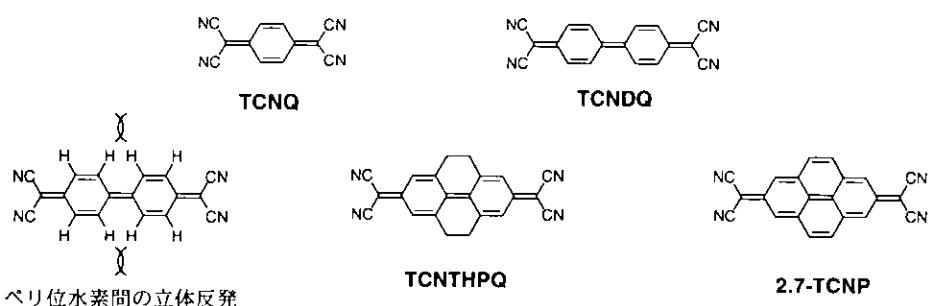
3章 ビス、および、トリスキノイド骨格を持つアクセプター

Tetrahedron Letters, **40**, 1175 (1999).

3.1 序論

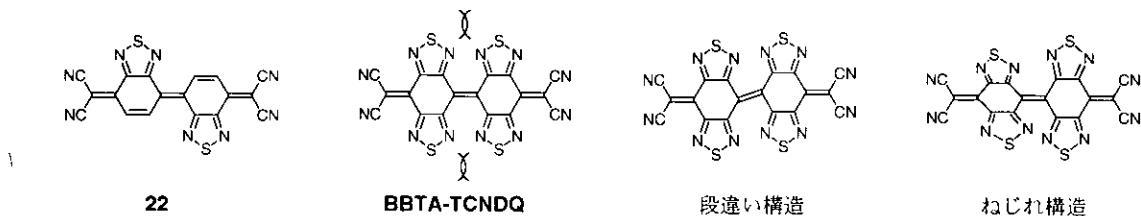
前章では、キノイド環が2つ連なったビスキノイド型、さらに、3つ連なったトリスキノイド型化合物が得られ、その電気化学的性質および、分子構造を明らかにした。その結果、これらオリゴキノイド型のアクセプターは第一還元のみならず第二還元も起こり易い化学種であることが明らかになった。すなわち、負電荷が集中する2つのジシアノメチレン基がπ電子系の拡張に伴い、たがいに離れ合う様になるために、分子内クーロン反発が減少する。よって、ジシアノメチレン基が接近しあったモノキノイド型のアクセプターよりもジアニオン状態の生成が容易になると考えられる。このようなアクセプターは有機電気伝導体の構成分子として有用である。有機電気伝導体での電気伝導は分子間での電子移動によるものであり構成分子の酸化状態の変化が容易であることは電子の移動をより容易にする。このように分子内クーロン反発が減少したビスキノイド型アクセプターを用いればMott絶縁体になりにくい伝導体の作成が可能と考えられている。

しかし、2章で得られたビスおよびトリスキノイド型のアクセプター**4,5**は、第一還元電位が低すぎるために電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作成は困難であった。もともと単量体である**3**のアクセプター性が弱く、このような弱いアクセプターどうしをつなげた場合には第一還元電位がさらに低下するものと考えられる。そこで本章では電荷移動錯体、あるいはラジカルアニオン塩の作成が可能な強いアクセプター性を持つとともに、小さな分子内クーロン反発という二つの特徴を併せ持つビスキノイド型アクセプターの合成を目的として研究を行った。また、π電子系がより拡張したトリスキノイド型アクセプターの合成も併せて行った。



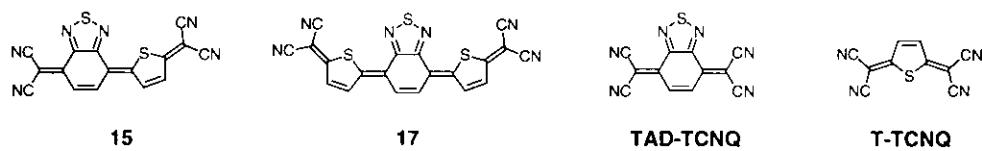
TCNQのビスキノイド型化合物である**TCNDQ**は**TCNQ**が合成されて間もない1960年代から合成が試みられてきた化合物である。しかし、Hertlerの報告¹³⁾にもあるように**TCNDQ**は中性状体では極めて不安定で、安定に単離することができず、アニオン塩あるいはジアニオン塩のみが得られている^{14), 15)}。このため、**TCNDQ**を用いた有機伝導体に関する研究はほとんどなされていない。**TCNDQ**の不安

定性は2つのキノイド環が持つペリ位水素間の立体反発にあるとされている。これによりキノイド環どうしがねじれた構造となり中央の二重結合性が切れ易くなると考えられている。そこで、平面構造を保ち、安定な分子を得るために**TCNDQ**のペリ位水素を取り除き、代わりにエチル基で架橋した**TCNTHPQ**^{15,16)}、あるいはエチレン基で架橋した**2,7-TCNP**¹⁷⁻¹⁹⁾の合成が試みられたが、いずれも不安定化合物であった。



本章では**TCNDQ**にヘテロ環としてチアジアゾール環を縮環させた**22**の合成を検討した。**TCNDQ**の不安定性は先に述べたペリ位水素間の立体反発以外にも、キノイド環が二つ連なることによるアクセプター性の増加が強すぎることも原因の一つと考えられる。芳香族環を縮環させることにより不安定なキノイド環の性質が弱まり、**TCNDQ**誘導体の中性状態での単離が可能になると考えられる。また、チアジアゾール環にはヘテロ原子間接触が発現し易く、このアクセプターを用いることによりヘテロ原子間接触による伝導経路の多次元化を期待することもできる。

今回合成した**22**は鈴木らにより報告された**BBTA-TCNDQ**⁷⁾の類縁体とみなすこともできる。**BBTA-TCNDQ**では隣り合う4つのチアジアゾール環どうしの立体反発を避けあうためにねじれ構造、および、段違い構造の2種類のコンフォメーション異性体⁸⁾が存在する。また、このコンフォメーションの違いによって固体ではクロミズム現象が観測されている。これに対し、**22**ではチアジアゾール環を片方に一つずつ縮環させたために**BBTA-TCNDQ**にみられた立体反発が解消されていることが予想され、このような観点からも興味深い分子である。



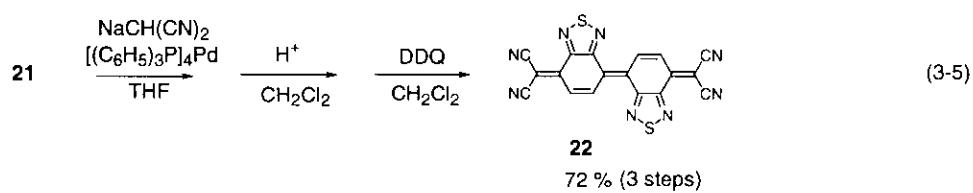
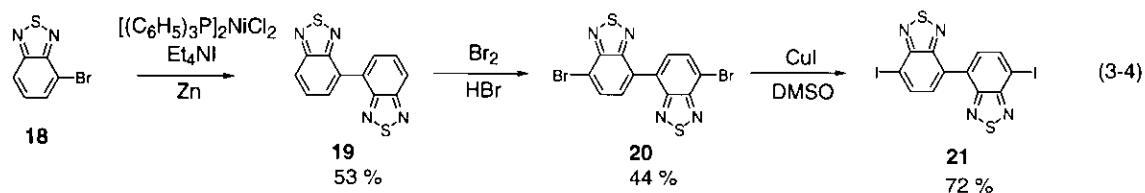
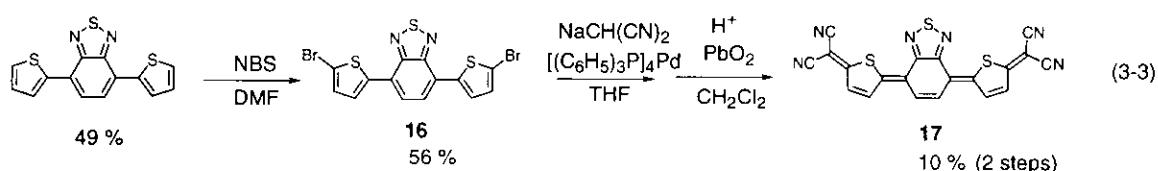
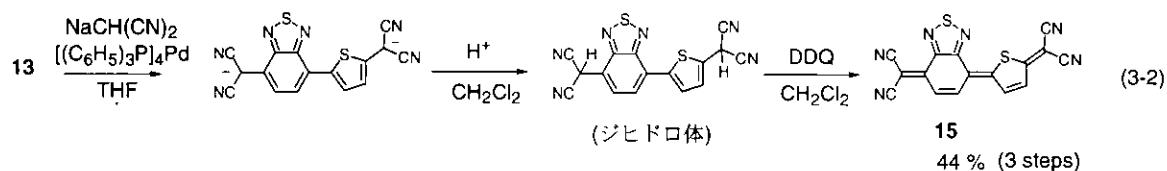
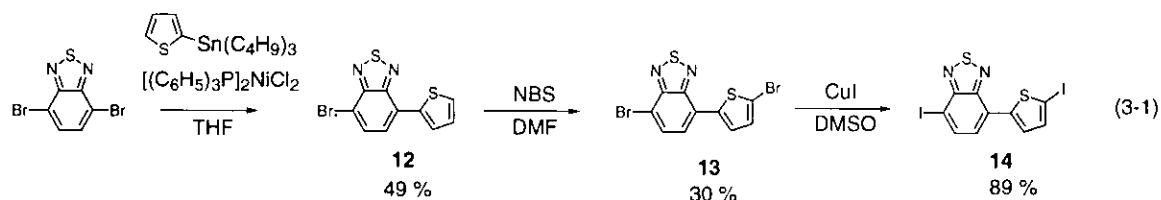
15、**17**は**22**のベンゾチアゾール環の一つをチオフェン環で置き換えた分子である。強い電子受容性を持つ**TAD-TCNQ**と弱い**T-TCNQ**を組み合わせた分子であり、このような組み合わせによる電子受容性の変化を知る上で興味深い。

3.2 結果と考察

3.2.1 合成

新たに合成したアクセプター**15**、**17**、**22**は、いずれも高橋法²⁰⁾によって合成した。つまり、ジハロ

ゲン体を原料(3-1, 3-4)として、パラジウム触媒を用いたマロノニトリルアニオンとのカップリング反応によって目的化合物のジアニオン体とした後、強酸によってジヒドロ体とし、さらに二酸化鉛や2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone(**DDQ**)といった酸化剤で酸化させることによりキノイド骨格を持つ目的化合物を得た(3-2, 3-3, 3-5)。また、ここで合成したアクセプターは、いずれも2章で用いた1,2-ジプロモエタン中での**TCNEO**との反応²¹(Gronowitz法)では合成できなかった。



高橋法では、臭素体よりもヨウ素体を用いた方が反応性が高く収率が向上する。**15**の合成では、臭素体、ヨウ素体のいずれを用いても収率に違いはみられなかった。一方、**17**の収率は10%と低い。この原因は臭素体の反応性の低さが考えられる。また、**17**の溶解性が非常に低く、酸化、精製の操作によって未回収分が出ることも原因の一つと考えられる。**22**では原料にヨウ素体を用いた方が臭素体を用いた場合よりも明らかに収率が高い。ただし、**22**も**17**と同様、溶解性が極めて低く取扱いが困難である、酸化、精製などの操作を行う際には未回収分ができるために収率は低下する。また、**22**の原料となる臭素体**20**は溶解度が極めて低く精製が困難である。福島らにより、ヨウ化銀を用いることによって**19**を直接ヨウ素体**21**に変換する方法²⁵⁾が開発されている。

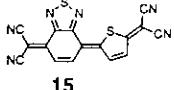
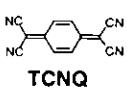
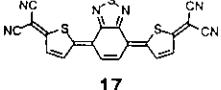
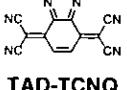
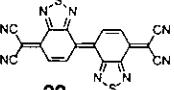
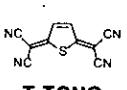
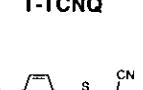
15, 17, 22 は、いずれも安定な化合物で空気中、室温で保存可能である。また、熱的にも安定であり、真空中300°C近い温度での昇華精製が可能である。

15, 17 には二重結合部分の立体配置の違いにより(図3-6)に示したようにそれぞれ2種および3種類の幾何異性体の存在が考えられる。このうち**15** に関しては、単結晶を用いたX線回折の測定によりZ型の立体配置をとっていることが明らかになった。(詳細は3.2.3章を参照)

3.2.2 電気化学的性質

還元電位をCVにて測定した(表3-1)。**15, 22** はいずれも2つの可逆な一電子還元波を示した。**15**の第一還元電位(+0.07V)はTCNQの還元電位(+0.22V)よりもやや小さな値を示すが、第二還元電位(-0.17V)はTCNQ(-0.35V)よりも高く、ジアニオンが生成し易いビスキノイド型アクセプターの特徴が表われている。また、**22** は第一、第二還元電位(+0.24, +0.03V)ともTCNQ(+0.22, -0.35V)の還元電位よりも高く、目的とした強いアクセプター性と小さな分子内クーロン反発という2つの特徴を併せ持つ分子であることが明らかになった。

(表 3-1) 還元電位

	$E^{1/2}$ / V	$E^{2/2}$ / V ^{a)}	ΔE / V ^{b)}			
15	+0.07	-0.17	0.24		15	
17	+0.08				17	
22	+0.24	+0.03	0.21		22	
TCNQ	+0.22	-0.35	0.57			
TAD-TCNQ	+0.20	-0.36	0.56			
T-TCNQ	+0.05	-0.52	0.57			
BT-TCNQ	-0.05	-0.27	0.22		BT-TCNQ	
Ferrocene⁺	+0.49					

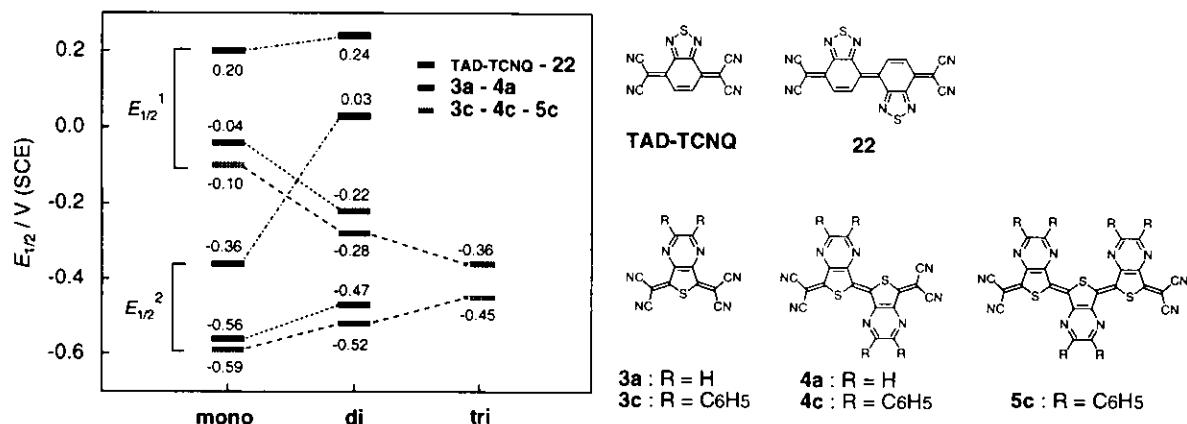
a) vs SCE, in CH₂Cl₂, supporting electrolyte;

^aBu₄NClO₄, scan rate 100mV/s

b) $\Delta E = E^{1/2} - E^{2/2}$

2章で合成したアクセプターはキノイド環が増え、分子の共役長が増えるに従い第一還元電位が低下してしまうのに対し、**22**ではキノイド環の増化に伴い第一還元電位はわずかながら上昇している。さらに**22**では、第二還元電位の増加が非常に大きく、その結果として第一還元電位と第二還元電位の差が小さくなっている(図 3-1)。

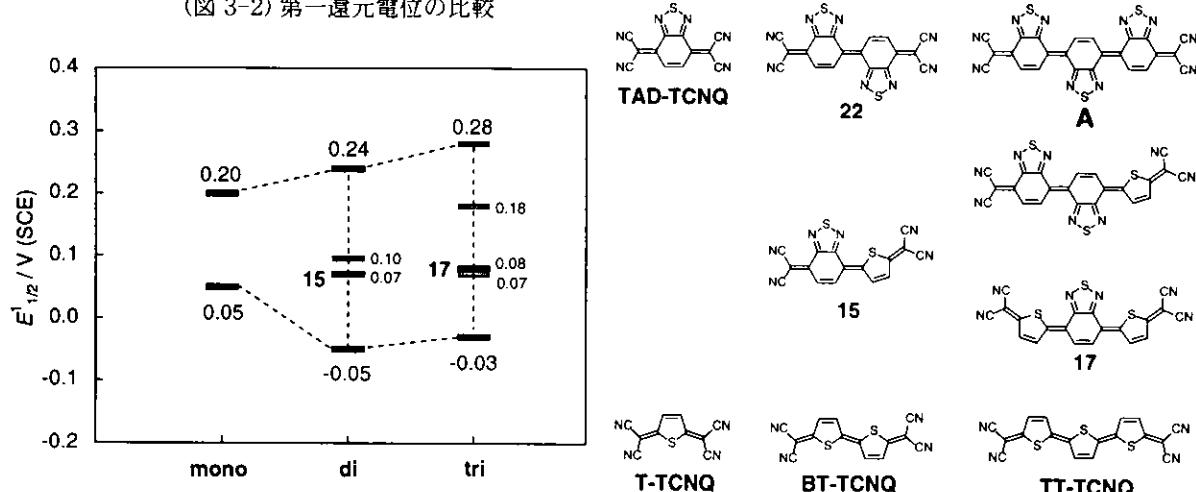
(図 3-1) 共役長と還元電位の変化



トリスキノイド構造を持つ**17**は1対の還元波しか示さなかった。分子内クーロン反発の小さなビスキノイド型アクセプターよりもさらにπ電子系が拡張したために第一還元電位と第二還元電位との電位差(ΔE)が非常に小さくなり、一段階で二電子の還元が起こっているものと思われる。これは2章で述べた**5c**の ΔE (0.09V)が小さな値を持つことや、**TT-TCNQ**でも ΔE が零になり、一段階の二電子還元が起こっている²⁶⁾ことを考慮すると妥当な結果であると言える。

15, 17, 22の第一還元電位の比較を(図 3-2)に示す。アクセプター**15**は**22**と**BT-TCNQ**を組み合わせた分子構造を持つ。実際、**15**の還元電位(0.07V)は**22**と**BT-TCNQ**の還元電位の平均値(0.10V)にほぼ等しい。また、仮に**22**のキノイド環をさらに一つ増やしたアクセプター**A**の還元電位を(0.28V)と仮定すると**17**の還元電位(0.08V)は**A**と**TT-TCNQ**の還元電位を三等分した値(0.07V)にほぼ等しくなる。

(図 3-2) 第一還元電位の比較

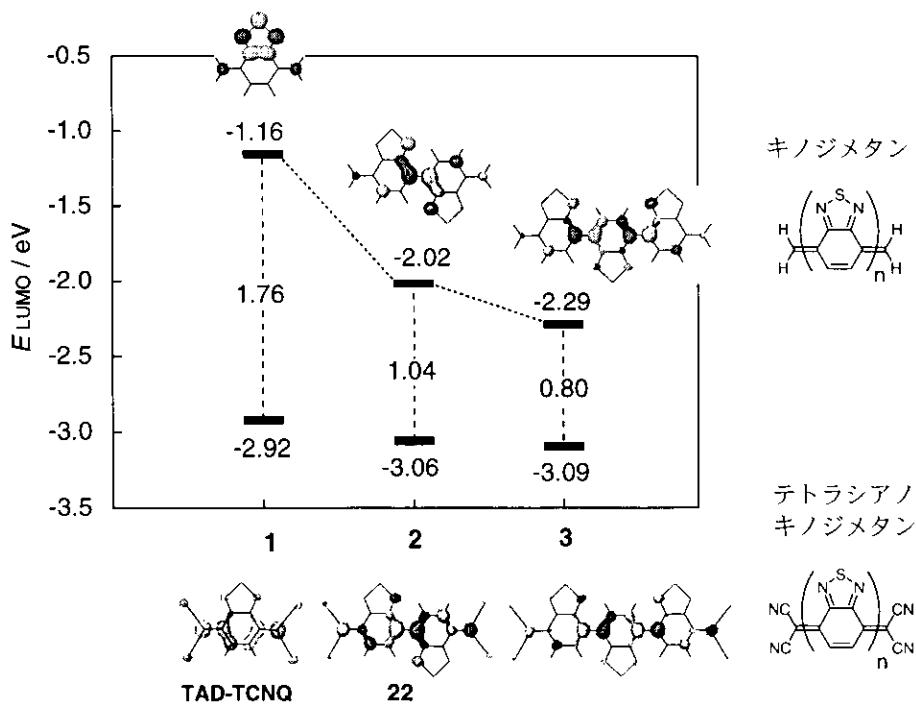


MNDO-PM3によりLUMOのエネルギーを計算した。それぞれのLUMOエネルギーと第一還元電位を比較すると、LUMOエネルギーが低下するに従いアクセプター性が強くなる一般的な傾向に従うことが分かる(表3-2)。また**22**については、キノイド環の増加に伴うLUMOエネルギー変化を計算した(図3-3)。2章の場合と同様に、**22**のLUMOエネルギーは母体化合物(キノジメタン)のキノイド環の増加によるLUMOエネルギーの変化(-1.16, -2.02, -2.29eV)と、キノジメタンの水素をシアノ基で置換したことによる変化分(1.76, 1.04, 0.80eV)の合計で考えることができる。2章の場合とは異なりアクセプター**22**ではキノイド環の増加に伴いLUMOエネルギー(-2.92, -3.06, -3.09)が低下している。この結果はキノイド環が増えるに従いアクセプター性が増加することを意味しており、**TAD-TCNQ**(還元電位：+0.20V)と**22**(還元電位：+0.24V)の場合については実験結果と一致する。

(表 3-2) LUMOエネルギーと第一還元電位

	TCNQ	15	17	22
LUMO / eV	-3.07	-2.97	-2.95	-3.06
$E_{\text{red}} / \text{V}$	0.22	0.07	0.08	0.24

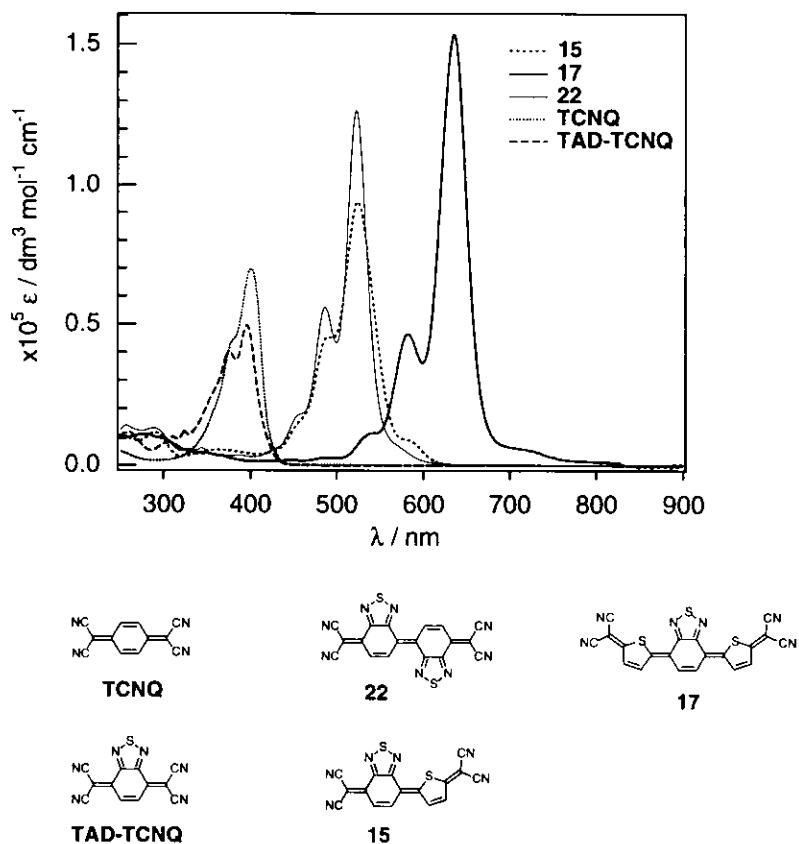
(図 3-3) LUMO の軌道エネルギー(MNDO-PM3)



UVスペクトル

ジクロロメタン中のUVスペクトルを(図3-4)に示す。また、その吸収極大値波長(λ_{max})を吸光係数(log ϵ)とともに(表3-1)に示す。いずれも吸収する光の波長範囲が狭く鋭い吸収を示す。このような鋭いUV吸収を示すのはこれらオリゴキオイド型アクセプターの特徴と言える。また、吸収極大でのモル吸光係数(ϵ)は 1.0×10^5 を超えており吸収強度が非常に大きい。

(図 3-4) UVスペクトル



HOMO-LUMO間のエネルギー差を計算により求めた(MNDO-MP3, 表3-3)。共役系が長くなるにつれ、HOMO-LUMO間のエネルギー差が小さくなり(表3-3)吸収極大波長が長波長シフトしていることが分かる(図 3-4)。また、共役系が伸びるにつれ吸光係数は増加している(図 3-4)。

(表 3-3) HOMO, LUMOのエネルギーの差(MNDO-PM3)と吸収極大波長

	TCNQ	15	17	22
$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} / \text{eV}$	6.51	6.07	5.68	6.13
$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}, (\log \epsilon)^1)$	401(4.48)	524(4.97)	635(5.19)	522(5.10)

1) in CH_2Cl_2

3.2.3 分子構造と性質

中性分子の結晶構造解析

15, 22について中性状態での結晶構造解析を行った。

X線回折測定用の単結晶作成は**15**ではジクロロメタン飽和溶液に5~10%のアセトニトリルを加え、室温中1週間から2週間かけて自然蒸発させるか、あるいは室温から-30°Cまで徐々に冷却することにより、結晶溶媒としてアセトニトリルを含んだ青色金属光沢を持つ濃赤色板状結晶が得られた。ジクロメタンのみの溶液からも青色光沢を持つ濃赤色板状結晶が得られたが、この結晶では構造解析には成功していない。

一方、**22**の単結晶は80~100°Cでの1,2-ジプロモエタン飽和溶液を室温まで放冷し、1か月程度静置することにより結晶溶媒として1,2-ジプロモエタンを含む青色金属光沢を示す6面体結晶(C2/m)および、板状結晶(C2/c)が得られた。また、100°Cでのベンゾニトリル飽和溶液を放冷した後、1か月程度静置することにより溶媒を含まない緑色金属光沢を示す濃赤色板状結晶(P2₁/c)が得られたが、この場合は結晶析出条件について、より詳細な検討を必要とする。また、ジクロメタン飽和溶液を-30°Cに冷却することにより青色金属光沢を持つ赤色針状結晶を得ることができるが、この結晶では結晶構造解析には成功していない。

結晶構造解析によって得られた結晶系、空間群、格子定数などの主要な結晶学的パラメーターを(表3-4)に示す。(測定の詳細は付録を参照)

(表 3-4) 単一成分結晶の格子定数

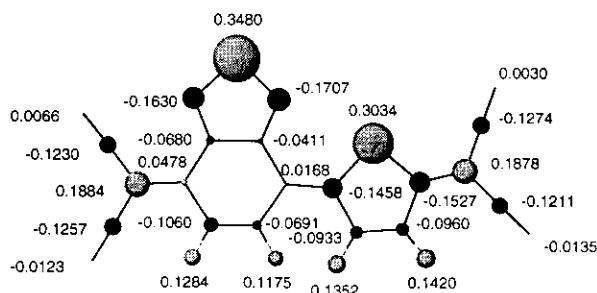
compound	space group	a / Å	b / Å	c / Å	α / °	β / °	γ / °	V / Å ³	z
15-(CH₃CN)	P2 ₁ /m (#11)	10.737(4)	6.4172(7)	12.859(3)	90	104.72(4)	90	856.9(4)	2
22-Br(CH₂)₂Br	C2/m (#12)	12.329(1)	6.7393(7)	13.583(2)	90	110.456(8)	90	1057.5(2)	2
22-Br(CH₂)₂Br	C2/c (#15)	11.5390(4)	7.2340(4)	25.3681(9)	90	94.784(5)	90	2110.2(2)	4
22	P2 ₁ /c (#14)	7.344(1)	10.6009(8)	10.511(1)	90	101.82(1)	90	801.0(2)	2

15の分子構造を(図3-7)に示す。この結果から、中央の二重結合部分がZ型の立体配置をとっていることが明らかになった。このような立体配置をとることはチアジアゾール環部位とジシアノメチレン基が向かい合うために立体反発が予想され、一見すると矛盾しているように思える。MNDO-PM3により各原子上の電荷密度分布を計算したところ(図3-5)のようになつた。この結果から明らかなように硫黄原子は正電荷を帶び、チアジアゾール環上の窒素原子は負電荷を帶びており、この2原子間の静電引力がZ型の立体配置を決定したものと思われる。合成前駆体のジヒドロ体(P50, (3-2))では中央の結合部位は単結合であり回転可能であるが、酸化することによって得られてくるキノイド体がZ型の

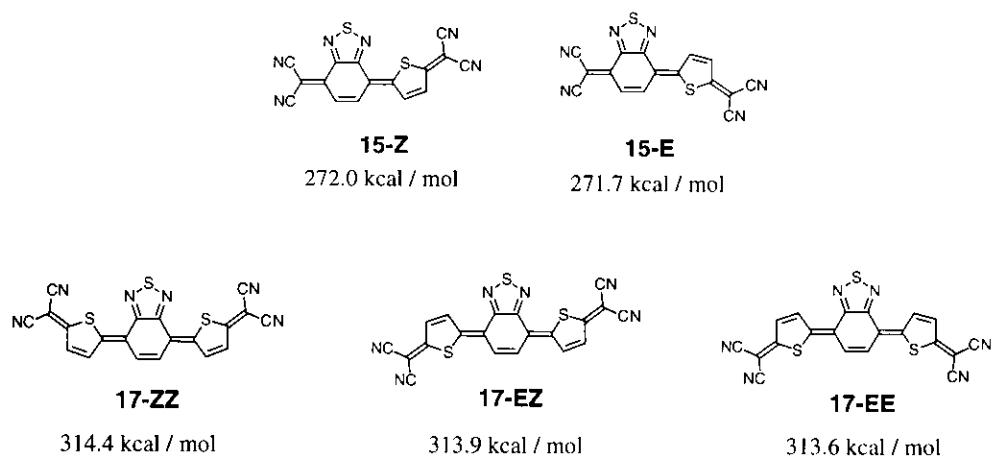
みであることから^{往2)}、ジヒドロ体においても静電引力により、Z型に準じたコンフォメーションを持つものと予想される。MNDO-PM3によりZ体、E体の生成エネルギーを求めたところ、それぞれ(271.7kcal), (272.0kcal)となった。Z体の生成エネルギーがわずかに大きいものの、E体とのエネルギー差は非常に小さい(図3-6)。

17 分子の立体配置予測

15がZ型の配置を持つことを踏まえ、**17** 分子の立体配置を予測すると、ZZ型(**17-ZZ**)となる可能性が高い。MNDO-PM3によりZZ体、EZ体、EE体の生成エネルギーを計算したところ、それぞれ(314.4kcal), (313.9 k cal), (313.6 k cal)となった。**17-ZZ**の生成エネルギーが一番大きく生成する可能性が最も高いが、この場合にもEZ体、EE体との生成エネルギーの差は非常に小さい。



(図 3-5) **15**の電荷分布

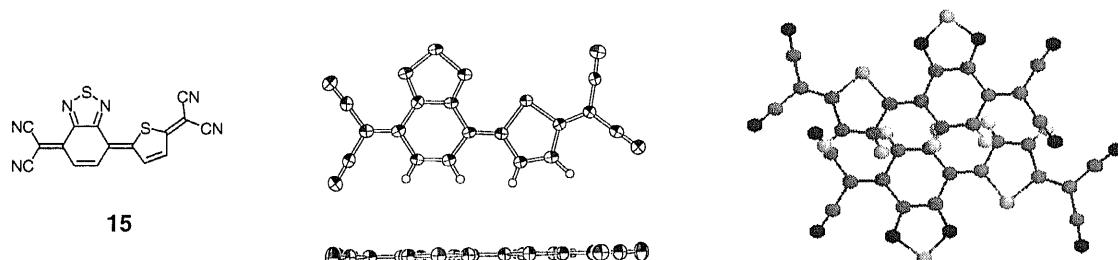


(図 3-6) 予想可能な幾可異性体

15の結晶構造

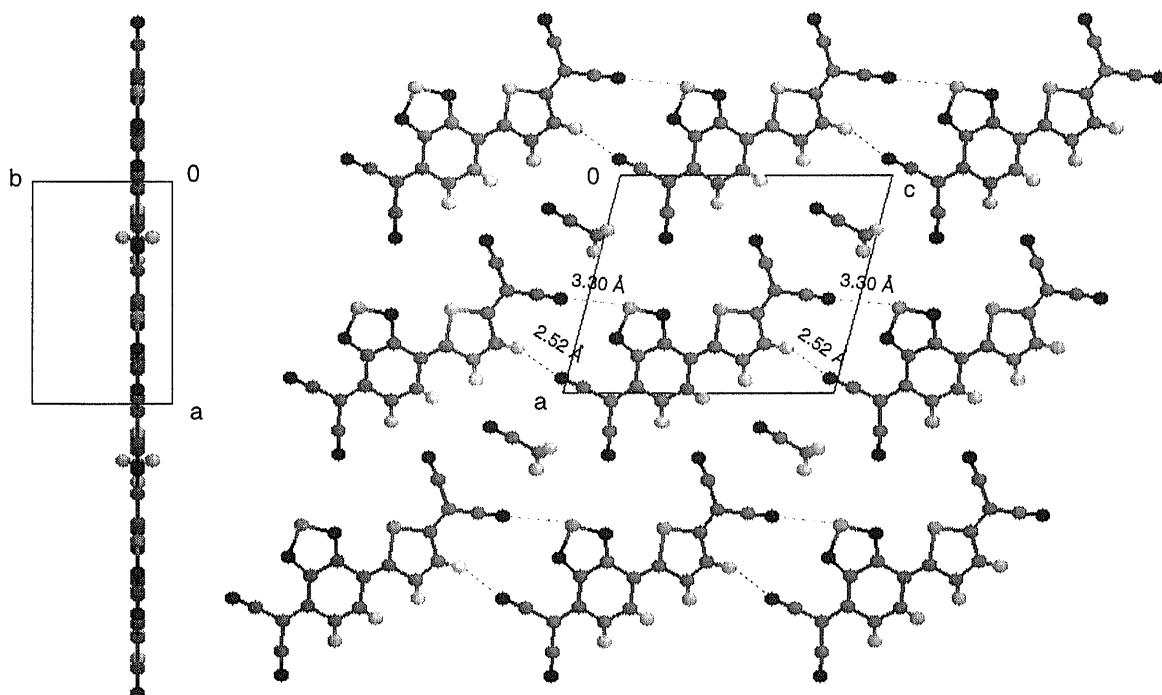
15の結晶には結晶溶媒としてアセトニトリルが含まれている。少量のみ添加したアセトニトリルが結晶溶媒として取り込まれていることから、**15**のように対称中心を持たない分子では結晶内での充填をよくするために溶媒分子がとりこまれやすい。結晶内のすべての原子(アセトニトリルの水素原子は除く)が特殊位置上にあるために占有率は0.5となる、つまり $P2_1/m$ で一分子分の独立な原子が(単位格子内の非対称単位の数は4)ありながら $Z=2$ となる。また、原子が全て特殊位置上にあることからも明らかな様に、分子は完全に平面上に位置している(図3-7-c)。

結晶内には2種類の原子間接触が観測された。すなわち、S-N接触(3.30\AA , van der Waals半径の和: 3.35\AA)、N-H接触(2.52\AA , van der Waals半径の和: 2.75\AA)である。この原子接触により**15**は結晶内に帯状の分子配列を形成する(図3-7-c)。上下二層間での**15**分子の重なり様式は(図3-7-b)の様になる。



(図 3-7-a) **15**のORTEP 図

(図 3-7-b) **15**の重なり様式



(図 3-7-c) **15**の平面状分子配列

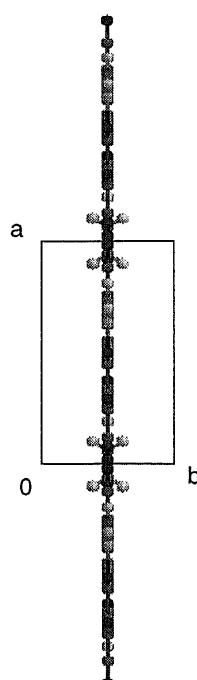
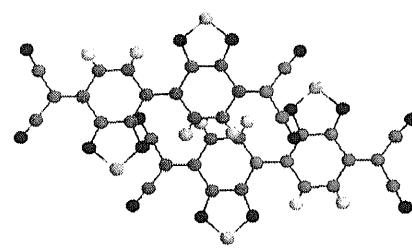
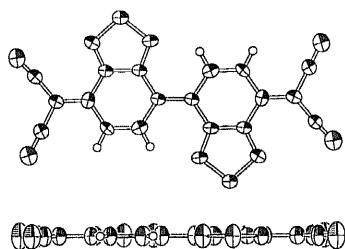
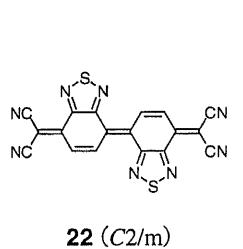
(図 3-7-d) **15**のヘテロ原子間接触

22の分子構造

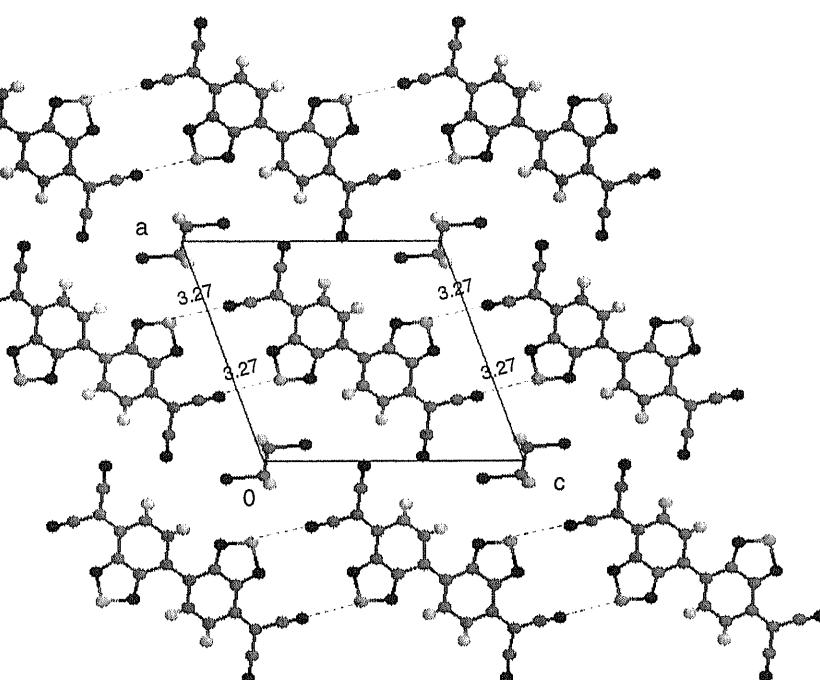
結晶構造解析を行った3つの結晶すべてにおいて**22**の分子内に対称中心があった。また、そのうちの1つは**22**が鏡面上に位置しており、完全な平面構造を持つ。**22**は非平面分子**BBTA-TCNDQ**とは異なり平面構造を持ち、有機電気伝導体の構成分子として好ましい形状を持つことが明らかになった。

22の結晶構造(C2/m)

空間群はC2/m(単位格子内の非対称単位の数は8)で単位格子内に0.5分子分の原子が独立に存在する。ただし、これらは格子内に存在する鏡面上に位置しているために占有率が0.5となるのでZ=2になる。**22**分子は鏡面上に位置するために完全な平面構造をとっている(図 3-8-c)。同一平面内の隣接分子間には、等価な4つのS-N原子間接触(3.27\AA , van der Waals半径の和: 3.35\AA)がみられる(図 3-8-d)。この接触により**22**は結晶内に帯状の分子配列を構成する。この結晶内には溶媒が含まれており溶媒とアクセプター分子は分離積層型の積層様式を示す。しかし、上下2層間にみられる**22**分子による重なり合いはわずかである(図 3-8-b)。

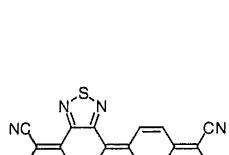


(図 3-8-c) **22**の平面配列

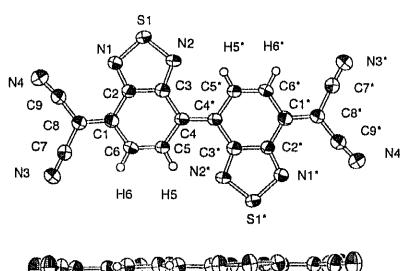


22の結晶構造(C2/c)

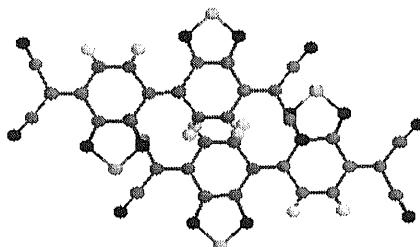
空間群はC2/c（単位格子内の非対称単位数は8）で単位格子内に独立な原子が0.5分子分存在するためにZ=4となる。隣り合う4つの分子間に等価なS-N原子間接触(3.23Å, van der Waals半径の和 : 3.35Å)がみられる。**22**(C2/m)の結晶との違いは、隣り合う**22**分子が同一平面上にあるのではなく、互いに傾きあっていることである。このため、**22**(C2/m)の結晶では同一分子間に2つのS-N原子間接触がみられたのに対し、この結晶では1つの原子間接触しか現れていない(図 3-9-d)。**22**の同一カラム内の上下2層間でみられる**22**分子どうしの重なり合いの様式も**22**(C2/m)の場合と極めてよく似ている(図 3-9-b)。また、溶媒分子とアクセプター分子が分離積積層型に配列している点や、構造解析で得られた結晶の密度も**22**(C2/m)では1.835、**22**(C2/c)では1.839g cm⁻³とほぼ一致している。



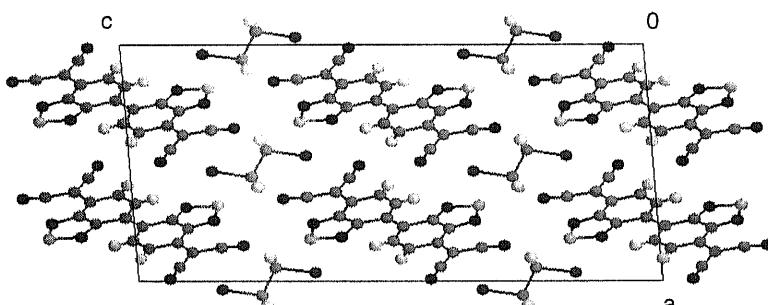
22 (C2/c)



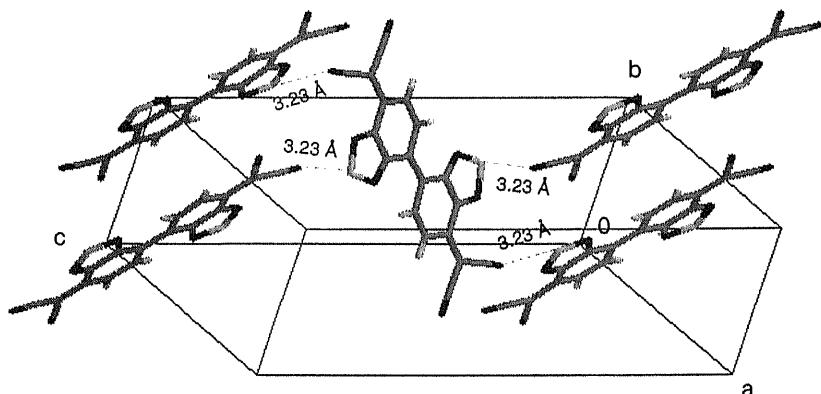
(図 3-9-a) **22**のORTEP 図



(図 3-9-b) **22**の重なり



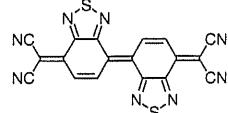
(図 3-9-c) 単位格子内の様子



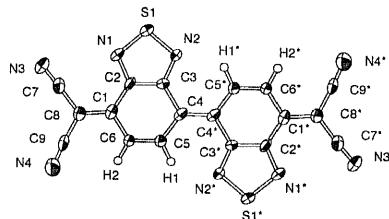
(図 3-9-d) **22**のヘテロ原子間接触

22の結晶構造($P2_1/c$)

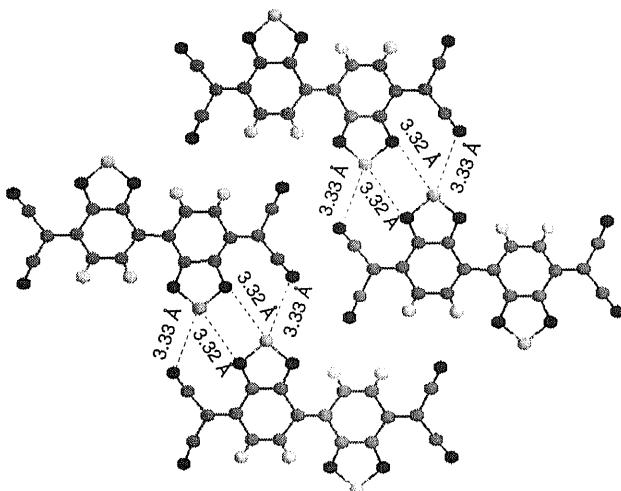
さきの**22**の二つの結晶は溶媒を含み青色金属光沢を示したのに対し、この結晶は緑色金属光沢を示す。この結晶でも**22**の分子内に対称中心が存在している。結晶内で**22**は分子平面内に並んでおり、隣接分子間にS-N原子間接触(3.32, 3.33Å, van der Waals半径の和: 3.35Å)が観測されている。上下2層間での分子の重なりは(図3-10-d)のようになっており、**22**(C2/c)、**22**(C2/m)の場合とは異なり分子の長軸方向がほぼ直行した配列を持つ。



(図 3-10-a) **22**(P2₁/c)



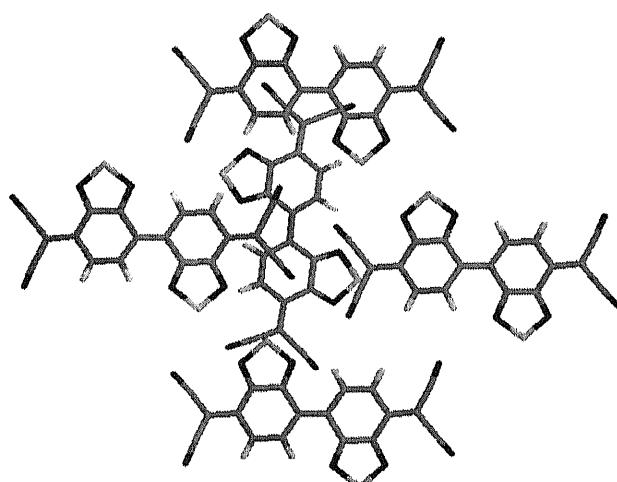
(図 3-10-a) **22**のORTEP 図



(図 3-10-b) **22**のヘテロ原子間接触



(図 3-10-c) **22**の平面配列



(図 3-10-d) **22**の2層間での重なり

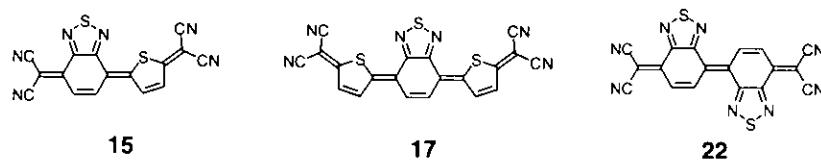
単一成分での電気伝導度

15, 17, 22 の单一成分中性状態での電気伝導度測定を行った(表3-5)。このうち**15, 17**は 5.3×10^{-7} 、 $1.3 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ と低い値であったが、**22**では測定試料の作成法によりばらつきはあるものの $4 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の値を示した。**22**の(C2/m)、(C2/c)およびジクロロメタンから再結晶した針状結晶では、単結晶を用いた伝導度測定(2端子法)を行った(図3-11)。**22**の伝導度は有機電気電導体の値として特に大きなものではなく温度依存性も半導体的であった。しかし、**22**が中性状態の有機固体であることを考慮に入れると、この伝導度は大きな値といえる。これまでに報告されている单一成分有機電導体の中には $10^{-6} \sim 20 \text{ Scm}^{-1}$ 程度の電気伝導度を持つものが知られている。また、その单一成分結晶中の電気伝導は、圧力による効果、ファスナー効果、ラジカルのpush-pull効果、ヘテロ原子間接触などによるものであるとされている。**22**の場合ではヘテロ原子間接触による可能性が一番強いと思われるが、**22**の結晶内にはBTQBT^{a)}にみられたような極端に接近したヘテロ原子間接触などの特徴的な構造がある訳ではなく、伝導性の由来は今のところ明らかではない。

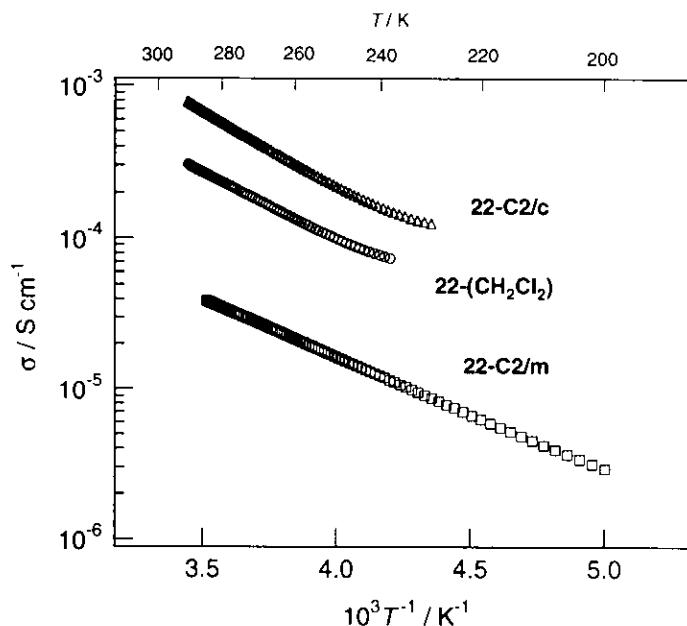
(表 3-5) 単一成分の電気伝導度

Acceptor	type	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	E_a / eV
15	powder	5.3×10^{-7}	-
17	powder	1.3×10^{-7}	-
22 a)	powder	8.2×10^{-4}	-
22 b)	crystal	3.2×10^{-4}	0.20
22 c)	crystal	7.8×10^{-4}	0.23
22 d)	crystal	3.8×10^{-5}	0.15

a) sublimation, b) recrystallization from CH₂Cl₂, c) **22-C2/c**, d) **22-C2/m**



(図 3-11) **22**の電気伝導度の温度変化



3.2.4 ラジカルアニオン塩の結晶構造と性質

ラジカルアニオン塩の作成

アクセプター **15**、**17**および**22**を用いて各種ラジカルアニオン塩、電荷移動錯体の作成を行った。電荷移動錯体の作成はドナーあるいはアクセプターを含んだ溶液どうしを混合し、静置、あるいは自然蒸発させることにより行った。また、ラジカルアニオン塩の作成は、対カチオンを含む支持電解質溶液を自家製の電解セル中アルゴン雰囲気下、白金電極を使用して定電流(0.1mA)で約一ヶ月間電解することにより行った。

ラジカルアニオン塩の電気伝導度

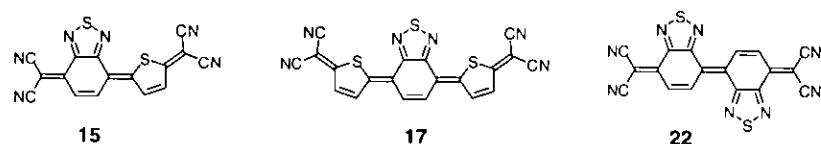
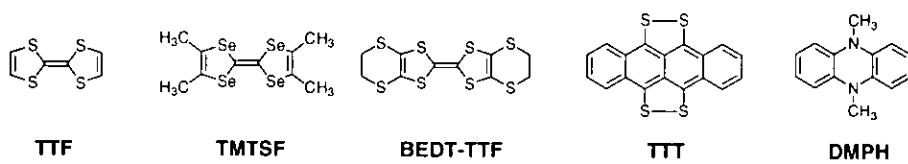
伝導度測定(圧縮ペレット)の結果を(表3-6)に示す。ラジカルアニオン塩のうち($\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\text{22}$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\text{22}$ では、単結晶を用いた4端子法により測定した。

15からは、電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩が形成されるものの単結晶を得ることはできなかった。圧縮ペレットでの伝導度は 10^3 S cm^{-1} 程度の値を示すものが多い。 $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$ を対イオンとするラジカル塩は 8.4 S cm^{-1} と比較的高い伝導性を示す。結晶が得られるものの構造解析には成功していない。

17は合成量が少ないとともに難容性であるためにラジカル塩、電荷移動錯体の作成を数多く試みることができなかった。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ を対イオンとするラジカル塩が得られているが、無定形固体であり圧縮ペレットでの伝導度は $2.3 \times 10^3 \text{ S cm}^{-1}$ であった。

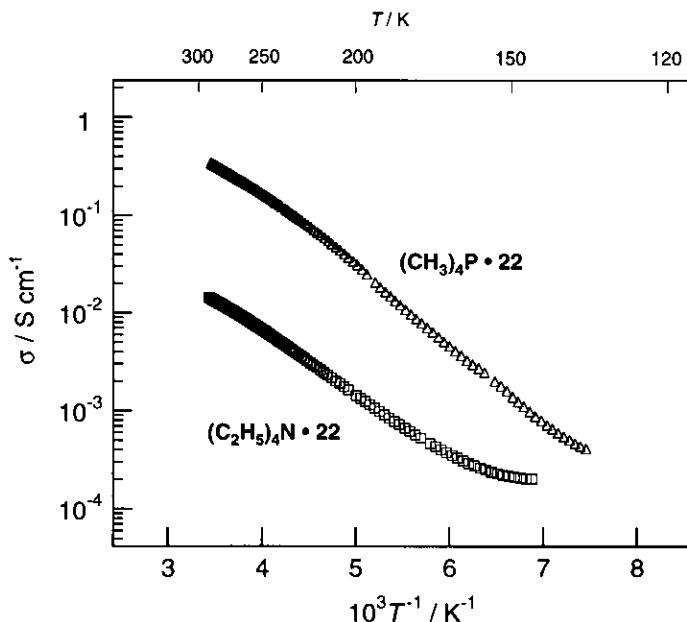
(表 3-6) 電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の電気伝導度

Type	Donor	Acceptor	ratio	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$	Ea / eV
complex	TTF	15	-	7.4×10^{-3}	
	TMTSF	15	-	4.3×10^{-4}	
	BEDT-TTF	15	-	3.7×10^{-2}	
	DMPH	15	-	6.2×10^{-3}	
	TTT	15	-	2.4×10^{-3}	
radical salt	Na·	15	-	7.9×10^{-4}	
	K·	15	-	3.0×10^{-3}	
	Cu·	15	-	5.2×10^{-3}	
	(CH₃)₄N·	15	-	2.1×10^{-3}	
	(C₄H₉)₄N·	15	-	1.5×10^{-6}	
	(CH₃)₄P·	15	-	8.4	
radical salt	(CH₃)₄P·	17	-	2.3×10^{-3}	
complex	TTF	22	-	2.6×10^{-2}	
	TMTSF	22	-	4.3×10^{-2}	
	TTT	22	-	2.0×10^{-1}	
	DMPH	22	-	1.3×10^{-2}	
	Li·	22	-	3.2×10^{-3}	
radical salt	Na·	22	-	2.2×10^{-2}	
	K·	22	-	1.0×10^{-2}	
	Cu·	22	-	3.2×10^{-2}	
	(C₂H₅)₄N·	22	1:1	1.4×10^{-2}	0.13
	(C₂H₅)₄N·	22	1:1:1(solv)	3.0×10^{-3}	-
	(C₂H₅)₄N·	22	1:2	1.4×10^{-2}	-
	(CH₃)₄P·	22	1:1	3.4×10^{-1}	0.14



22からは多くの電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩が得られた。その多くが $10^{-1} \sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ 程度の伝導度を示す。電解法によりラジカルアニオン塩 $(\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\mathbf{22}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\mathbf{22}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot(\mathbf{22})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ の単結晶が得られた。 $(\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\mathbf{22}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\mathbf{22}$ について単結晶を用いた四端子法により伝導度を測定した(図3-12)。いずれの場合もカチオン対アクセプターの比率が1:1であるために伝導度の温度依存性は半導体的であった。伝導度は $10^{-1} \sim 10^2 \text{ S cm}^{-1}$ である。 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot(\mathbf{22})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ は、カチオン対アクセプターの比率が2:1であったが室温での伝導度は小さな値($1.4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)であった。

(図 3-12) ラジカルアニオン塩の電気伝導度の温度変化



ラジカルアニオン塩の結晶構造解析

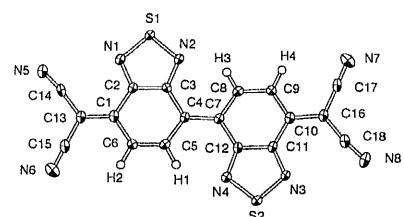
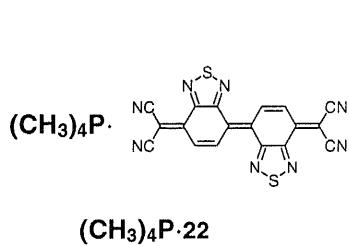
結晶構造解析によって得られた結晶系、空間群、格子定数、などの主要な結晶学的パラメーターを(表3-7)に示す。(測定の詳細は付録を参照)

(表 3-7) ラジカルアニオン塩の格子定数

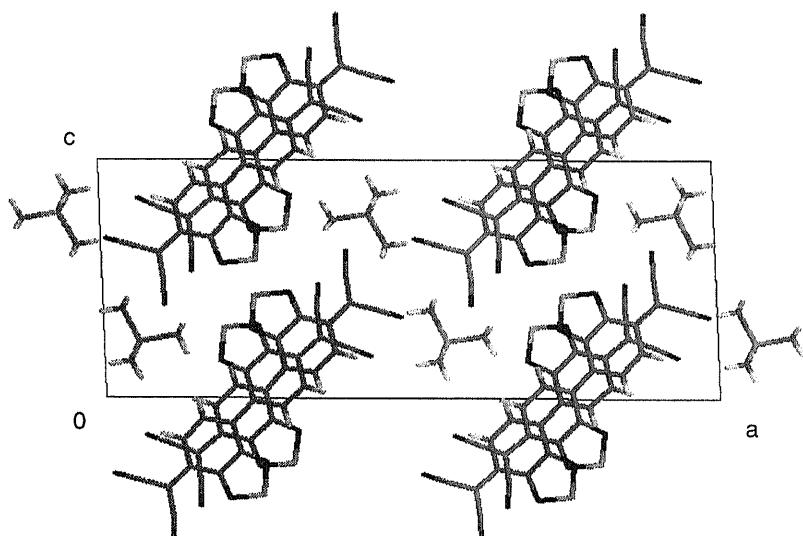
compound	space group	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / {}^\circ$	$\beta / {}^\circ$	$\gamma / {}^\circ$	$V / \text{\AA}^3$	z
$(\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\mathbf{22}$	C2/m (#12)	29.372(8)	6.5579(9)	11.502(2)	90	92.69(1)	90	2213.1(7)	4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\mathbf{22}$	P2 ₁ /n (#14)	18.321(5)	7.096(1)	19.481(4)	90	106.26(2)	90	2431.5(9)	4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot(\mathbf{22})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	P1 (#2)	16.334(4)	19.400(9)	7.159(2)	100.35(3)	91.93(2)	101.08(4)	2184(1)	2

$(CH_3)_4P\cdot 22$ の結晶構造解析

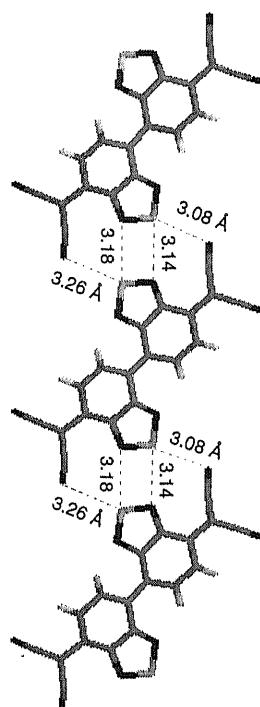
電解法により緑色光沢を持つ濃青色板状結晶として得られる。結晶の空間群はC2/mであり、単位格子内には1分子分の独立な原子が存在するが、全ての原子は格子内の鏡面上に位置するために占有率が0.5となり、Z=4となる。また、そのために分子**22**は完全に平面な構造をとっている(図3-13-b)。同一平面上の隣接する分子間にS-N原子間接触(3.08, 3.14, 3.18, 3.26Å, van der Waals半径の和: 3.35Å)がみられ帶状の分子配列を形成する(図3-13-c)。**22**分子は鏡面上に乗っているためカラム間隔は完全に一定で3.23Åである(図3-13-c)。また、カラム内での**22**の重なりの様式は(図3-13-a)のようになる。



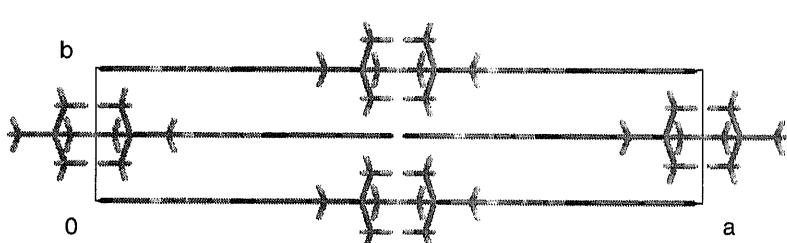
(図 3-13-a) **22**のORTEP 図



(図 3-13-b) 単位格子内の様子



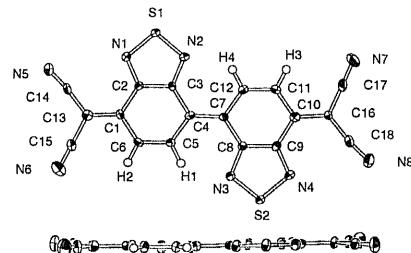
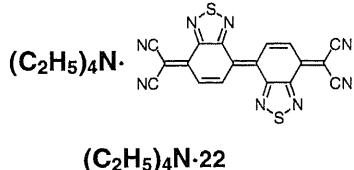
(図 3-13-c) **12**の
帶状分子配列



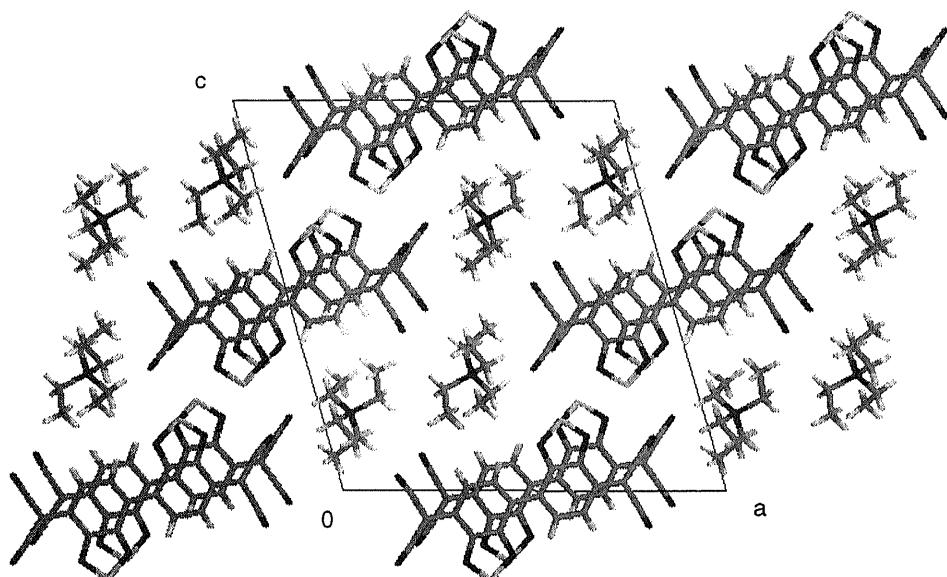
(図 3-13-c) 単位格子内の様子

$(C_2H_5)_4N \cdot 22$ の結晶構造解析

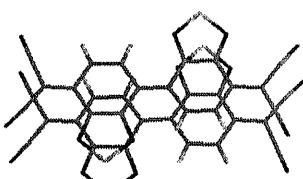
電解法により金色光沢を持つ濃青色針状結晶として得られる。結晶の空間群は $P2_1/n$ であり、単位格子内に独立な原子が一分子分存在し、 $Z=4$ となる。**22**の分子内には対称中心がない。隣り合う**22**分子どうしは同一平面上にあるのではなく互いに傾き合っている(図3-14-e)。隣接する分子間にS-N原子間接触($3.25, 3.13, 3.15, 3.28\text{\AA}$, van der Waals半径の和は 3.35\AA)がみられ帯状の分子配列を取る(図3-14-e)。**22**のカラム間隔は $3.19, 3.37\text{\AA}$ である。また、カラム間での**22**の重なりの様子は(図3-14-c, d)のようになる。



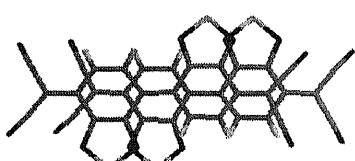
(図 3-14-a) **22**のORTEP 図



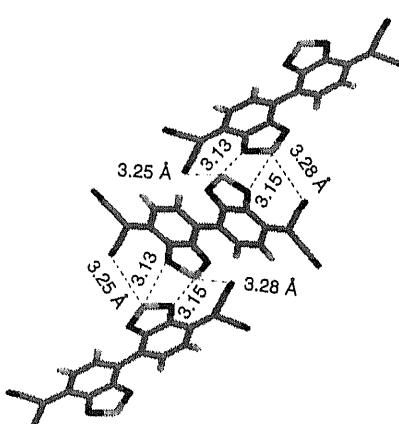
(図 3-14-b) 単位格子内の様子



(図 3-14-c) **22**の重なり様式(1)

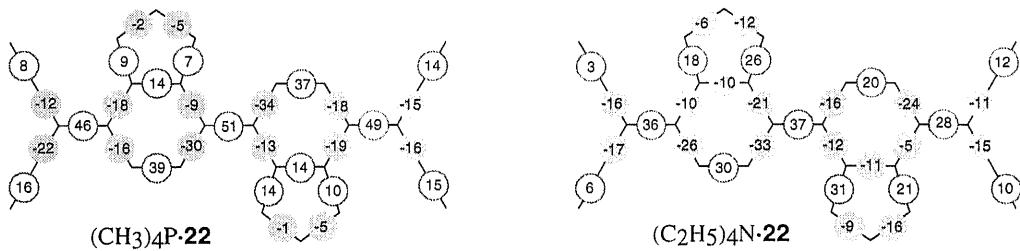


(図 3-14-d) **22**の重なり様式(2)

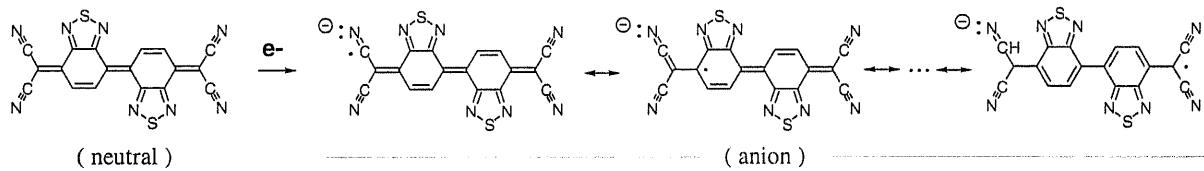


(図 3-14-e) **22**のヘテロ原子間接触

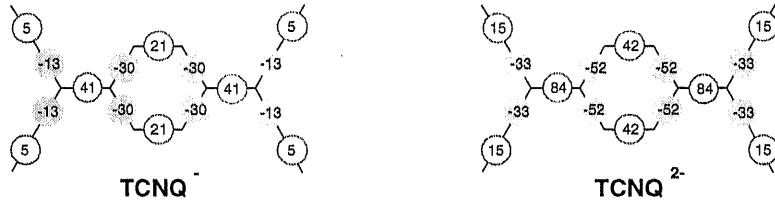
ラジカルアニオン塩($\text{CH}_3)_4\text{P}\cdot\text{22}$ 、($\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot\text{22}$ 内での 22 分子の結合長と中性状態での 22 の結合長の差を求める(図3-15)ようになる¹²⁾。この図から明らかなようにアニオン状態では、中性状態のキノイド構造にみられた結合長の交替が緩和され、均一化(二重結合部分の距離が増加し、単結合部分の距離が減少することにより二重結合と単結合との差が減少)する傾向が認められた。すなわち、アニオン状態では共鳴安定化した芳香環の生成が起きているものと考えられる(図3-16)。**TCNQ**の場合ではこのような結合長の緩和が計算により¹⁰⁾求められている(図3-17)。



(図3-15) 中性からアニオン状態への変化に伴う 22 の結合長の変化 (単位は 0.001\AA)



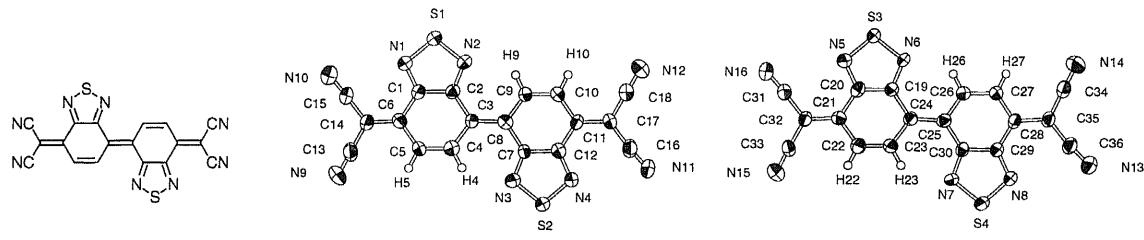
(図3-16) 22 のアニオン種の共鳴構造



(図3-17) 中性からアニオン状態への変化に伴う**TCNQ**の結合長の変化 (単位は 0.001\AA)

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\cdot(\text{22})_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ の結晶構造解析

電解法により濃青色板状結晶として得られた。結晶溶媒としてジクロロメタンを含むが、溶媒の熱振動が激しいため結晶構造解析は完了していない。結晶の空間群は $\text{P}\bar{1}$ であり、単位格子内には、独立な2分子分の 22 が観測された。これらは結晶内ではそれぞれ独立に二種類の分離積層型カラム(a, b)を形成する。隣接する 22 分子間にS-N原子間接触はみられない。それぞれのカラムは二量化しており、カラム間隔は $a_1 = 3.29$ 、 $a_2 = 3.38$ 、 $b_1 = 3.25$ 、 $b_2 = 3.32\text{\AA}$ である。また、カラム間での 22 どうしの重なり様子は(図3-18-f ~ i)のようになる。



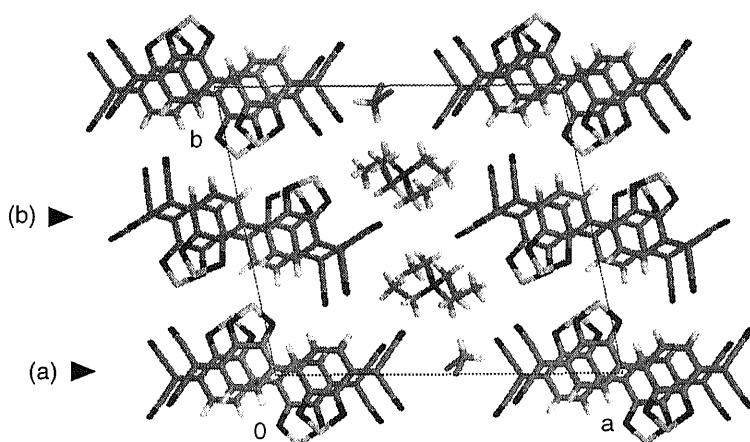
(C₂H₅)₄N·(22)₂·(CH₂Cl₂)



(図 3-18-a) 22のORTEP 図(a)

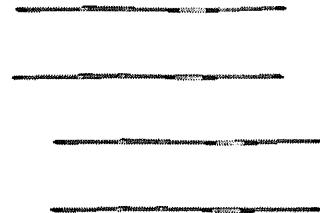


(図 3-18-b) 22のORTEP 図(b)

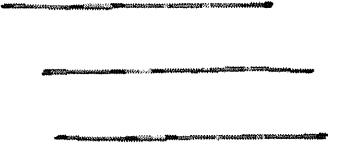


(図 3-18-c) 単位格子内の様子

3.38 Å (a2)



3.29 Å (a1)



3.38 Å (a2)

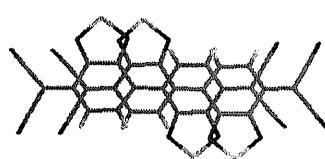
(b1) 3.25 Å

(b2) 3.32 Å

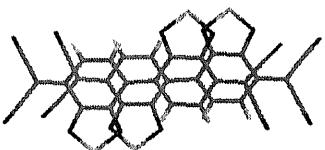
(b1) 3.25 Å

(図 3-18-d) 面間隔(a)

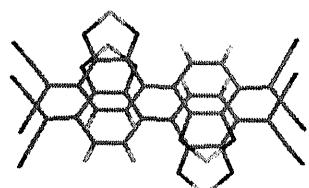
(図 3-18-e) 面間隔(b)



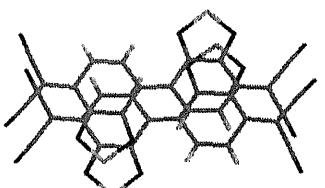
(図 3-18-f) 22の重なり様式(a1)



(図 3-18-g) 22の重なり様式(b1)



(図 3-18-h) 22の重なり様式(a2)



(図 3-18-i) 22の重なり様式(b2)

3.3 結論

強い電子受容性を持つオリゴキノイド型アクセプター**15, 17, 22**を合成した。これらのアクセプターは分子内クーロン反発が減少した系であるため、一電子還元のみならず二電子還元も起こりやすい。特に、**TCNDQ**骨格を持つ**22**では、不安定な**TCNDQ**骨格にチアジアゾール環を縮環させることによって安定で、しかも充分に強いアクセプターとして単離することができた。また、アクセプター**22**にはヘテロ原子間接触が発現し易いチアジアゾール環が縮環してあるために、結晶内での伝導経路の多次元化を実現できるものと期待される。事実、得られた結晶の多くから原子間接触が認められている。

15, 17, 22は第一還元電位が高くアクセプター性が強いために様々な電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩を形成する。ラジカルアニオン塩として2種類の単結晶を作成し、さらにその結晶構造を明らかにした。これらはいずれもドナー対アクセプターの比率が1:1であるために伝導性の温度依存性は半導体的であったが、結晶内にはチアジアゾール環に由来するヘテロ原子間接触が観測されている。

また、**22**の单一成分中性状態での単結晶(結晶溶媒とし1,2-ジプロモエタンを含んでいる)が半導体程度の伝導性を示した。しかし、結晶構造解析の結果からは伝導性の由来を明らかにすることはできず、さらなる考察を必要とする。

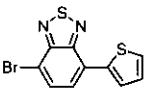
3.4 実験

合成

すべての合成実験はアルゴン雰囲気下で行い、溶媒は使用直前に乾燥蒸留したもの使用した。カラムクロマトグラフィーの充填材にはMerck Silica gel 60を使用した。昇華精製は柴田科学製グラスチューブオーブンGTO-350Dと専用の昇華管により行った。

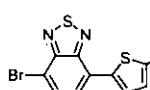
融点はヤナコMP-500D および Büchi 535 融点測定器で測定した。測定温度は未補正である。¹H, ¹³C NMRスペクトルはJEOL EX270FTにて共鳴周波数はそれぞれ270 MHz および 67.8 MHzで測定した。化学シフト値はtetramethylsilane (TMS)を標準としてppm単位で示した。MSスペクトルはElectron Impact法(70eV, または20eV)によりShimadzu QP-1000EX にて測定した。紫外-可視吸収スペクトル(UV-vis spectra)は Shimadzu UV-3101PC にて測定した。IRスペクトルはPerkin Elmer Paragon 1000 にて、KBr法を用いて測定した。高分解能MSスペクトル(HRMS) はShimadzu Kratos CONCEPT 1S システムにより測定した。元素分析は ヤナコ MT-3 CHN Corderを用いて行った。

7-bromo-4-(thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (12)

 [4,7-dibromo]-2,1,3-benzothiadiazole⁴(2.98g,10mmol)とtributyl-(thien-2-yl)-stannane (3.73g, 10mmol)およびbis(triphenylphosphin)palladium(II) chloride ($[P(C_6H_5)_3]_2PdCl_2$, 0.175g, 0.25mmol)のtetrahydrofuran (THF, 40ml)懸濁液を1時間加熱還流後、減圧にて溶媒除去。反応生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製。ヘキサンより再結晶することにより**12**の黄色針状結晶(1.46g, 49%)が得られた。

mp 92°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.09 (dd, J=1.4, 3.7Hz, 1H), 7.85(d, J=7.7Hz, 1H), 7.71(d, J=7.7Hz, 1H), 7.48(dd, J=1.4, 5.0Hz, 1H), 7.20(dd, J=3.7, 5.0Hz, 1H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 153.8ppm, 151.8, 138.5, 132.2, 128.1, 128.0, 127.2, 127.1, 125.8, 112.3; MS (EI) m/z (relative intensity) 296(M⁺, 100), 217(13.5); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 405 nm(log ε 3.98), 308(4.18), 281(4.31), 250(4.32); IR (KBr) ν 1579cm⁻¹, 1480, 1428, 1376, 1323, 1253, 1140, 1057, 897, 881, 836, 828, 691, 503; anal. calcd. for C₁₀H₅N₂S₂Br : C,40.41; H,1.70; N,9.43; found C,40.58; H,1.99; N,9.42

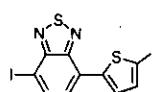
7-bromo-4-(5-bromo-thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (13)

 臭素体**12** (1.50g, 5.05mmol), と N-bromosuccinimid (NBS, 943mg, 5.30mmol) の *N,N*-dimethylformamide (DMF, 20ml) 溶液を60°Cにて1時間攪拌。室温まで放冷後、析出した結晶をろ過、回収。テトラヒドロフラン(THF)より再結晶することにより**13**の黄色針状結晶 (569mg, 30%) が得られた。

mp 184°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.86 (d, J=7.8Hz, 1H), 7.79(d, J=3.9, 1H), 7.65(d, J=7.8, 1H), 7.15(d,

$J=3.9$, 1H); MS (EI) m/z (relative intensity) 376(M⁺, 100), 216(28.2); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 413nm(log ϵ 3.91), 294(4.20), 251(4.07); IR (KBr) ν 1535cm⁻¹, 1479, 1421, 1340, 1317, 1274, 1243, 1185, 1140, 1057, 973, 936, 872, 846, 826, 790, 777, 728, 660, 622, 587, 555, 501; anal. calcd. for C₁₀H₄N₂S₂Br₂: C,31.94; H,1.07; N,7.45; found C,31.63; H,0.87; N,7.41

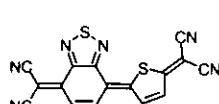
7-iodo-4-(5-iodo-thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (14)



ジブロモ体**13**(200mg, 0.53mmol)を、KI(1.36g, 8.19mmol)および、CuI(1.01g, 5.32mmol)とともにDMSO(3ml)に加え、130°Cで48時間攪拌した。室温まで放冷後、反応溶液に水(30ml)を加えた。沈澱を回収し、減圧乾燥。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製。クロロホルムより再結晶することにより**14**の橙色針状結晶(221mg, 89%)が得られた。

mp 161°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.10(d, $J=7.6$ Hz, 1H), 7.70(d, $J=3.6$ Hz, 1H), 7.54(d, $J=7.6$, 1H), 7.34(d, $J=3.6$ Hz, 1H); MS (EI) m/z (relative intensity) 470(M⁺, 100), 343(4.0), 216(43.4); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 419nm(log ϵ 4.06), 294(4.29), 252(4.10); IR (KBr) ν 1573cm⁻¹, 1513, 1473, 1424, 1366, 1317, 1282, 1243, 1210, 1128, 1054, 954, 925, 893, 867, 840, 822, 801, 650, 625, 561, 546, 503, 495, 463; anal. calcd. for C₁₀H₄N₂S₂I₂: C,25.55; H,0.86; N,5.96; found C,25.46; H,0.78; N,5.93

[(4*H*,7*H*-2,1,3-benzothiadiazole)-(Z)- $\Delta^{4\alpha}$ -(2'*H*,5'*H*-thiophene)]- $\Delta^{7,\beta\gamma},\Delta^{5,\beta\gamma}$ -bis(dicyanomethane) (15)

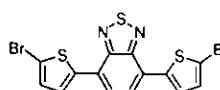


水素化ナトリウム(NaH, 60%, 800mg, 20.0mmol)のTHF(50ml)懸濁液にmalononitrile(451mg, 6.83mmol)のTHF(10ml)溶液を加えた。発泡終了後15分間攪拌し、固体状態のジブロモ体**14**(247mg, 0.657mmol)とtetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ([P(C₆H₅)₃]₄Pd, 72mg, 6.23x10⁻³mol)を加え、36時間加熱環流した。反応液を室温まで放冷後、上澄みのTHFをデカンテーションで除く。氷水(50ml)中に青色沈澱を徐々に加えさらにジクロロメタン(150ml)を加えた後、塩酸(3.5%, 22ml)を加えて酸性にした。固体の2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone(DDQ, 750mg, 3.30mmol)を加えて4時間攪拌。ジクロロメタン溶液を回収し、硫酸ナトリウムで水分を除く。赤色溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製。ジクロロメタンより再結晶することにより**15**が青色金属光沢を持つ赤色針状結晶(101mg, 44%)として得られた。

mp 326°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.99(d, $J=5.9$ Hz, 1H), 7.78(d, $J=9.9$ Hz, 1H), 7.62(d, $J=5.9$, 1H), 7.51(d, $J=9.9$ Hz, 1H); MS (EI) m/z (relative intensity) 344(M⁺, 100), 69(21.2); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 583nm(log ϵ 3.96, sh.), 524(4.97), 490(4.66), 451(4.17, sh.), 360(3.73), 289(4.06), 251(4.01); IR (KBr) ν 2218cm⁻¹, 1556, 1511, 1363, 1262, 1244, 1183, 807, 703, 567, 513, 505; anal. calcd. for C₁₀H₄N₂S₂I₂: C,55.80; H,1.17; N,24.40; found C,56.11; H,0.00; N,24.30; HRMS calcd. for C₁₆H₄N₆S₂: 343.99389; found

343.99342(dev. -1.35ppm)

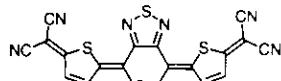
7,4-bis(5-bromo-thien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole (**16**)



4,7-[bis(thien-2-yl)]-2,1,3-benzothiadiazole^{5,6)} (500mg, 1.67mmol)とNBS (600mg, 3.37mmol)の DMF (10ml) 溶液を100°Cで10分間攪拌。反応液を室温まで放冷後、結晶をろ過、回収。少量の酢酸エチルで洗浄。THFから再結晶することにより**16**が緑色金属光沢を持つ濃赤色棒状結晶(428mg, 56%)として得られる。

mp 260-262°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.82 (d, J=3.9Hz, 2H), 7.80(s, 2H), 7.16(d, J=3.9Hz, 2H); MS (EI) m/z (relative intensity) 458(M⁺, 100), 378(18.7), 298(30.4), 266(21.3), 149(32.1); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 456nm(log ε 4.25), 319(4.48), 258(4.10); IR (KBr) ν 3091cm⁻¹, 1531, 1484, 1422, 1356, 1215, 1075, 970, 875, 834, 793, 738, 685, 510, 460; anal. calcd. for C₁₄H₆N₂S₃Br₂: C,36.70; H,1.32; N,6.11; found C,36.94; H,1.18; N,6.11

[(2'H,5'H-thiophene)-(Z)-Δ^{2,4}-(4H,7H-2,1,3-benzothiadiazole)-(Z)-Δ^{7,2}-(2''H,5''H-thiophene)]-Δ^{5,1'''},Δ^{5,1'''}-bis(dicyanomethane) (**17**)



NaH(60%, 2.19g, 54.8mmol) のTHF(75ml)懸濁液にmalononitrile (1.84g, 27.9mmol)を加えた。発泡終了後15分間攪拌し、固体状態のジプロモ体**16** (251mg, 0.548mmol) と [P(C₆H₅)₃]₄Pd (65mg, 5.62x10⁻³mol),を加え、41時間加熱環流した。室温まで放冷後、反応溶液を水(250ml)に注ぎ、さらにジクロメタンで洗浄(50mlで2回)した。塩酸(conc, 15ml)を加え酸性にした後ジヒドロ体をジクロロメタンで抽出(50mlで2回)した。抽出液に素早く二酸化鉛(PbO₂,1.13g, 4.73mmol)を加え、塩酸(5%, 30ml)で酸性にして1時間攪拌した。有機層を分取し硫酸ナトリウムを用いて水分を除く。粗生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロメタンで溶離させた後、青色部分を取り出し酢酸エチルで溶出)にて精製した。溶媒を留去して**17**の黒色粉末(23.8mg, 10%)を得た。

mp >500°C; MS (EI) m/z (relative intensity) 494(34.1), 460(50.0), 426(M⁺, 100); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 635nm(log ε 5.19), 583(4.66), 535(4.05, sh.), 273(4.04); IR (KBr) ν 2213cm⁻¹, 1537, 1486, 1244, 1184, 835, 794; HRMS calcd. for C₂₀H₆N₂S₃: 425.98161; found 425.98138(dev. -0.55ppm)

4-bromo-2,1,3-benzothiadiazole (**18**)



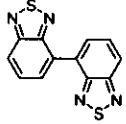
合成は文献⁷⁾の記述に従って行ったが、精製法を改良した。

煮沸した2,1,3-benzothiadiazole(10.0g, 73.4mmol)の臭化水素(HBr, 47%, 50ml)溶液に臭素(Br₂ 10.9g, 67.9mmol)と臭化水素(47%, 20ml)の混合液を1時間20分かけて滴下した。室温まで放冷後、水酸化ナトリウム水溶液にて反応溶液を中性にした。反応生成物をジクロメタンで抽

出し、溶媒を留去。粗生成物を大気圧下60°Cに加熱することによって未反応の原料物質を昇華分離した後、目的生成物を大気圧下100°Cで昇華回収。エタノールより再結晶することにより**18**の無色針状結晶(5.18g, 33%)が得られた。

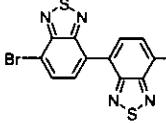
mp 83°C (lit.^b 80-81°C); ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.97 (dd, J=0.8, 8.9Hz, 1H), 7.84(dd, J=0.8, 7.3Hz, 1H), 7.48(dd, J=7.3, 8.9Hz, 1H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 154.6, 153.4, 132.0, 129.9, 120.9, 114.4; MS (EI) m/z (relative intensity) 216(M⁺, 100), 135(85.2); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 331nm(log ε 3.58, sh), 311(4.13), 304(4.07), 226(4.18); IR ν (KBr) 1510cm⁻¹, 1479, 1305, 1189, 1137, 937, 894, 852, 825, 797, 745, 708, 589, 559, 519, 476; anal. calcd. for C₆H₃N₂SBr : C,33.51; H,1.41; N,13.03; found C,33.34; H,1.24; N,13.02

4,4'-bis(2,1,3-benzothiadiazole) (**19**)

 bis(triphenylphosphine)nickel(II)dichloride^{2,3)} ([P(C₆H₅)₃]₂PdCl₂, 4.02g, 6.15mmol), と tetraethylammonium iodide (4.79g, 18.6mmol) さらにzinc powder (2.05g, 31.4mmol) を加えたTHF (25ml)懸濁液にbromo-benzothiadiazole **18** (4.00g, 18.6mmol)のtetrahydrofulan (THF, 25ml)溶液を加え、 50°C で24時間攪拌した。反応液を室温まで放冷後、減圧下で溶媒留去。反応生成物を昇華(0.05torr, 190°C)させることにより粗生成物を回収。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製し、さらにクロロホルムから再結晶することにより**19** の黄色針状結晶 (1.33g, 53%) が得られた。

mp 240°C; MS (EI) m/z (relative intensity) 270(M⁺, 100), 237(11.0), 224(12.4); ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.27(dd, J=1.1, 6.9Hz, 2H), 8.11(dd, J=1.1, 8.9Hz, 2H), 7.80(dd, J=6.9, 8.9Hz, 2H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 155.5, 153.6, 130.7, 130.0, 129.4, 121.6; UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 358nm(log ε 3.91), 315(4.39), 308(4.36); IR (KBr) ν 3061cm⁻¹, 1529, 1485, 1311, 1145, 869, 855, 814, 803, 758, 588, 538, 474; anal. calcd. for C₁₂H₆N₄S₂ : C,53.31; H,2.24; N,20.73; found C,53.25; H,2.07; N,20.76

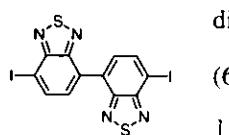
7,7'-dibromo-4,4'-bis(2,1,3-benzothiadiazole) (**20**)

 bis-benzothiadiazole **19** (1.42g, 5.23mmol)のHBr(47%, 30ml)煮沸液にBr₂ (9.3g, 58.2mmol)を40分かけて滴下した。還流しながら3時間攪拌を続けた。反応液を室温まで放冷後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中性にした。沈殿をろ過、回収し減圧乾燥。クロロホルムから再結晶することにより**20**が黄色針状結晶 (1.09g, 49%) として得られた。

mp 349°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.21 (d, J=7.7Hz, 2H), 8.05(d, J=7.7, 2H); MS (EI) m/z (relative intensity) 428(M⁺, 100), 349(53.7), 268(24.4), 174(17.6); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 380nm(log ε 4.04), 316(4.31), 308(4.29), 235(4.42); IR (KBr) ν 1574cm⁻¹, 1519, 1477, 1318, 1287, 1277, 1188, 936, 896, 868, 848, 842, 839, 757, 600, 592, 561, 470; anal. calcd. for C₁₂H₄N₄S₂Br₂ : C,33.67; H,0.94; N,13.09; found C,33.78;

H,0.89; N,13.14

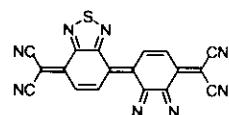
7,7'-diiodo-4,4'-bis(2,1,3-benzothiadiazole) (21)



dibromo-bis-benzothiadiazole **19** (1.76g, 4.12mmol)とKI (8.62g, 51.9mmol)ならびにCuI (6.62g, 34.8mmol)のdimethylsulfoxide (DMSO, 350ml)溶液を140°Cで47時間加熱攪拌した。溶媒を減圧留去後、水を注ぎ沈殿をろ過回収。昇華(0.05torr, 250°C)を2回行い粗生成物を回収した後、クロロホルムから再結晶することにより**20**が黄色針状結晶(1.56g, 72%)として得られた。

mp 311°C; MS (EI) m/z (relative intensity) 522(M⁺, 100), 396(42.4), 268(29.7), 198(16.4); ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.30 (d, J=7.4Hz, 2H), 8.06(d, J=7.4, 2H); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 378nm(log ε 4.12), 317(4.31), 309(4.31); IR (KBr) ν 1516cm⁻¹, 1470, 1315, 1283, 1182, 927, 890, 867, 848, 838, 829, 810, 757, 644, 598, 591, 558, 463; anal. calcd. for C₁₂H₄N₄S₂I₂: C,27.61; H,0.77; N,10.73; found C,27.79; H,0.51; N,10.73

[4*H*,4'*H*,7*H*,7'H-(E)-Δ^{4,4'}-bis(2,1,3-benzothiadiazole)]-Δ^{7,7'}-bis(dicyanomethane) (22)



水素化ナトリウム(NaH, 60%, 357mg, 8.93mmol)のTHF(60ml)懸濁液に malononitrile (117mg, 1.77mmol)の THF(20ml)溶液を加えた。発泡終了後15分間攪拌し、固体状態のdiiodo-bis-benzothiadiazole **20** (100mg, 0.192mmol)と tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) ([P(C₆H₅)₃]₄Pd, 31mg, 2.68×10⁻⁵mol)を加え、攪拌しながら25時間加熱環流した。反応液を室温まで放冷後、上澄みのTHFをデカンテーションで除く。氷水(10ml)中に青色沈殿を徐々に加えジクロメタン(50ml)を加えた後、塩酸(3.5%, 11ml)を加えて酸性にした。固体の2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone(DDQ, 254mg, 1.12mmol)を加えて4時間攪拌後、ジクロロメタン溶液を回収、硫酸ナトリウムで水分を除く。赤色溶液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製。ジクロロメタンより再結晶することにより、**22**が青色金属光沢を持つ赤色針状結晶 (55mg, 72%)として得られた。

mp 417°C; MS (EI) m/z (relative intensity) 396(M⁺, 100), 370(26.7); ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 9.84 (d, 10.0Hz, 2H), 7.75(d, 10.0Hz, 2H); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 522nm(log ε 5.10), 486(4.75), 455(4.27, sh), 343(3.78), 329(3.76), 288(4.12), 257(4.15); IR (KBr) ν 3113cm⁻¹, 2219, 1633(br), 1562, 1514, 1429, 1315, 1280, 1254, 1091, 830, 579, 570; anal. calcd. for C₁₈H₄N₈S₂: C,54.54; H,1.02; N,28.27; found C,54.54; H,0.00; N,28.14; HRMS calcd. for C₁₈H₄N₈S₂: 396.00004; found 396.00109(dev. 2.66ppm)

CV測定

還元電位の測定は BAS 100Bシステムと自家製の電解セル(P45参照)を用いて行った。測定には乾燥させたジクロメタン中 0.100 mol l⁻¹ の濃度の*n*-tetrabutylammonium perchlorate(ⁿBu₄NClO₄)を支持電解質に

用いて、カウンター電極に白金線、作用電極には白金ディスク電極(BAS MF-2013)、参照電極には飽和カロメル電極(SCE, Yanako MR-P2A)を用いた。走査速度は 100 mV s^{-1} である。

分子軌道計算

分子軌道計算はSONY-Tektronix社のMOPAC6.1のMNDO-PM3を使用した。

X線結晶構造解析

X線回折の測定は Enraf-Nonius CAD4(Cu-K α , 40kV, 32mA)、Rigaku AFC7R(Mo-K α , 50kV, 100mA)、RAXIS-IV (Mo-K α , 50kV, 100mA)、を用いて行った。

構造はSHELXS86を用いて解析しフルマトリックス法による最小二乗法をもちいて最適化した。水素以外の原子は非等温性温度因子を用いて最適化し、水素原子は等温性温度因子を用いて最適化した。これらの計算は分子科学研究所・分子物質開発研究センター・バイ電子系開発研究部所属のSilicon Graphics INDYを用いてMolecular Structure 社製の解析ソフトウェアteXsanを用いて行った。結晶構造図の一部はRasMolTMにより作成した。

電気伝導度測定

粉末試料での測定は自家製の測定セルを用いてデジタルマルチメーター(Advantec-TR6846)により行った。単結晶試料での測定は扶桑製作所製のセンサユニット(HECS994-1)ならびに低温測定ユニット(HECS 994-2, HECS 994-3)を用いて交流電気伝導度計(HECS 994C)にて行った。

注釈

注1 この反応で得られる**15**がZ型の立体配置異性体のみであることは¹H NMRで観測されたスペクトルがE体、Z体いずれか1種類の分子で帰属可能であること、ならびに、結晶構造解析によって確認された分子がZ体であることから明らかである。

注2 中性状態での**22**の分子内結合長として、文献25)の値を用いた。

注3 RasMol v2.6B2, R. Sayle, 1996. URL; <http://www.umass.edu/microbio/rasmol/>

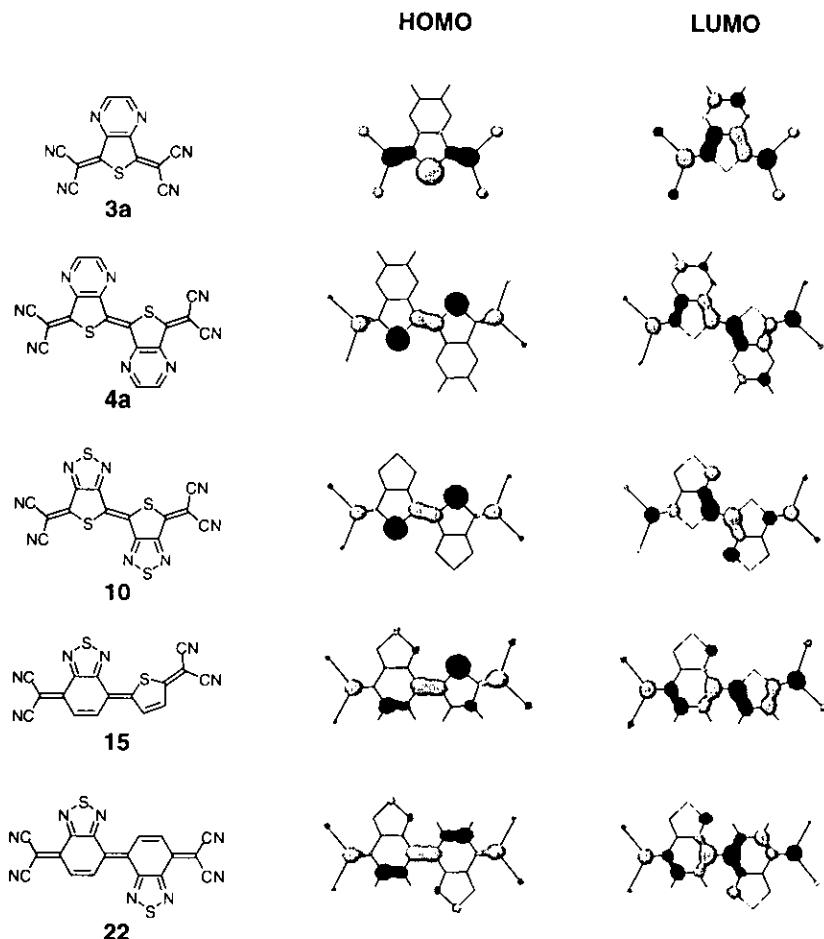
3.5 参考文献

- 1) K. Pilgram, M. Zupan and R. Skiles, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 629 (1970).
- 2) T. Suzuki, T. Okubo, A. Okada, Y. Yamashita and T. Miyashi, *Heterocycles*, **35**, 395 (1993).
- 3) M. Iyoda, H. Otsuka, K. Sato, N. Nisato and M. Oda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 80 (1990).
- 4) 刈込道徳、山下敬郎、未発表データ、1993
- 5) C. Kitamura, S. Tanaka and Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **8**, 570 (1996).
- 6) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6791 (1995).
- 7) T. Suzuki, T. Fukushima, T. Miyashi and T. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2495 (1997).
- 8) S. Yamaguchi, T. Hanafusa, T. Tanaka, M. Sawada, K. Kondo, M. Irie, H. Tatemitsu, Y. Sakata and S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2411 (1986).
- 9) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi and M. Sano, *J. Org. Chem.*, **57**, 5517 (1992).
- 10) P. Bando, N. Martín, J. L. Segura and C. Seoane, *J. Org. Chem.*, **59**, 4618 (1994).
- 11) T. Suzuki, Y. Yamashita, C. Kabuto and T. Mukai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1102 (1989).
- 12) W. R. Hertler, *C. A.*, **62**, 4145 (1965).
- 13) A. W. Addison, N. S. Dalal, Y. Hoyano, S. Huizinga and L. Weiler, *Can. J. Chem.*, **55**, 4191 (1977).
- 14) M. Morinaga, T. Nogami and H. Mikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3739 (1979).
- 15) E. Aharon-Shalom, J. Y. Becker and I. Agranat, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 643 (1979).
- 16) M. Maxfield, D. O. Cowan, A. N. Bloch and T. O. Poehler, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 647 (1979).
- 17) M. Maxfield, A. N. Bloch and D. O. Cowan, *J. Org. Chem.*, **50**, 1789 (1985).
- 18) N. Acton, D. Hou, J. Schwarz and T. J. Katz, *J. Org. Chem.*, **47**, 1011 (1982).
- 19) M. Maxfield, S. M. Willi, D. O. Cowan, A. N. Bloch and T. O. Poehler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 947 (1980).
- 20) Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi and Y. Yamashita, *J. Org. Chem.*, **57**, 6749 (1992).
- 21) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 221 (1989).
- 22) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989).
- 23) M. Uno, K. Seto, M. Masuda, W. Ueda and S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1553 (1985).
- 24) S. Gronowitz and B. Uppström, *Acta Chem. Scand.*, **B28**, 981 (1974).
- 25) T. Fukushima, N. Okazeri, T. Miyashi, K. Suzuki, Y. Yamashita and T. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1175 (1999).
- 26) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1539 (1989).

Tetrahedron Letters, **41**, 8359 (2000).

4.1 序論

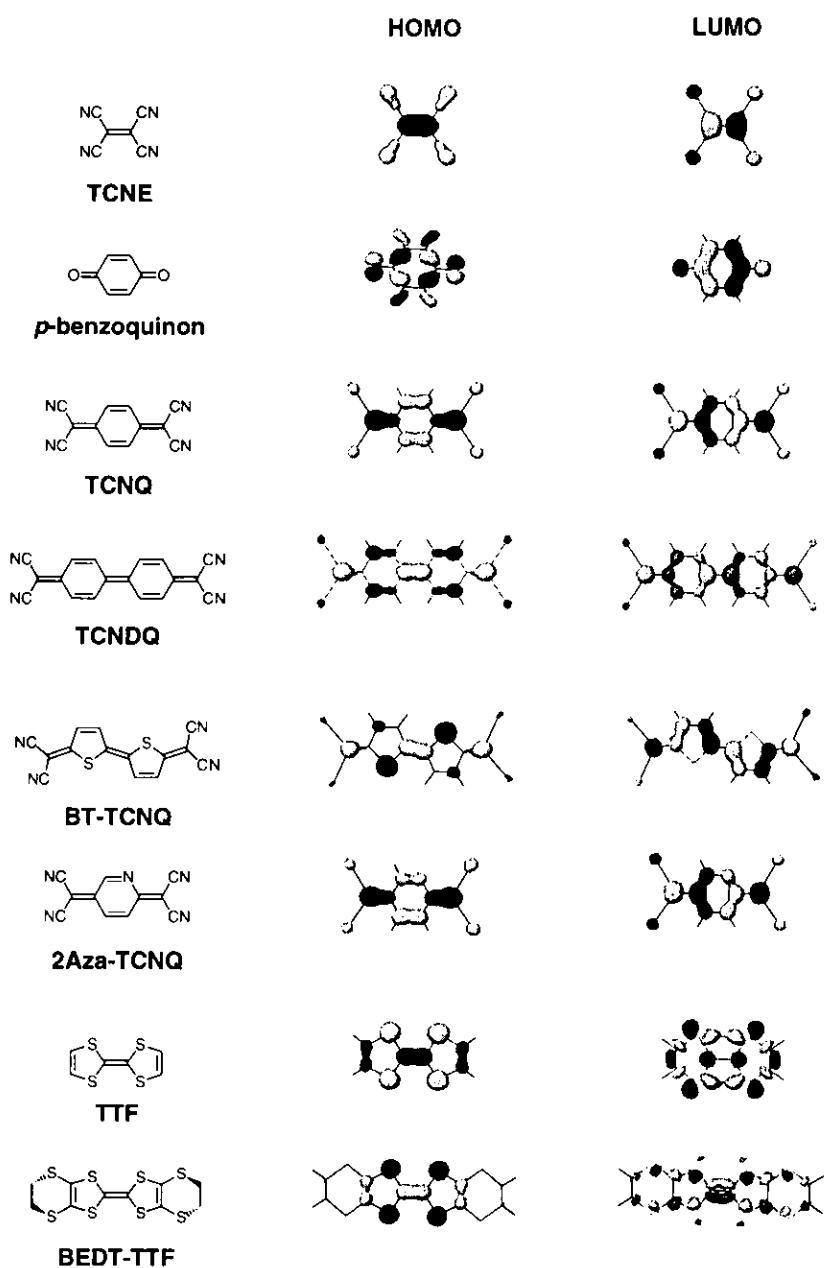
3章では強い電子受容性を持つビスキノイド型アクセプターを合成した。このうち、アクセプター²²からは多くの電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩が得られた。^{(Me₄P)22}、^{(Et₄N)22}について結晶構造解析を行った結果、**22**の硫黄-窒素原子間に原子接触が観測され、**22**分子が接近しあい、帯状に連なった分子配列をとっていることが明らかになった。しかし、得られたラジカル塩は、いずれもドナーワカクターアセプター比が1:1であるために伝導度は低く半導体であった。もし、仮に組成比が1:1以外の結晶が得られ、さらに金属的な性質を示した場合、このような原子間接触によって金属状態が安定化されるのであろうか。



(図 4-1) HOMO, LUMOでの軌道係数分布(MNDO-PM3)

MNDO-PM3によって、2、3章で合成したアクセプター^{3a, 4a, 10, 15, 17, 22}の分子軌道係数分布を計算したところ、いずれの場合もヘテロ原子上ではHOMO, LUMOの軌道係数が小さいことが明らかになった(図 4-1)。

このため、**22**のラジカルアニオン塩のように結晶内に原子間接触が観測された場合でも、伝導経路の増加といった効果により金属状態が安定可される能性は少ないと見える。ヘテロ原子間接触によって伝導性の次元性を増加させるのであれば、ヘテロ原子上のHOMO、LUMO係数が大きくなるような分子を用いるべきであろう。(図 4-2)に代表的なドナー、アクセプターのHOMO、LUMO上での軌道

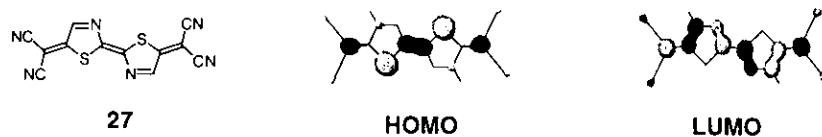


(図 4-2) HOMO, LUMOでの軌道係数分布(MNDO-PM3)

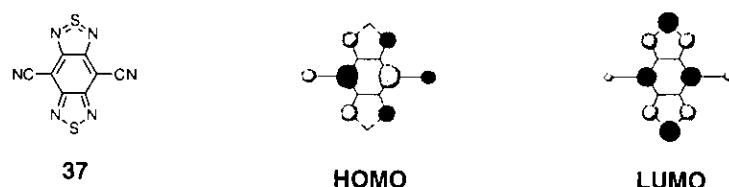
係数分布を示す。ここで明らかなように**TTF**、**BEDT-TTF**などのドナー分子では、ヘテロ原子上にHOMOの軌道係数が集中しており、ドナー成分の間にみられるヘテロ原子間接触は、この軌道係数の集中する原子間に観測されており原子間接触をとおした電子の移動が可能になる。

これに対して、これまでに合成したアクセプターでは軌道係数はキノイド環部分に集中しており、

導入したヘテロ環や、ジシアノメチレン基には軌道係数がほとんど存在しない(図 4-1)。ヘテロ原子間での原子間接触を利用し伝導経路の増加を期待するのであれば、キノイド環にヘテロ環を縮環させることではなく、軌道係数の集中するキノイド環内に直接ヘテロ原子を導入する必要がある。このような考えをもとにアクセプター**27**を考案した。**27**では、硫黄原子上にHOMO係数が現れ、窒素原子上にLUMO係数が現れている。この硫黄原子と窒素原子がヘテロ原子間接触に関与するならば伝導経路の多次元化につながることが期待できる。



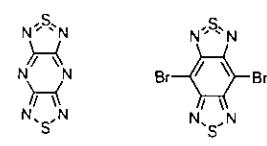
また、キノイド環に直接ヘテロ原子を導入する方法とは別の方法として、キノイド骨格を持たないアクセプター**37**の合成を試みた。このアクセプターでも、ヘテロ原子上でのHOMO、LUMO係数が大きな値を持つことからヘテロ原子間接触による伝導経路の増加が期待できる。



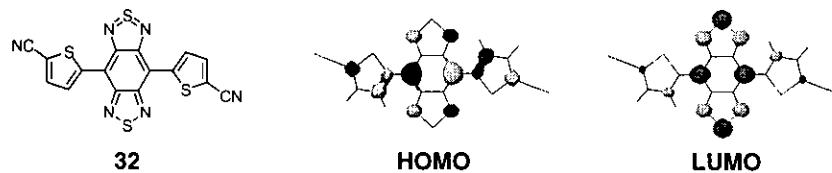
通常の複素環化合物にもヘテロ原子上にHOMO、LUMOの軌道係数が大きく現れる分子が存在する。ただし、特別な分子でない限り、通常の分子ではHOMOの軌道エネルギーが低く、また、LUMOが高すぎるために酸化、還元、いずれの反応も起こらない。換言すればヘテロ原子上にHOMO、LUMOの軌道係数が集中し、酸化還元反応が起こり易い分子は一般的に不安定化合物であり取扱いが困難である。

山下らによって合成された**BTPY**⁷⁾は4価の超原子価硫黄を持つ非古典的芳香族化合物である。分子内にジシアノメチレン基などの電子吸引性の置換基を持たないにも拘わらず還元電位(+0.10、-0.82V, SCE)は高い値を示す。ヘテロ原子上に大きなHOMO、LUMOの軌道係数を持つことから、**BTPY**により伝導体が形成されればヘテロ原子間接触による伝導経路の増加が期待できる。しかし、実際には分子の安定性に問題があり電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作成には成功していない。また、同様な超原子価硫黄を持つ非古典的芳香族化合物として小野らにより報告された**DB-BBTA**⁸⁾は、200°Cで昇華可能なほどの安定な化合物である。この分子でも、ヘテロ原子上に大きなHOMO、LUMOの軌道係数が現われるものの、還元電位(-0.35、-1.10V, SCE)が低いために電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩は得られていない。

そこで、安定で強い電子受容性をもつ超原子価型アクセプターの開発を目的として**37**の合成を試み



た。**37**は**DB-BBTA**のプロモ基をより電子吸引性の強いシアノ基で置換した化合物である。さらに、安定な分子を得るために**37**に2つのチオフェン環を導入した**32**の合成を行った。

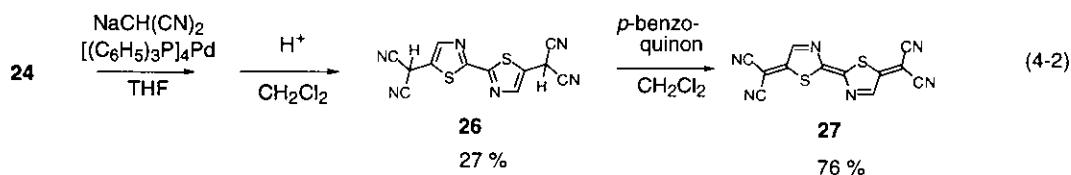
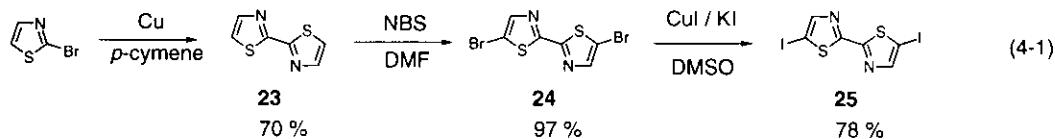


32, **37**では、電子吸引性の置換基に**TCNQ**で使われていたジシアノメチレン基に代わり、シアノ基が用いられている。シアノ基は、ジシアノメチレン基に較べ立体的なかさばりが少なく、結晶内でのパッキングが容易になるために**32**, **37**では単結晶試料の作成が容易になることが期待できる。また、シアノ基には金属原子に対する配位子としての役割も期待できるために、金属のd電子と有機分子のπ電子との相互作用を利用したd-π系有機伝導体の構築の可能性を期待することができる。

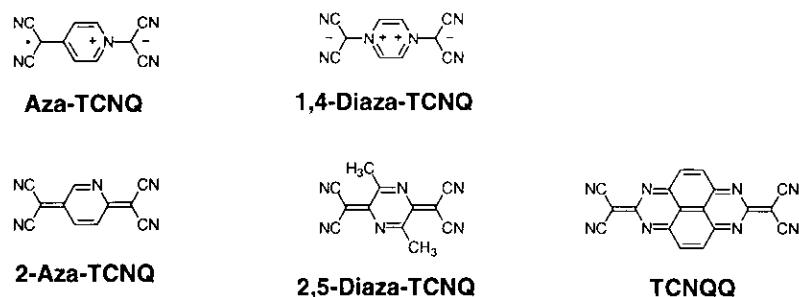
4.2 結果と考察

4.2.1 合成

新たに合成したアクセプター**27**は、高橋法¹⁹⁾によって合成した。ただし、**27**はこれまでに合成したビスキノイド型のアクセプターとは異なり酸性条件下では水分によってすみやかに分解する。従って従来のような塩酸存在下、生成した**26**に直接酸化剤を加える方法では、目的化合物**27**は生成と同時に酸によって分解される。そこで、一度ジヒドロ体**26**を単離したのち、乾燥溶媒中で**26**を酸化させることにより**27**を合成した(4-2)。**27**および原料の**26**は、いずれもカラムクロマトグラフィーによる精製が不可能(シリカゲル、アルミナ、逆相カラムに対して不安定)であるため、昇華によって精製した。昇華の際、同時に熱分解が起こることから収量は減少する。特に、**26**の収率が低いために原料をジブロモ体からジヨード体**25**に替えて反応(4-2)を行ったが、収率は向上しなかった。**26**の収率は精製操作によって規定されている。なお、**27**は2章で用いたジブロモ体**24**とTCNEOとの反応(Gronowitz法¹⁹⁾)では合成できなかった。

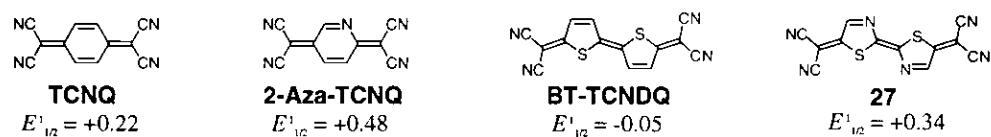


これまでに、キノイド環内に窒素を含むアクセプターとして(図4-3)のようなTCNQ類縁体の合成が試みられてきた。**Aza-TCNQ**²⁾、**1,4-Diaza-TCNQ**³⁾の分子構造を**TCNQ**と同様にキノイド型分子として考えると、中性状態では形式的にラジカルが発生する。このため、実際にはラジカルは存在せず、ラジカルが不均化した塩を形成する。つまり、キノイド構造を持つ**TCNQ**とは異なり弱いアクセプター性しか示さない。一方、**2-Aza-TCNQ**⁴⁾、**2,5-Diaza-TCNQ**⁵⁾では中性状態でキノイド構造をとることができ。CV測定から高い電子受容性を持つことが示されているものの、電子受容性が強すぎるために中性分子を安定に単離することには成功していない。また、**TCNQQ**⁶⁾も中性分子は不安定であり単離はなされていない。一方、これとは対照的に、**27**は水に対して不安定ではあるものの、熱的には非常に安定な分子であり、キノイド環内に窒素原子を含む**TCNQ**型化合物として始めて安定に単離することができた。

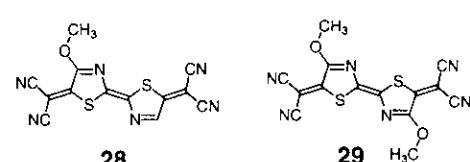


(図 4-3) 窒素を含む**TCNQ**型アクセプター

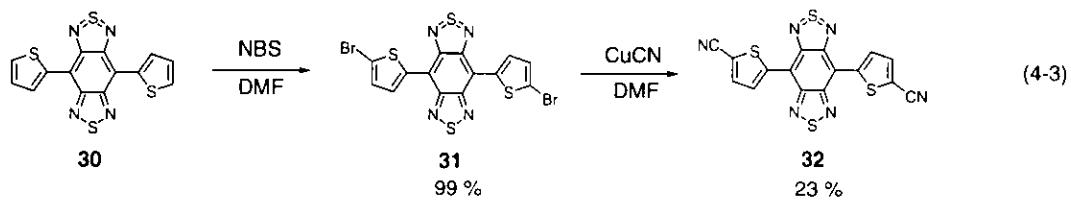
27が、安定に単離できた理由として次のことが考えられる。まず、(図4-3)に示したアクセプターとの違いを考えると、芳香族環に窒素原子のみではなく硫黄原子が含まれていること。つまり、窒素導入前の芳香環がベンゼン環ではなく、チオフェン環であることがあげられる。**BT-TCNQ**は**TCNQ**よりも弱いアクセプターである。電気陰性度の大きな窒素の導入により電子受容性が増加した場合でも電子受容性が強すぎることがなく**27**が安定に存在できるのに対し、ベンゼン環に窒素を置換した**2-Aza-TCNQ**では、電子受容性が強すぎるために中性状態では安定に存在することができず、アニオン状態でのみ存在可能になるものと思われる。



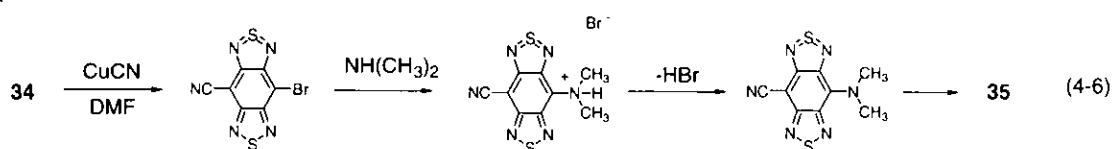
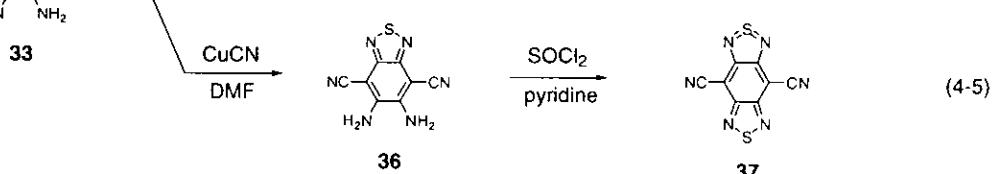
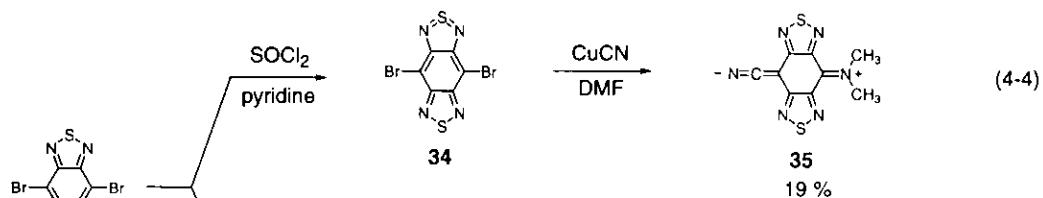
26を酸化する際に目的化合物**27**とともに**28**が得られた。**28**は**27**の水素がメトキシ基で置換された化合物である。酸化反応の際、補助溶媒として加えたメタノールが反応したものと考えられる。事実、**27**のジクロメタン溶液にメタノールを加えて攪拌することによって**28**が得られている。**27**はこのように求核剤に対する安定性はやや劣るものの、メトキシ基が置換した**28**は安定な化合物であり、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製が可能である。



32は、ジブロモ体**31**をDMF中シアン化銅と反応させることにより合成した。この反応条件では目的物のシアノ化合物**32**は生成と同時に副生成物の臭化銅との錯体を生じる¹¹⁾。このために目的化合物を単離するためには銅錯体を分解する必要がある。文献には各種単離方法¹¹⁾が記載されているが、**32**の場合、適当な条件を見つけることができなかった。昇華による熱分解法を試みたところ微量の**32**を得ることができた^{注1)}。得られた**32**は安定な化合物であり空気中、室温で保存可能である。また、熱的にも安定であり、真空中300°Cでの昇華精製が可能である。さらに、結晶性もよく、ベンゾニトリル溶液から容易に再結晶を行うことができる。



37の合成を目的として**32**の場合と同様にジブロモ体をDMF中シアン化銅と反応させたところ目的化合物は得られず、代わりに**35**が得られた。**35**は(4-6)に示すような生成機構によって生じたと考えられる。(4-6)のようなアンモニウム塩中間体はシアン化アンモニウムを用いたシアノ化反応の際にアミンを用いることによって反応が容易に進行することからHermann¹²⁾らによって提唱されている。なお、系内に現れたジメチルアミンはDMFの熱分解により発生したものと推定される。

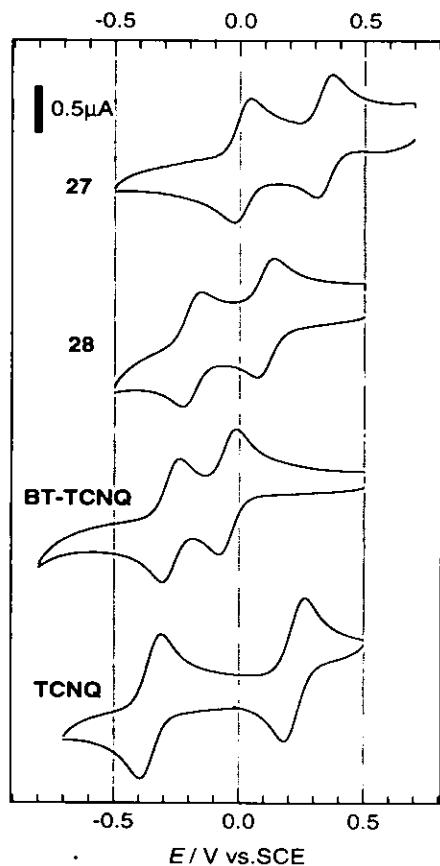


化合物**35**が生成したことからジブロモ体**33**に対するシアン化銅の反応性が充分ではないと考えられる。そこで、**37**の合成は**32**とは別の反応経路によって行った(4-5)。つまり、はじめにシアノ基を導入し、その後、チアジアゾール環を導入する方法である。この方法によって**37**を微量得ることができ、MSスペクトルにより分子イオンピークを観測した。**37**は水分によって分解反応を起こすが、昇華可能であることから熱的には安定な化合物であると考えられる^{注2)}。

4.2.2 電気化学的性質

還元電位をCVにて測定した(表4-1)。**27**, **28**は、いずれも可逆な2段階の1電子還元波を示した。**27**の第一還元電位(+0.34V)は導入した窒素原子の電気陰性度の高さを反映して**TCNQ**の第一還元電位(+0.22V)よりも0.12V高く、**27**が非常に強いアクセプターであることを示している。また、**27**の第二還元電位は(+0.01V)であり**TCNQ**(-0.35V)の値よりも高く、ジアニオンも生成し易いビスキノイド型アクセプターの特徴を表している(図4-4)。なお、**27**は**BT-TCNQ**²⁰⁾の還元電位(-0.03、-0.26V)よりも0.3~0.4Vほど高い。つまり、キノイド環に窒素原子を導入することにより分子形状をほとんど変化させることなく電子受容性を大きく増加させることが可能であることが明らかになった。

(図 4-4) CV曲線



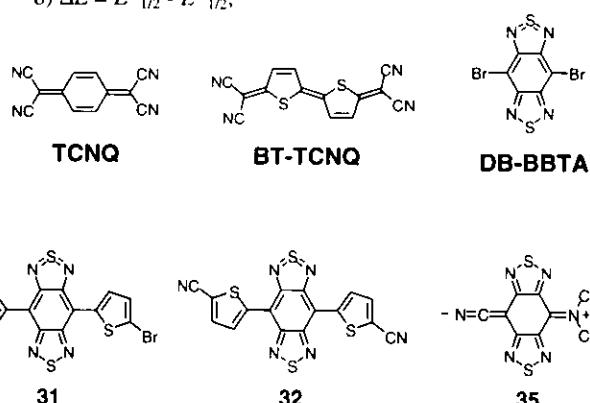
(表 4-1) 還元電位

	$E^1_{1/2}$	$E^2_{1/2} / \text{V}^{\text{a)}$	$\Delta E / \text{V}^{\text{b)}$
27	+0.34	+0.01	0.33
28	+0.10	-0.19	0.29
31	-0.39	-	-
32	-0.23	-	-
35	-	-	-
TCNQ	+0.22	-0.35	0.57
BT-TCNQ	-0.05	-0.27	0.22
DB-BBTA	-0.35	-1.10	0.75
Ferrocene⁺	+0.49		

a) vs SCE, in CH_2Cl_2 , scan rate 100mV/s,

supporting electrolyte : ${}^{\text{t}}\text{Bu}_4\text{NClO}_4$

b) $\Delta E = E^1_{1/2} - E^2_{1/2}$,

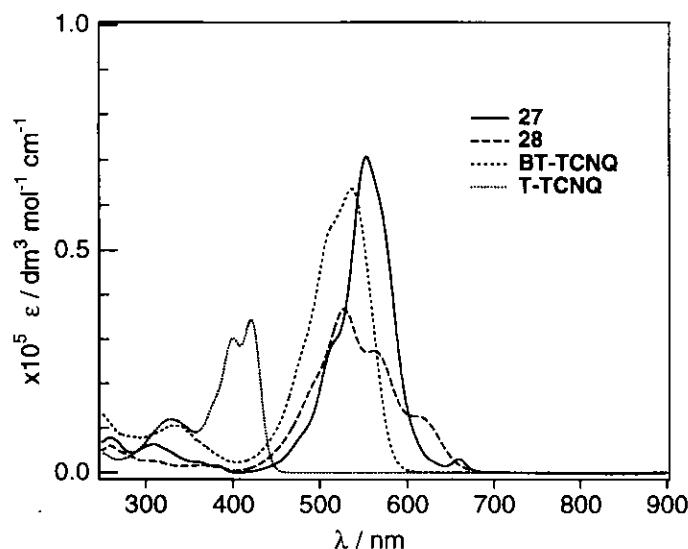


28はメトキシ基が持つ電子供与性の影響により**27**に較べて第一、第二還元電位ともに約0.2V低い値(+0.10, -0.19V)となっているが、良好な電子受容性を示している。

32は可逆な還元波を1対しか示さなかった。還元電位は-0.23Vである。この値は**32**が弱いアクセプターであることを示しており、**32**を用いた電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作成は困難であることが予想される。しかし、その一方でトリスキノン型アクセプター**5c**の第一還元電位(-0.36V)よりも高い還元電位を持っていることから、**TCNQ**型とは異なるアクセプターの候補として充分な可能性を持つことが明らかになった。なお、**32**の前駆体である**31**は**DB-BBTA**のチオフェン置換体とみなすことができることから**DB-BBTA**と同様にアクセプターとして作用する。**31**の還元電位は-0.39Vであり、**DB-BBTA**(-0.35V)とほぼ同様の値であった。

37は充分な純度を持つ単一化合物が単離できておらず、還元電位の測定は行っていない。参考として化合物**35**の還元電位測定を行ったところ、酸化、還元、いずれの波形も観測することができなかつた。**35**は化学式で示されるように分子内で塩を形成した分子構造とっていると考えられる¹³⁾。

(図4-5) **27, 28**のUV吸収曲線

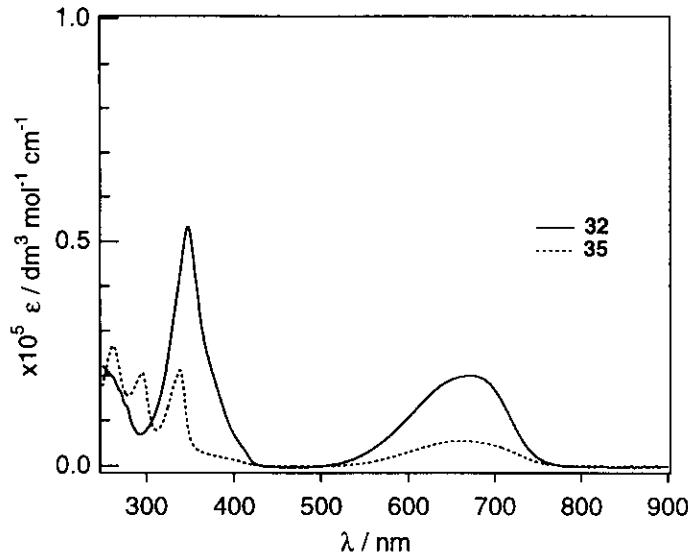


(表4-2) 吸収極大値波長と吸光係数

	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}, (\log \epsilon)^{\text{a)}}$
27	553(4.85), 513(4.47)
28	562(4.44), 527(4.57)
TCNQ	401(4.84)
BT-TCNQ	536(4.80), 512(4.74), 339(4.02)

a) in CH₂Cl₂

(図4-6) **32, 35**のUV吸収曲線



(表4-3) 吸収極大値波長と吸光係数

	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}, (\log \epsilon)^{\text{a)}}$
31	728(4.23), 349(4.75)
32	672(4.30), 347(4.73)
35	660(3.75), 338(4.33), 295(4.31)
TCNQ	401(4.84)
DB-BBTA	524(3.64), 359(4.26), 239(4.33)

a) in CH₂Cl₂

UVスペクトル

UVスペクトルを(図4-5)に示す。また、吸収極大値波長(λ_{max})を吸光係数(log ϵ)とともに(表4-2)に示した。**27, 28** いずれのスペクトルも吸収波長範囲が狭く鋭い吸収を示し、3章で扱ったオリゴキノイド型アクセプターとほぼ同様なスペクトルとなった。**28**では吸収波長範囲がやや広がり、長波長方向に吸収のこぶが現れている。吸収極大での吸光係数(log ϵ)が4-5の範囲にあり非常に強い吸収を示すことが分かる。

32, 35の吸収スペクトル(図4-6)はキノイド型アクセプターとは異なり吸収範囲の広いならかな曲線を示した。

4.2.3 分子構造と性質

中性状態での電気伝導度

27の単一成分中性状態での電気伝導度を圧縮ペレットを用いて測定した。結果は $1.3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ であった。3章で扱った**22**($7.8 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$)に較べ2桁程度低い値であった。

(表 4-4) 単一成分の電気伝導度

Acceptor	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$
27	1.3×10^{-6}
28	5.1×10^{-8}

中性分子の結晶構造解析

27, 28, 32, 35について結晶構造解析を行った。得られた結晶系、空間群、格子定数、などの主要な結晶学的パラメーターを(表4-5)に示す。(測定の詳細は付録を参照)

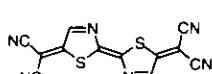
(表 4-5) 単一成分結晶の格子定数

compound	space group	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / {}^\circ$	$\beta / {}^\circ$	$\gamma / {}^\circ$	$V / \text{\AA}^3$	z
27	P \bar{I} (#2)	6.499(1)	9.458(2)	5.589(1)	91.13(2)	104.26(1)	75.42(1)	322.14(1)	1
28 -(CH ₂ Cl ₂)	P \bar{I} (#2)	9.941(5)	10.304(3)	9.101(3)	105.50(1)	93.71(3)	115.75(3)	791.4(6)	2
32	P2 ₁ /n (#14)	4.8860(2)	9.8511(3)	16.2386(7)	90	98.361(4)	90	773.29(5)	2
35 -(CH ₂ Cl ₂)	P2 ₁ /n (#14)	7.3892(4)	16.906(1)	8.3779(5)	90	94.810(5)	90	1042.9(1)	4

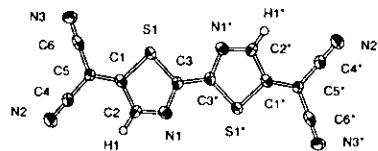
27の結晶構造

27の単結晶は、**27**のジクロメタン溶液を-30°Cのヘキサン槽内で約1カ月間かけて蒸散させることにより青色光沢を持つ黒色板状結晶として得られた。

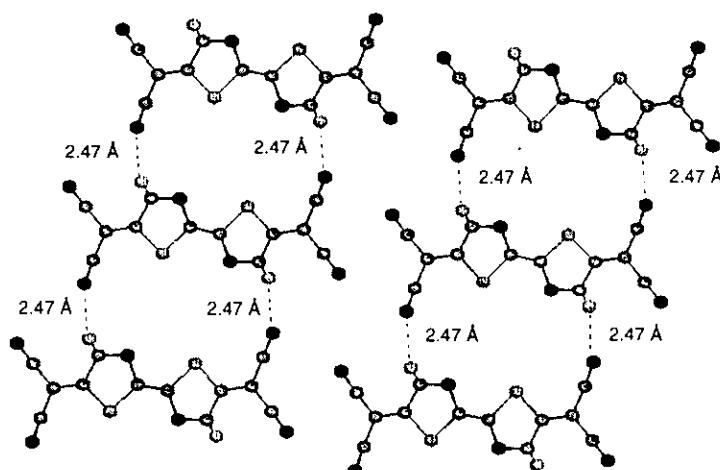
結晶の空間群は $P\bar{1}$ (単位格子内の非対称単位の数は2)で単位格子内に独立な原子が0.5分子分存在し、Z=1となる。隣接分子はほぼ同一平面上に位置しており、層状構造を形成する。また、最近接分子間では、ジシアノメチレン基の窒素原子とチアゾール環の水素原子の間に水素結合(2.47Å, N-Hのvan der Waals半径の和: 2.75Å)が観測されている(図 4-7-b)。



27



(図 4-7-a) **27**のORTEP 図



(図 4-7-b) **27**の分子間に見られる水素結合

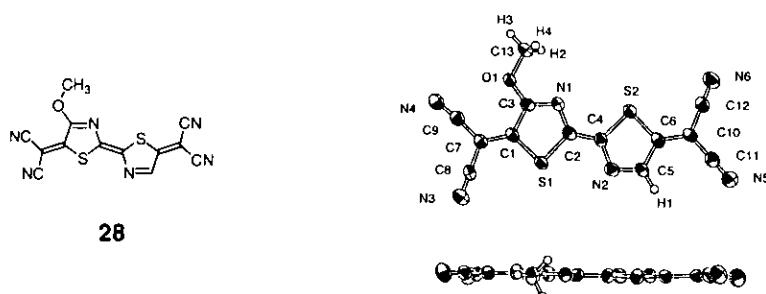


(図 4-7-c) **27**の平面配列

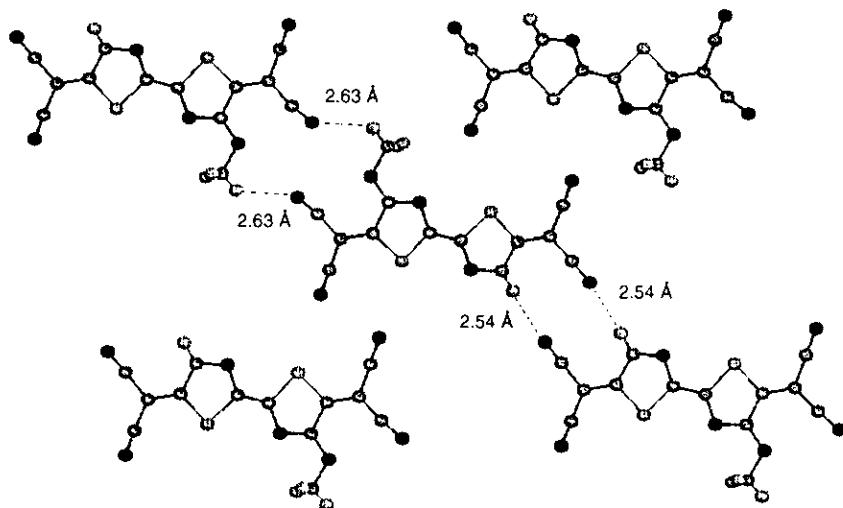
28の結晶構造(図4-8)

28の単結晶は、**28**のジクロロメタン溶液を5°Cのヘキサン槽内に静置し約2週間かけて蒸散させることにより青色光沢を持つ黒色板状結晶として得られた。

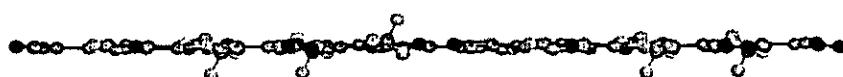
結晶内には結晶溶媒としてジクロロメタンが含まれている。溶媒は結晶中でディスオーダーしており、二つの配向のうちいずれか一つをとっている。分子内での結合長は**27**とほぼ同じであり、キノイド構造をとっていることが分かる。また、**28**は**27**と同様に平面構造をもつ分子であることが分かる。この測定では水素原子は観測することができなかったが、計算により求めた水素原子とジシアノメチレン基の窒素原子間の距離はvan der Waals半径よりもやや短い距離となっている。結晶内でアクセプター分子は、隣接分子がほぼ同一平面上に並ぶことにより、平面構造を形成している。



(図4-8-a) **28**のORTEP図



(図4-8-b) **28**の分子間での接近

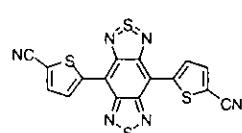


(図4-8-c) **27**の平面配列

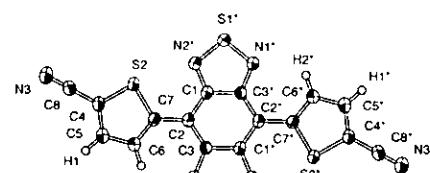
32の結晶構造

32の単結晶は約100°Cに加熱したベンゾニトリル飽和溶液を室温にて放冷し、数日間静置することにより黒色立方体結晶として得られた。

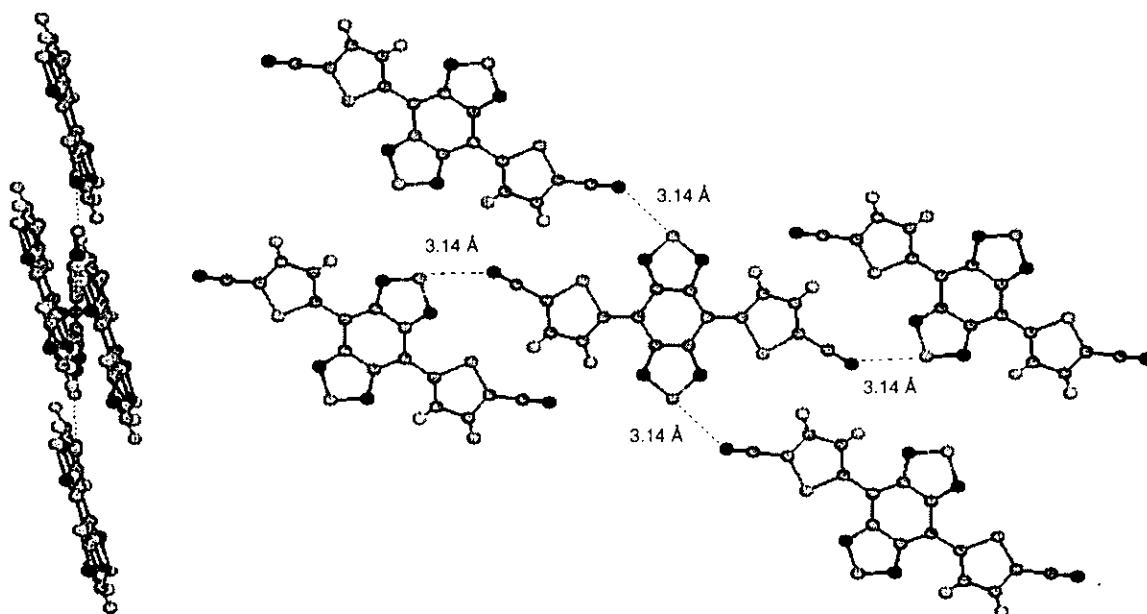
空間群はP2₁/n(単位格子内の非対称単位の数は4)で単位格子内に独立な原子が0.5分子分存在し、Z=2になる。中央のベンゾピスチアジアゾール環とチオフェン環を結ぶ結合は単結合であるため回転可能であるが二面体角は3.06°と、ほぼ平面構造をとっている。結晶内にはチアジアゾール環の硫黄原子とシアノ基の窒素原子との間に2種類のS-N原子間接触(3.14, 3.33Å, van der Waals半径の和: 3.35Å)がみられる(図 4-9-b, c)。S-N接触はそれぞれ4方向にのびており、1分子当たり合計8本のヘテロ原子間接觸が現れている。ただし、この結晶でみられる分子配列は、HOMO, LUMOの軌道係数が大きなヘテロ環どうしの重なりではなく、軌道係数がほとんど存在しないシアノ基が関与しているのでフロンティア軌道間での接觸は少ない。



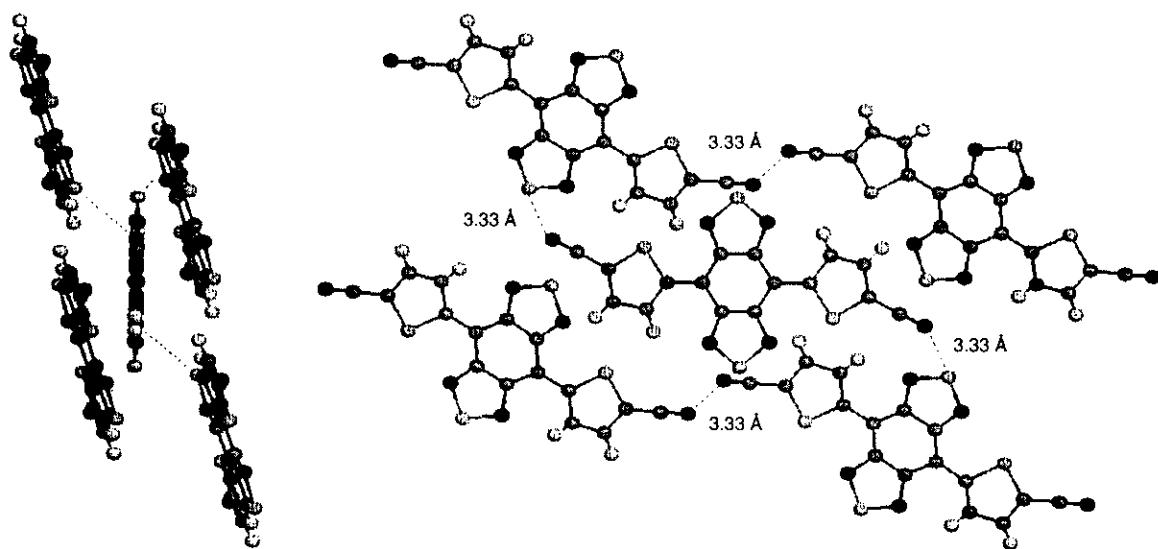
32



(図 4-9-a) 32のORTEP 図



(図 4-9-b) 32分子間でのヘテロ原子接觸



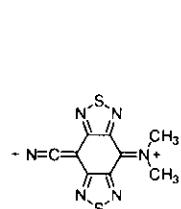
(図 4-9-c) 32分子間でのヘテロ原子接触

刈込、北村^{21,22)}らは母体骨格**30**の合成を行い結晶構造解析により化合物の同定を行った。その際、チオフェン環の一部がディスオーダーを起こしており、二つの立体配置異性体の混合体として解析を行った。**32**では、チオフェン環の5位にシアノ基を持つために二つのシアノ基が互いにはなれ合ったE型様式の配置異性体のみが存在している。また、**32**の結晶内にはこの立体配置をもつことにより多数の原子間接触が観測されている。**32**は、キノイド型アクセプターのように2重結合によって固く立体配置が固定されている分子ではないが、結晶内では一種類の立体配置を持つと考えてよい。

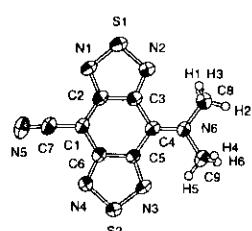
35の結晶構造

35の単結晶は、**35**のジクロメタン溶液を5°Cのヘキサン槽内で約2週間かけて蒸散させることにより黒色板状結晶として得られた。

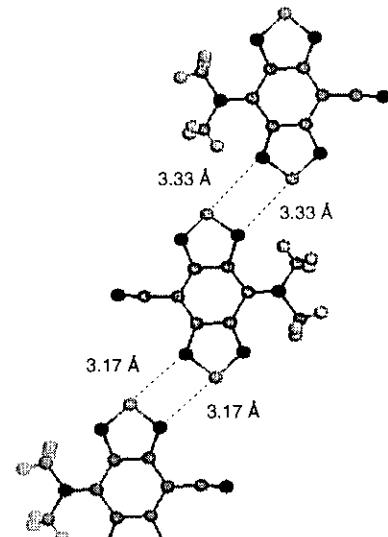
35は、**37**のアニオン状態での分子構造に対応しているとみることができる。**35**は、ほぼ平面の分子形状を保持しており、隣接する分子のヘテロ環上の硫黄原子と窒素原子の間に原子間接触(3.17、3.33Å, van der Waals半径の和 : 3.35Å)がみられる(図4-10-b)。このようなヘテロ環上のヘテロ原⼦どうしの原子間接触は、HOMO-LUMOでの軌道係数が大きな原⼦どうしが関与するため、結晶内で、電子の伝導経路を増加させるためには有効であろう。結晶内に二種類の原子間接触が存在しているのは、シアノ基どうしが向かい合う場合とジメチルアミノ基どうしが向かい合う場合で分子間距離が変わるものである。隣り合う分子とほぼ同一平面上に位置しており、原子間接触によって帯状の分子配列をとっている(図 4-10-b, c)。



35



(図 4-10-a) 35のORTEP 図



(図 4-10-b) 35のヘテロ原子間接触



(図 4-10-c) 35の平面配列

ラジカルアニオン塩の作成と電気伝導度測定

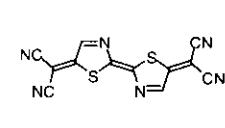
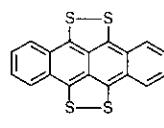
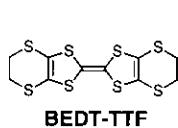
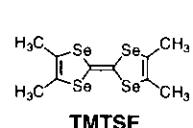
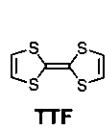
27を用いて電荷移動錯体の作成を行った。伝導度(圧縮ペレット)測定の結果を(表4-6)に示す。電荷移動錯体の伝導度は、 10^{-1} - 10^{-8} S cm $^{-1}$ とあまり大きな値ではなかった。定電流电解法を用いてラジカルアニオン塩の作成を試みたが、アニオン塩は得られなかった。

また、**28**でもラジカルアニオン塩の作成を試みたが**27**と同様にアニオン塩は得られなかった。用いた対力チオウ(Et_4N^+ , Me_4P^+)によって**27**, **28**が分解してしまうものと思われる。

35はCVの測定結果から明らかなように還元電位が低く、**TTF**との電荷移動錯体の作成を試みたが、錯体は形成しなかった。

(表 4-6) 電荷移動錯体の電気伝導度

Donor	Acceptor	$\sigma / \text{S cm}^{-1}$
TTF	27	2.1×10^{-3}
TMTSF	27	3.1×10^{-5}
BEDT-TTF	27	3.6×10^{-8}
TTT	27	7.7×10^{-3}



4.3 結論

有機電気伝導体の固体中での伝導経路の多次元化を目標として、ヘテロ原子間での原子接触を考慮し、キノイド骨格に硫黄と窒素を導入したアクセプター**27**を合成した。このアクセプターでは、HOMOの軌道係数が硫黄原子上に現れ、LUMOの軌道係数が窒素原子上に現れるために、原子間接触に、この硫黄と窒素が関与すれば電子移動の可能性が期待できる。合成した**27**はTCNQ誘導体ではキノイド環内に窒素原子を含む初めてのアクセプターである。**27**は導入した窒素原子の電気陰性度の高さを反映して非常に強い電子受容性を示す。また、 π 電子系が拡張したビスキノイド構造を持つために分子内のクーロン反発が小さく、第一還元電位とともに第二還元電位も高い優れたアクセプターである。

27のメトキシ置換体である**28**が得られた。**28**はメトキシ基の電子供与性の影響により**27**に較べ電子受容性は減少しているものの良好な電子受容性を示した。また、第二還元電位も高く**27**と同様に優れた電子受容体である。

ヘテロ原子上にHOMO, LUMO係数を集中させるためのもう一つの方法として、TCNQのようなジシアノメチレン基とキノイド骨格を持たないアクセプター**32**, **37**の合成を試みた。**32**は、安定化合物であるものの、電子受容性が低く電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作成は困難であった。しかし、立体的にかさ張るジシアノメチレン基にかわり、サイズの小さなシアノ基を導入してあるために結晶性が高く、同程度の分子サイズを持つジシアノメチレン体**17**と比較すると容易に結晶が得られることが明らかになった。また、チアジアゾール環が分子の外側に位置しているために互いに接近しやすく、中性状態の結晶内では多方向にわたりヘテロ原子間接触が観測された。

32と同様にキノイド骨格を持たないアクセプターであり、しかもより強い電子受容性を持つことが期待できる**37**の合成を試みた。初めに、ベンゾピスチアジアゾール環のジプロモ体に対するシアノ基の導入反応(4-4)を試みたところ、反応性が低く生成物**35**のみを単離した。次に、反応経路を変更し、ジシアノ体を前駆体としたのち、ベンゾピスチアジアゾール環を生成させる反応(4-5)を行ったところ、MSにて目的化合物の分子イオンピークを確認した。**37**は不安定化合物であり取り扱いが困難ではあるが、熱的には安定であり単離可能な化合物であることを確認した。

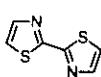
4.4 実験

合成

すべての合成はアルゴン雰囲気下で行い、溶媒は使用直前に乾燥・蒸留したもの使用した。カラムクロマトグラフィーの充填材にはMerck Silica gel 60を使用した。昇華精製は柴田科学製グラスチューブオーブンGTO-350Dと専用の昇華管により行った。

融点はヤナコMP-500D および Büchi 535 融点測定器で測定した。測定温度は未補正である。¹H, ¹³C NMRスペクトルはJEOL EX270FTにて共鳴周波数はそれぞれ270 MHz および 67.8 MHzで測定した。化学シフト値はtetramethylsilane (TMS)を標準としてppm単位で示した。MSスペクトルはShimadzu QP-1000EX およびQP-5000にてElectron Impact 法(70eV, 20eV)により測定した。紫外-可視吸収スペクトル(UV-vis spectra)は Shimadzu UV-3101PC にて測定した。IRスペクトルはPerkin Elmer Paragon 1000 にて、KBr法を用いて測定した。高分解能MSスペクトル(HRMS) はShimadzu Kratos CONCEPT 1S システムにより測定した。元素分析は ヤナコ MT-3 CHN Corder により行った。

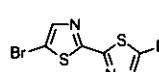
2,2'-bithiazole (23)



合成条件は文献¹¹に従い、精製法を改良した。2-bromothiazole (10g, 61.0mmol)と金属銅粉末(20.0g, 0.315mol)のp-シメン(50ml)懸濁液を攪拌しながら2時間還流。放冷後、減圧にて溶媒留去。反応混合物を昇華精製(0.05torr, 150°C, 1時間, 250°C, 1時間, 350°C, 2.5時間), その後、得られた粗結晶を再び昇華精製(0.05torr, 50°C, 5時間)さらに、もう一度同条件で昇華精製し、**23**が無色立方体結晶(3.56g, 70%)として得られた。

mp 108°C (lit.103°C); ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.90 (d, J=3.5Hz, 2H), 7.45(d, J=3.5Hz, 2H); ¹³C NMR (67.8 MHz, CDCl₃) δ 161.6, 143.9, 121.0; MS (EI) m/z (relative intensity) 168(M⁺, 48.8), 58(100); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 318nm(log_e 4.14); IR (KBr) 3117cm⁻¹, 3093, 3076, 1470, 1376, 1315, 1140, 1054, 1049, 931, 866, 771, 762, 738, 614, 475; anal. calcd. for C₆H₄N₂S₂ : C,42.83; H,2.40; N,16.65; found C,42.91; H,2.54; N,16.65

5,5'-dibromo-2,2'-bithiazole (24)

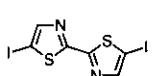


2,2'-bithiazole **23** (5.01g, 29.8mmol)とN-bromosuccinimide (NBS, 21.2mg, 0.119mol)のDMF 溶液(合計100ml)を60°Cで5時間攪拌した。室温まで放冷後、水酸化ナトリウム水溶液(6%,1000ml)を加えて攪拌し、生成した沈殿を回収。昇華精製(0.05Torr, 150°C)することにより**24**が無色針状結晶(9.37g, 97%)として得られた。

mp 155°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.75 (s, 2H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 161.9, 145.1, 112.0; MS (EI) m/z (relative intensity) 326(M⁺, 52.1), 247(34.7), 83(15.3), 57(100); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 341nm(log_e

4.43); IR (KBr) ν 1695cm⁻¹, 1468, 1377, 1142, 1132, 998, 918, 899, 850, 745, 631, 604, 474; anal. calcd. for C₆H₂N₂S₂Br₂: C, 22.10; H, 0.62; N, 8.59; found C, 22.05; H, 0.48; N, 8.39

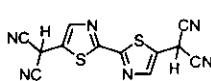
5,5'-diiodo-2,2'-bithiazole (25)



dibromo-bithiazole **24** (296mg, 0.908mmol)と、ヨウ化カリウム(KI, 2.29g, 13.8mmol)ならびにヨウ化銅(CuI, 1.77g, 9.29mmol)のdimethylsulfoxide (DMSO, 15ml)溶液を100°Cで24時間攪拌した。室温まで放冷後、水(300ml)を加えて攪拌した。生成した沈澱を回収し、昇華精製(0.05Torr, 300°C)さらに得られた粗結晶を再び昇華精製(0.05torr, 100°C)した。*n*-ヘキサンから再結晶することにより**25**の淡黄色立方体結晶(300mg, 78%)が得られた。

mp 240°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 7.88 (s, 2H); ¹³C NMR(67.8 MHz, CDCl₃) δ 165.6, 151.7, 73.8; MS (EI) m/z (relative intensity) 420(M⁺, 100), 293(36.2), 166(6.0), 127(14.3), 109(3.7); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 350nm(log ε 4.36); IR (KBr) ν 1461cm⁻¹, 1368, 1134, 970, 916, 907, 848, 765, 748, 625, 606, 477; anal. calcd. for C₆H₂N₂S₂I₂: C, 17.16; H, 0.48; N, 6.67; found C, 17.09; H, 0.30; N, 6.55

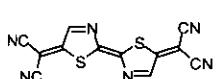
[5,5'-bis(dicyanomethane)]-2,2'-bithiazole (26)



水素化ナトリウム(NaH, 60%, 357mg, 8.93mmol)のテトラヒドロフラン(THF, 60ml)懸濁液にマロノニトリル (117mg, 1.77mmol)のTHF溶液(20ml)を滴下した。発泡終了後15分間攪拌し、固体状態のジブロモ体**24**(247mg, 0.657mmol)とtetrakis(triphenylphosphine)palladium-(0) ([P(C₆H₅)₃]₄Pd, 72mg, 6.23x10⁻⁵mol)を加え、攪拌しながら24時間加熱環流した。室温まで放冷後、上澄みのTHF溶液をデカンテーションで除く。固体物を塩化ナトリウム水溶液(200ml)に注ぎ、ジクロロメタン(100ml, then 50ml)で洗浄。塩酸(10%, 25ml)を加え酸性にしたのち、ジヒドロ体をジクロロメタン(1回目: 100ml, さらに 50ml で2回)で抽出した。溶媒を留去し、粗生成物を昇華精製(0.05torr, 200-350°C)その後さらにもう一度昇華精製(0.05torr, 200-250°C)した。化合物**26**が淡紫固体(124mg, 27%)として得られた。

mp 281°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.07 (s, 2H), 5.41(s, 2H); MS (EI) m/z (relative intensity) 296(M⁺, 100), 269(16.6), 193(29.2), 122(78.8); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 555nm(log ε 2.65), 322(4.22); IR (KBr) ν 3093cm⁻¹, 2890, 2182, 1504, 1408, 1308, 1272, 1157, 1136, 1019, 922, 878, 765, 609, 504, 464; anal. calcd. for C₁₂H₄N₆S₂: C, 48.64; H, 1.36; N, 28.36; found C, 48.77; H, 0.81; N, 28.16; HRMS calcd. for C₁₂H₄N₆S₂: 295.99389; found 295.99274(dev. -3.88ppm)

[2H,2'H,5H,5'H-(E)-Δ^{2,2}-bithiazole]-Δ^{5,1''},Δ^{5,1'''}-bis(dicyanomethane) (27)



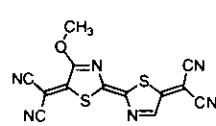
ジヒドロ体**26** (37mg, 0.125mmol)のジクロロメタン(50ml)溶液にp-benzoquinone (56mg, 0.52mmol)を加え室温中1.5時間攪拌した。溶媒を減圧にて留去し、粗生

成物を減圧下(0.05 torr)で加熱(150°C)することにより未反応の

-benzoquinoneを昇華、除去する。さらに200-250°Cで昇華させることにより、目的化合物**27**が黒色固体(28mg, 76%)として得られた。

mp >500°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 8.72 (s, 2H); MS (EI) m/z (relative intensity) 294(M⁺, 100), 121(91.0), 94(38.3), 70(35.2); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 660nm(log ε 3.48), 553(4.85), 513(4.47), 381(3.21), 309(3.81), 260(3.90); IR (KBr) ν 3075cm⁻¹, 2221, 2196, 1505, 1328, 1152, 1118, 900, 733, 654, 627, 592; anal. calcd. for C₁₂H₂N₆S₂: C, 48.97; H, 0.68; N, 28.55; found C, 49.06; H, 0.00; N, 28.40; HRMS calcd. for C₁₂H₂N₆S₂: 293.97824; found 293.97807 (dev. -0.58 ppm)

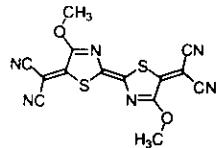
[2H,5H,-4-methoxythiazole)-(E)-Δ^{2,2}-(2'H,5'H-thiazole)]-Δ^{5,1'',Δ^{5,1'''}-bis(dicyanomethane) (**28**)}



27 (5.3mg, 0.018mmol)のジクロメタン(50ml)溶液にメタノール(1ml)と少量の塩酸(conc, 1滴)を加え室温中12時間攪拌した。減圧にて溶媒留去し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製した。ジクロロメタンから再結晶させることにより目的化合物**28**が濃青色板状結晶(1.6mg, 27%)として得られた。

mp 213°C(decomp); ¹H NMR (270 MHz, CD₂Cl₂) δ 4.41(s, 3H), 8.53 (s, 1H); MS (EI) m/z (relative intensity) 324(M⁺, 99.8), 188(100), 173(30.8), 123(23.7), 108(32.0), 94(18.4), 82(11.8); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 615nm(log ε 4.10, sh), 562(4.44), 527(4.57), 366(3.24), 260(3.78); IR (KBr) ν 2218cm⁻¹, 1643, 1591, 1538, 1519, 1503, 1442, 1415, 1344, 1313, 1159, 1052, 875, 737, 629; HRMS calcd. for C₁₃H₄N₆S₂O : 323.98880; found 323.98785 (dev. -2.95 ppm)

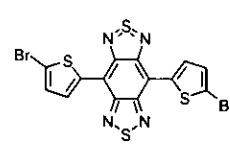
[2H,2'H,5H,5'H-(E)-Δ^{2,2}-bis(4-methoxythiazole)]-Δ^{5,1'',Δ^{5,1'''}-bis(dicyanomethane) (**29**)}



26 (50mg, 0.169mmol)のジクロロメタン(400ml)溶液に、塩酸(5% 10ml)、二酸鉛(PbO₂, 404mg, 1.69mmol)を加え室温中2時間攪拌した。減圧にて溶媒留去し、粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて精製し、ジクロロメタンより再結晶することにより化合物**29**が黒色針状結晶(2m, 3.3%)として得られた。

MS (EI) m/z (relative intensity) 354(M⁺, 100), 339(32.0), 324(35.3), 222(20.1), 203(45.0), 188(25.1), 123(31.1), 108(37.6), 96(21.1), 82(18.2), 67(70.4); HRMS calcd. for C₁₄H₆N₆S₂O₂ : 353.99937; found 353.99890 (dev. -1.32 ppm)

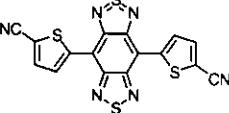
4,8-bis(5-bromo-thien-2-yl)-2λ⁴δ²-benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole (**31**)



煮沸した**30**^{19,20} (50mg, 0.14mmol)のクロロホルム(100ml)溶液に、NBS(57mg, 0.42mmol)のジクロロメタン(10ml)溶液を加え60°Cで30分間加熱し、のち室温まで自然放冷。析出した結晶をろ過により回収。**31**が青緑色針状結晶(71.5mg, 99%)として得られた。

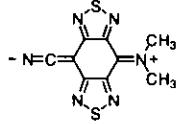
MS (EI) m/z (relative intensity) 516(M⁺, 100), 438(34.1), 436(31.8), 356(64.6); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 728nm(log ϵ 4.23), 349(4.75); IR (KBr) ν 1444cm⁻¹, 1421, 1304, 1116, 924, 814, 814, 795, 502; anal. calcd. for C₁₆H₄N₄S₄Br₂: C, 32.57; H, 0.78; N, 10.85; found C, 32.61; H, 1.07; N, 10.73

4,8-bis(5-cyano-thien-2-yl)-2λ⁴δ²-benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole (32)

 **31**(10mg, 1.94×10^{-5} mol)とCuCN(17.4mg, 1.94×10^{-5} mol)のDMF(6ml)懸濁液を攪拌しながら加熱還流(10時間)したのち溶媒留去。反応混合物を2回昇華精製(0.05torr, 250-300°C)し、得られた粗生成物をベンゾニトリルより再結晶することにより**32**が黒-濃青色柱状結晶(1.8mg, 23%)として得られた。

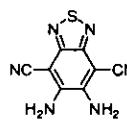
MS (EI) m/z (relative intensity) 408(M⁺, 100); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 672nm(log ϵ 4.30), 347(4.73); IR (KBr) ν 2212cm⁻¹, 1452, 1436, 1382, 1360, 1250, 1198, 1161, 923, 875, 816, 537; HRMS calcd. for C₁₆H₄N₆S₄: 407.93804; found 407.93674(dev. -3.18ppm)

4-cyano-8-dimethylamino-benzo[1,2-c:4,5-c']bis[1,2,5]thiadiazole (35)

 **34** (9.6mg, 0.027mmol)とCuCN (8.3mg, 0.093mmol)のDMF(4.5ml)懸濁液を加熱攪拌(100°C, 6時間)し、溶媒留去。水洗後、塩酸(conc. 0.5ml)を加え塩化メチレンで抽出し溶媒留去。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(塩化メチレン)にて展開させ青色部分を取り出す。ベンゾニトリルにて溶出させ、青色溶液を回収し、溶媒留去。塩化メチレンに溶解させ、ヘキサン槽内で蒸散させることにより**35**が濃青色針状結晶(1.4mg, 19%)として得られた。

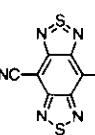
mp 267°C; ¹H NMR (270 MHz, CDCl₃) δ 4.19 (s, 6H); MS (EI) m/z (relative intensity) 262(M⁺, 100); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 660nm(log ϵ 3.75), 338(4.33), 295(4.31), 262(4.43); IR (KBr) ν 2200cm⁻¹, 1561, 1536, 1411, 1268, 916, 878, 530, 498;

5,6-diamino-4,7-dicyano-benzo[1,2-c][1,2,5]thiadiazole (36)

 **33**^{10,11,23}(50mg, 0.154mmol)とCuCN (33mg, 0.37mmol)のDMF(5ml)懸濁液を加熱還流(14時間)後、溶媒留去。水5mlを加え、エチレンジアミンを少量加え(1滴)酢酸エチルで抽出し溶媒留去。カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)で不純物を溶出させ、青色蛍光部分を取り出しメタノールで溶出させる。酢酸エチルにて再結晶。**36**の褐色板状結晶(2mg, 6%)を得た。

mp >300°C(decomp 270°C) MS (EI) m/z (relative intensity) 216(M⁺, 100); UV-vis (CH₂Cl₂) λ_{max} 367nm(log ϵ 4.05), 356(4.06); IR (KBr) ν 3446cm⁻¹, 3339, 3294, 3241, 2215, 1668, 1646, 1500, 1390, 872, 860, 828, 519

4,8-dicyano-2λ⁴δ²-benzo[1,2-*c*:4,5-*c'*]bis[1,2,5]thiadiazole (37)

 **36**(5mg, 0.023mmol) のピリジン(1ml)溶液に塩化チオニル(SOCl₂, 約500mg)を加え室温中でかくはん(3日)し、エバボレーション。カラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン)にて展開し黄色部分を回収、酢酸エチルにて溶出しエバボレーション。黄色固体を微量回収(0.1mg以下)

MS (EI) m/z (relative intensity) 244(M⁺, 100);

CV測定

還元電位の測定は BAS 100Bシステムと自家製の電解セルを用いて行った。測定には乾燥させたジクロロメタン中 0.100 mol l⁻¹ の濃度の*n*-tetrabutylammonium perchlorate("Bu₄NClO₄)を支持電解質に用いて、カウンター電極に白金線、作用電極には白金ディスク電極(BAS MF-2013)、参照電極には飽和カロメル電極(SCE, Yanako MR-P2A)を用いた。走査速度は100 mV s⁻¹である。

分子軌道計算

分子軌道計算はSONY-Tektronix社のMOPAC6.1のMNDO-PM3^[16,17]を使用した。

X線結晶構造解析

X線回折の測定は Enraf-Nonius CAD4(Cu-Kα, 40kV, 32mA)、Rigaku AFC7R(Mo-Kα, 50kV, 100mA)、RAXIS-IV (Mo-Kα, 50kV, 100mA)、を用いて行った。

構造はSHELXS86を用いて解析し、フルマトリックス法による最小二乗法をもちいて最適化した。水素以外の原子は非等温性温度因子を用いて最適化し、水素原子は等温性温度因子を用いて最適化した。これらの計算は分子科学研究所・分子物質開発研究センター・バイ電子系開発研究部所属の Silicon Graphics INDY を用いてMolecular Structure 社製の解析ソフトウェアteXsanを用いて行った。結晶構造図の一部は描画ソフトウェアRasMol^[18]により作成した。

電気伝導度測定

粉末試料での測定は自家製の測定セルを用いてデジタルマルチメーター(Advantec-TR6846)により行った。

注釈

- 注1 目的物**32**の中に原料のジプロモ体、およびプロモシアノ体が混入することがり、その場合、いずれの化合物も難容性であることからクロマトグラフィーによる分離は不可能である。また、再結晶を行った場合でも、たがいに混晶を形成しあうために目的化合物の精製は困難となる。
- 注2 小野らにより合成された**DB-BBTA**は超原子価硫黄を含む化合物でありながら極めて安定である。ハロゲンがラジカルなど不安定化学種の保護基として用いられている例があることから、**DB-BBTA**のプロモ基にも保護基としての効果があるものと考えられる。このためプロモ基を持たない**37**ではこのような安定化を期待することはできず**DB-BBTA**と比較すると不安定な化合物であることが予想される。
- 注3 **35**のRIを測定したところ2200cm⁻¹にCN基の吸収が観測された。この値は化合物**32**の2212cm⁻¹や**33**の2215cm⁻¹に比べて小さいことから**35**のCN基は負電荷を帯びているものと考えられる。
- 注4 RasMol v2.6B2, R. Sayle, 1996. URL; <http://www.umass.edu/microbio/rasmol/>

4.5 参考文献

- 1) G. Vernin and J. Metzger, *Soc. Chim.*, 2504 (1963).
- 2) G.-e. Matsubayashi, H. Tanaka, T. Tanaka and K. Nakatsu, *Inorg. Chim. Acta*, **63**, 217 (1982).
- 3) G.-e. Matsubayashi, Y. Sakamoto, T. Tanaka and K. Nakatsu, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 947 (1985).
- 4) Y. Hama, Y. Nobuharu, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1683 (1988).
- 5) F. Ogura, Y. Hama, Y. Aso and T. Otsubo, *Synth. Met.*, **27**, B295 (1988).
- 6) F. Wudl, M. L. Kaplan, B. K. Teo and J. Marshall, *J. Org. Chem.*, **42**, 1666 (1977).
- 7) Y. Yamashita, K. Saito, T. Suzuki, C. Kabuto, T. Mukai and T. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 434 (1988).
- 8) K. Ono, S. Tanaka and Y. Yamashita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1977 (1994).
- 9) T. Uno, K. Takagi and M. Tomoeda, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 1909 (1980).
- 10) Y. Tsubata, T. Suzuki, Y. Yamashita, T. Mukai and T. Miyashi, *Heterocycles*, **33**, 337 (1992).
- 11) L. Friedman and H. Shechter, *J. Org. Chem.*, **26**, 2522 (1961).
- 12) K. Hermann and G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.*, 333 (1981).
- 13) P. Herdewijn, A. V. Aerschot and W. Pfleiderer, *Synthesis*, 961 (1989).
- 14) M. J. Robins and B. Uznanski, *Can. J. Chem.*, **59**, 2601 (1981).
- 15) K. Pilgram and R. D. Skiles, *J. Heterocyclic Chem.*, **11**, 777 (1974).
- 16) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 221 (1989).
- 17) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10**, 209 (1989).
- 18) M. Uno, K. Seto, M. Masuda, W. Ueda and S. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1553 (1985).
- 19) S. Gronowitz and B. Uppström, *Acta Chem. Scand.*, **B28**, 981 (1974).
- 20) K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo and F. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1539 (1989).
- 21) M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka and Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6791 (1995).
- 22) C. Kitamura, S. Tanaka and Y. Yamahsita, *Chem. Mater.*, **8**, 570 (1996).
- 23) K. Pilgram, M. Zupan and R. Skiles, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 629 (1970).

第5章　まとめ

本研究では有機電気伝導体の構成分子の開発を目的として、ヘテロ原子を導入したアクセプターの合成を行った。

有機電気伝導体の多くは、伝導経路が一次元的であるために低温では金属状態から絶縁体へと相転移を起こす。そこで、絶縁体への相転移を押さえ、低温まで金属状態を保つための研究が進められた。その一つが、構成分子にヘテロ原子を導入し、ヘテロ原子間接触により金属-絶縁体間の相転移を押さえ込もうとする研究である。この結果、ドナーを構成分子とする有機電気伝導体からは低温まで安定な金属が数多く合成され、さらには超伝導体が発見された。

一方、アクセプター成分の研究例はドナー分子に比較すると数が少なく、アクセプターを構成分子とする有機電気伝導体の可能性は充分には引き出されていない。そこで本研究ではドナー系有機電気伝導体の発展に貢献したヘテロ原子間接触をアクセプター系有機伝導体でも発現させることを目的に、分子骨格にさまざまなヘテロ環を導入したアクセプター分子の合成に取り組んだ。本論文ではこれらの合成、電気化学的性質、結晶構造に関する特徴を述べた。以下に、その結果と特徴をまとめるとする。

第2章

T-TCNQに電子吸引性のピラジン環を縮環させた**3**を合成した。**3a**の単一成分、中性状態での結晶構造解析を行ったところ、チオフェン環の硫黄原子とピラジン環の窒素原子間にヘテロ原子間接触が観測され、らせん状の分子配列を持つ特徴的な結晶構造をとることが明らかになった。このような特徴的な分子配列には、硫黄原子と窒素原子間での静電引力が関係しているものと考えられる。しかし、同時に得られた多形結晶ではヘテロ原子間接触が観測されず、分子配列も全く異なっていることからヘテロ原子間接触は結晶内の分子配列を決定づける要因の一つに過ぎないといえる。

TTFと**3a**との電荷移動錯体が得られた。1:2の組成比を持つ結晶では、2分子の**3a**に対して1つの**TTF**分子が橋掛け状に重なる交互積層構造をもつ。1つの**TTF**分子のサイズは2つの**3a**分子のサイズに較べて小さいために、結晶内には**3a**どうしの重なり部分が残っており、分離積層構造の特徴も合わせ持っている。IRの測定結果から判断すると、この電荷移錯体はドナーからアクセプターへの電荷移動がほとんど起こっていない中性錯体であった。中性錯体での分離積層構造を持つ結晶の例は少ないと、この結晶の分子配列をその一つと見ることができる。

3を合成する反応の際に**3**と同時に二量体**4**および三量体**5**が得られた。これまで、このような反応の報告例はなく、二量体および三量体の生成は本研究によりはじめて明らかにされた。生成機構は明らかではないが、このような多量化反応はヘテロ環を縮環したジプロモチオフェンを**TCNEO**によりジシアノメチレン化する反応の際には広く一般的に起こりうる反応であることが示唆された。

得られた二量体、三量体は電子受容性が小さく、電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作成といった有機電気伝導体の構成分子として用いられる可能性は少ない。しかし、第一還元電位と第二還元電位の電位差が小さくなることからキノイド環の二量化、三量化は分子内のクーロン反発を減少させるための有効な手段であることが明らかになった。

第3章

2章で得られた結果をもとにビス、および、トリスキノイド型アクセプターの合成を行った。これらはクーロン反発が減少した分子であるために、ジアニオンの生成が容易になるという利点を持つ。2章で得られたビス、および、トリスキノイド型アクセプターの還元電位は一様に低いものであり、電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩を作製することはできなかった。そこで、3章では強い電子受容性を持つビスキノイド型アクセプターの合成を目的とした。

単離困難な不安定化合物である**TCNDQ**にチアジアゾール環を縮環させた**22**を安定な化合物として単離することができた。**22**は強い電子受容性を持つためにさまざまな電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩を形成した。さらに、ラジカルアニオン塩からは2種類の単結晶が得られ、その結晶構造を明らかにすることことができた。これらはいずれもドナー対アクセプターの比率が1:1であるために伝導度の温度依存性は半導体的であったが、結晶内にはチアジアゾール環に由来するヘテロ原子間接触が観測された。

22の单一成分中性状態(ただし結晶溶媒を含む)での単結晶が $1 \sim 8 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ 程度の電気伝導度を示した。しかし、結晶構造解析によって明らかにされた**22**の結晶構造には電気伝導の原因を理由づけるような特徴的な分子配列は見られず、伝導性の由来は明らかにはなっていない。伝導機構については、今後さらなる検討を必要とする。

第4章

2、3章で行なったアクセプターの合成は、2つのジシアノメチレン基の間に挿入するヘテロ環の探索であったと言える。つまり、原子間接触を効果的に発現させるためにさまざまなヘテロ環の探索を行ってきたと解釈することも可能である。実際、ヘテロ環の組み合わせによって結晶中には様々な様式を持つ原子間接触が観測された。特徴的で興味深い分子配列を示したのは、ピラジン環、チアジアゾール環を縮環させたアクセプターであった。しかし、これらのアクセプターのヘテロ原子上ではHOMO、LUMOの軌道係数が小さいために、ヘテロ原子間に原子間接触が観測された場合でも電気伝導への寄与は少ないのである。第4章では、ヘテロ原子上にHOMOとLUMOの軌道係数を集中させることを目的としてチアゾール環の利用や、ハイパーバレント型チアジアゾール環の利用を検討した。

キノイド環内に硫黄と窒素を導入したアクセプター**27**では、HOMOの軌道係数が硫黄原子上に現れLUMOの軌道係数が窒素原子上に現れる。この硫黄-窒素間でのヘテロ原子間接触が発現すれば軌道

の重なりが生じ、電子移動の可能性がでてくるであろう。**27**は、キノイド環内に窒素原子を置換した**TCNQ**誘導体としては初めて安定に単離された化合物である。**27**は導入した窒素原子の電気陰性度の高さを反映して非常に強い電子受容性を示した。また、 π 電子系が拡張したビスキノイド構造を持つために分子内のクーロン反発が小さく、第一還元電位とともに第二還元電位も高い値を示した。**27**の硫黄、窒素原子は分子の内側に隠れた2および2'位に位置しており、单一成分の結晶中では原子間接触には関与していないかった。また、電荷移動錯体を作成したが単結晶は得られず、この窒素原子が電荷移動錯体中で原子間接触に関与しているかという点については明らかではない。

ハイパーバレント型チアジアゾール環を利用したアクセプターとして**32**、**37**の合成を試みた。**32**は、安定な化合物であるものの、電子受容性が低く電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩の作成は困難であった。しかし、单一成分の**32**は結晶化しやすく、容易に単結晶を与える。**32**にはベンゾビスチアゾール環とチオフェン環の間のコンフォメーション変化に自由度があり柔軟な分子である、さらに電子吸引性の置換基にはサイズの小さなシアノ基を用いているために嵩高さが小さく結晶成長が容易になる。同程度の分子サイズを持つトリスキノイド型化合物**17**と比較しても非常に結晶化し易い。有機電気伝導体の研究では単結晶試料の作成が必須条件であり、結晶化の起こりやすい構成分子を開発することは重要である。单一成分での結晶構造解析を行った結果、**32**の隣接分子間には多数のヘテロ原子間接触が観測された。**32**はヘテロ原子が分子の周縁部に位置しているためにヘテロ原子間接触が現れやすい。

32と同様にハイパーバレント型チアジアゾール環を持ち、しかも、より強い電子受容性が期待できる**37**の合成を試みた。この分子は、これまでにいくつかの合成が試みられてきたが、成功していなかった。合成は、はじめにベンゾビスチアジアゾールのジプロモ体に対するシアノ基導入反応を行ったが、反応性が低くシアノ基が一つ置換した生成物**35**のみを単離した。次に反応経路を変更し、ジシアノ体を反応前駆体としてチアジアゾール環の生成反応を行ったところ、マススペクトルにて目的化合物の分子イオンピークを確認した。**37**は水分に対して不安定なために、取り扱いが困難である。しかし、熱的には安定な化合物であり充分単離可能な化合物であることを確認した。生成物**35**の結晶構造解析を行ったところ、結晶内にはチアジアゾール環上の硫黄-窒素原子間に原子間接触が観測された。**37**は、まだ単離されてはいないものの、分子構造の類似性から生成物**35**と同様の分子配列を持つことが期待される。すなわち、軌道係数が集中するヘテロ原子間での原子間接触が発現する可能性が高い。

このようなアクセプターを用いて電荷移動錯体、ラジカルアニオン塩が作成可能であれば、ヘテロ原子間接触により多方向に伝導経路を持つアクセプター型有機伝導体が実現するであろう。

発表論文

1. New electron acceptors containing thieno[3,4-*b*]pyrazine units
Kazuharu Suzuki, Masaaki Tomura and Yoshiro Yamashita
Journal of Materials Chemistry, **8**(5), 1117 (1998).
2. TCNQ analogues composed of heterocyclic rings
K. Suzuki, M. Tomura and Y. Yamashita
Synthetic Metals, **102**, 1480 (1999).
3. First Stable Tetracyanodiphenoquinodimethane with a Completely Planar Geometry: Preparation, X-ray Structure, and Highly Conductive Complexes of Bis[1,2,5]thiadiazolo-TCNDQ
Takanori Fukushima, Nobuharu Okazeri, Tsutomu Miyashi, Kazuharu Suzuki, Yoshiro Yamashita and Takanori Suzuki
Tetrahedron Letters, **40**, 1175 (1999).
4. Synthesis and Characterization of Novel Strong Electron Acceptors: Bithiazole Analogues of Tetracyano-diphenoquinodimethane (TCNDQ)
Kazuharu Suzuki, Masaaki Tomura, Shoji Tanaka and Yoshiro Yamashita
Tetrahedron Letters, **41**, 8359 (2000).

謝辞

本研究は筆者が総合研究大学院大学在籍中に分子科学研究所において山下敬郎先生のご指導のもとに行ったものです。長きにわたり御指導、御鞭撻をいただきました山下敬郎教授(現：東京工業大学)に心から感謝申し上げます。また、本研究を行うに当たり適切な御助言をしていただいた分子科学研究所の田中彰治博士、戸村正章博士に心から感謝申し上げます。

総研大在学中、先輩として数々の有意義な御指導をしていただいた信州大学の太田哲博士ならびに姫路工業大学の北村千寿博士に感謝申し上げます。

元素分析、高分解能MSスペクトルを測定していただきました野村幸代氏(現：コロンビア大学)に感謝いたします。また、さまざまな事務手続きを行って下さった分子科学研究所秘書課の太田真由美さん、鈴木博子さん、谷澤三佐子さんに感謝申し上げます。

2章での試料合成で御協力いただきました宇都宮大学の刈込道徳博士に感謝いたします。また、伝導度測定を行っていただいた今枝健一助教授(現：豊橋科学技術大学)に感謝申し上げます。

3章における研究では東北大学の宮仕勉教授、福島孝典博士、北海道大学の鈴木孝紀博士にお世話になりました。ここに改めて感謝申し上げます。

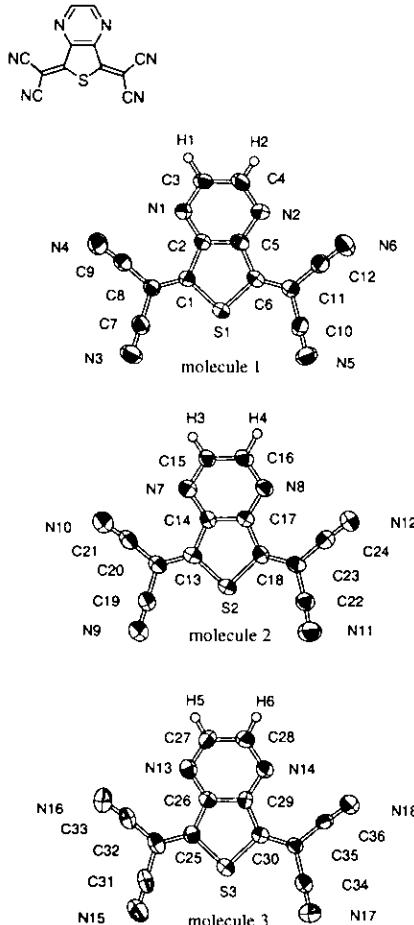
筆者が筑波大学大学院修士過程在学中にお世話になりました池田龍一教授、石丸臣一博士、山室憲子博士ならびに無機物理化学研究室の皆様に感謝申し上げます。また、筑波大学在学中、卒業研究を御指導していただいた安藤亘教授(筑波大学名誉教授)、赤坂健教授(現：新潟大学)、加部義夫博士ならびに反応有機化学研究室の皆様方に感謝申し上げます。

本論文の執筆にあたり御協力いただいた分子科学研究所の渡辺芳人教授、小江誠司博士ならびに渡辺グループの皆様方に感謝いたします。

最後に、長い間ご支援をいただいた鈴木庄重氏、鈴木廣子氏、菊池野里子氏、鈴木太郎氏、鈴木喜美枝氏に心から感謝申し上げます。

付録

結晶構造解析の詳細



Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.2936(1)	0.6948(1)	0.0877(1)	3.93(4)
S(2)	0.9700(1)	0.6944(1)	-0.23250(9)	4.16(4)
S(3)	0.6358(1)	0.9540(1)	-0.24459(10)	3.93(4)
N(1)	0.5249(4)	0.5211(3)	0.0919(3)	3.2(1)
N(2)	0.3231(5)	0.4364(4)	0.0740(3)	3.9(1)
N(3)	0.4700(5)	0.8899(4)	0.1197(4)	5.6(2)
N(4)	0.7057(5)	0.6871(4)	0.1108(3)	5.0(2)
N(5)	0.0093(5)	0.6982(4)	0.0831(3)	5.2(2)
N(6)	0.0566(5)	0.4133(4)	0.0692(4)	5.5(2)
N(7)	1.2031(4)	0.6258(3)	-0.3527(3)	3.5(1)
N(8)	1.0036(4)	0.5733(3)	-0.4188(3)	3.6(1)
N(9)	1.1440(5)	0.7958(6)	-0.0874(4)	7.2(2)
N(10)	1.3806(6)	0.7145(5)	-0.2289(4)	6.0(2)
N(11)	0.6946(6)	0.6846(5)	-0.2327(4)	5.9(2)
N(12)	0.7384(5)	0.5322(5)	-0.4329(4)	5.5(2)
N(13)	0.8824(4)	0.8555(4)	-0.1325(3)	3.6(1)
N(14)	0.6917(4)	0.8122(4)	-0.0666(3)	3.5(1)
N(15)	0.7841(6)	1.0380(5)	-0.3942(4)	5.7(2)
N(16)	1.0443(6)	0.9300(5)	-0.2579(4)	5.6(2)
N(17)	0.3532(5)	0.9549(5)	-0.2431(4)	5.7(2)
N(18)	0.4240(5)	0.7978(5)	-0.0492(3)	5.4(2)
C(1)	0.4259(5)	0.6628(4)	0.0956(3)	3.0(1)
C(2)	0.4341(5)	0.5658(4)	0.0889(3)	2.9(1)
C(3)	0.5139(6)	0.4333(5)	0.0861(4)	3.6(2)
C(4)	0.4149(6)	0.3927(5)	0.0784(4)	4.1(2)
C(5)	0.3362(5)	0.5249(4)	0.0799(3)	3.3(2)
C(6)	0.2460(5)	0.5862(4)	0.0796(3)	3.3(2)
C(7)	0.4851(6)	0.8155(5)	0.1135(4)	4.0(2)
C(8)	0.5059(5)	0.7214(4)	0.1060(3)	3.3(2)
C(9)	0.6158(6)	0.6989(5)	0.1079(3)	3.4(2)
C(10)	0.0664(6)	0.6408(5)	0.0787(4)	3.8(2)
C(11)	0.1419(5)	0.5687(4)	0.0761(3)	3.3(2)
C(12)	0.0973(6)	0.4814(5)	0.0715(4)	3.9(2)
C(13)	1.1026(5)	0.6874(4)	-0.2529(3)	3.5(2)
C(14)	1.1102(5)	0.6401(4)	-0.3221(3)	2.9(1)
C(15)	1.1925(6)	0.5854(5)	-0.4171(4)	3.4(2)
C(16)	1.0952(6)	0.5612(4)	-0.4499(4)	3.7(2)
C(17)	1.0129(5)	0.6132(4)	-0.3543(3)	3.0(1)
C(18)	0.9249(5)	0.6367(4)	-0.3102(3)	3.1(1)
C(19)	1.1611(6)	0.7639(5)	-0.1417(4)	5.0(2)
C(20)	1.1820(6)	0.7220(5)	-0.2093(4)	4.0(2)
C(21)	1.2915(7)	0.7164(5)	-0.2235(4)	4.2(2)
C(22)	0.7470(6)	0.6537(5)	-0.2734(4)	4.0(2)
C(23)	0.8198(6)	0.6200(4)	-0.3234(4)	3.6(2)
C(24)	0.7769(6)	0.5698(5)	-0.3847(4)	4.2(2)
C(25)	0.7700(5)	0.9286(4)	-0.2280(3)	3.4(2)
C(26)	0.7867(5)	0.8806(4)	-0.1602(3)	3.1(2)
C(27)	0.8806(6)	0.8086(5)	-0.0726(4)	3.8(2)
C(28)	0.7863(6)	0.7855(5)	-0.0403(4)	4.1(2)
C(29)	0.6929(5)	0.8610(4)	-0.1273(3)	2.7(1)
C(30)	0.5997(5)	0.8962(4)	-0.1672(3)	2.9(1)
C(31)	0.8114(6)	0.9997(5)	-0.3426(4)	4.4(2)
C(32)	0.8434(6)	0.9523(4)	-0.2759(4)	3.8(2)
C(33)	0.9550(7)	0.9369(5)	-0.2638(4)	4.0(2)
C(34)	0.4156(6)	0.9260(5)	-0.2023(4)	3.8(2)
C(35)	0.4970(5)	0.8896(4)	-0.1530(3)	3.0(1)
C(36)	0.4599(5)	0.8395(5)	-0.0933(4)	3.4(2)
H(1)	0.584(4)	0.399(4)	0.090(3)	2.8(10)
H(2)	0.407(5)	0.333(5)	0.071(3)	4(1)
H(3)	1.257(5)	0.586(4)	-0.444(3)	3(1)
H(4)	1.094(5)	0.525(5)	-0.498(4)	5(1)
H(5)	0.944(5)	0.785(4)	-0.053(3)	4(1)
H(6)	0.794(5)	0.756(4)	0.003(3)	4(1)

Experimental Details

◆ Crystal Data

Formula	(C ₁₂ H ₂₂ N ₆ S) ₃
Formula Weight	786.75
Crystal Color	yellow, needle
Crystal Dimensions	0.40 × 0.06 × 0.04 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	primitive
Lattice Parameters	a = 12.636(2) Å b = 15.086(3) Å c = 18.350(5) Å β = 93.57(1)° V = 3491(1) Å ³
Space Group	P2 ₁ /c (#14)
Z value	4
D _{calc}	1.497 g/cm ³

◆ Intensity Measurement

Diffractionometer	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	CuKα (λ = 1.54178 Å)
Temperature	23°C
2θ _{max}	148.7°
No. of Reflections	Total: 7737 Unique: 7399 (R _{int} = 0.080)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(F _o - F _c) ²
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	2508 (I > 3σ(I))
No. of Variables	539
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	isotropic
R : R ^w	0.048 : 0.059
S ²	1.00

Intramolecular Distances

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.737(7)	N(15)	C(31)	1.143(9)
S(1)	C(6)	1.748(6)	N(16)	C(33)	1.131(9)
S(2)	C(13)	1.743(7)	N(17)	C(34)	1.139(8)

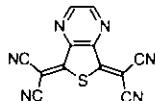
S(2)	C(18)	1.736(6)	N(18)	C(36)	1.141(8)	S(3)	C(25)	C(26)	110.4(5)
S(3)	C(25)	1.748(7)	C(1)	C(2)	1.473(8)	S(3)	C(25)	C(32)	121.4(6)
S(3)	C(30)	1.751(6)	C(1)	C(8)	1.348(9)	C(26)	C(25)	C(32)	128.2(7)
N(1)	C(2)	1.329(7)	C(2)	C(5)	1.383(8)	N(13)	C(26)	C(25)	123.3(6)
N(1)	C(3)	1.335(8)	C(3)	C(4)	1.39(1)	N(13)	C(26)	C(29)	123.3(6)
N(2)	C(4)	1.332(9)	C(5)	C(6)	1.467(9)	C(25)	C(26)	C(29)	113.4(6)
N(2)	C(5)	1.349(8)	C(6)	C(11)	1.339(8)	N(13)	C(27)	C(28)	123.2(7)
N(3)	C(7)	1.145(8)	C(7)	C(8)	1.451(9)	N(14)	C(28)	C(27)	122.7(7)
N(4)	C(9)	1.147(9)	C(8)	C(9)	1.43(1)	N(14)	C(29)	C(26)	122.1(6)
N(5)	C(10)	1.133(8)	C(10)	C(11)	1.45(1)	N(14)	C(29)	C(30)	124.9(6)
N(6)	C(12)	1.148(8)	C(11)	C(12)	1.43(1)	C(26)	C(29)	C(30)	112.9(6)
N(7)	C(14)	1.351(8)	C(13)	C(14)	1.465(8)	S(3)	C(30)	C(29)	110.4(5)
N(7)	C(15)	1.329(8)	C(13)	C(20)	1.348(9)	S(3)	C(30)	C(35)	119.9(5)
N(8)	C(16)	1.333(8)	C(14)	C(17)	1.391(8)	C(29)	C(30)	C(35)	129.7(6)
N(8)	C(17)	1.327(7)	C(15)	C(16)	1.385(9)	N(15)	C(31)	C(32)	178.2(8)
N(9)	C(19)	1.139(9)	C(17)	C(18)	1.459(8)	C(25)	C(32)	C(31)	120.5(7)
N(10)	C(21)	1.137(9)	C(18)	C(23)	1.359(9)	C(25)	C(32)	C(33)	124.0(7)
N(11)	C(22)	1.129(9)	C(19)	C(20)	1.43(1)	C(31)	C(32)	C(33)	115.5(6)
N(12)	C(24)	1.135(9)	C(20)	C(21)	1.43(1)	N(16)	C(33)	C(32)	174.7(8)
N(13)	C(26)	1.337(8)	C(22)	C(23)	1.43(1)	N(17)	C(34)	C(35)	177.8(7)
N(13)	C(27)	1.309(8)	C(23)	C(24)	1.44(1)	C(30)	C(35)	C(34)	120.8(6)
N(14)	C(28)	1.325(8)	C(25)	C(26)	1.443(8)				
N(14)	C(29)	1.335(7)	C(25)	C(32)	1.365(9)	N(1)	C(3)	H(1)	115(3)
C(26)	C(29)	1.394(8)				C(4)	C(3)	H(1)	123(3)
C(27)	C(28)	1.41(1)				N(2)	C(4)	H(2)	113(4)
C(29)	C(30)	1.448(8)				C(3)	C(4)	H(2)	122(4)
C(30)	C(35)	1.343(8)				N(7)	C(15)	H(3)	114(4)
C(31)	C(32)	1.45(1)				N(14)	C(28)	H(6)	121(4)
C(32)	C(33)	1.43(1)				C(16)	C(15)	H(3)	122(4)
C(34)	C(35)	1.44(1)				C(27)	C(28)	H(6)	116(4)
C(35)	C(36)	1.434(9)							
C(3)	H(1)	1.03(6)	C(16)	H(4)	1.03(7)				
C(4)	H(2)	0.91(7)	C(27)	H(5)	0.92(6)				
C(15)	H(3)	0.98(6)	C(28)	H(6)	0.91(6)				

the least significant figure are given in parentheses.

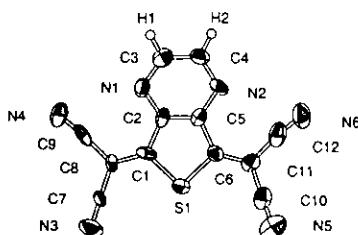
Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(6)	94.1(3)	C(7)	C(8)	C(9)	114.3(6)
C(13)	S(2)	C(18)	93.6(3)	N(4)	C(9)	C(8)	175.0(8)
C(25)	S(3)	C(30)	92.7(3)	N(5)	C(10)	C(11)	177.4(8)
C(2)	N(1)	C(3)	114.5(6)	C(6)	C(11)	C(10)	119.8(6)
C(4)	N(2)	C(5)	112.5(6)	C(6)	C(11)	C(12)	124.5(6)
C(14)	N(7)	C(15)	113.6(6)	C(10)	C(11)	C(12)	115.7(6)
C(16)	N(8)	C(17)	114.4(6)	N(6)	C(12)	C(11)	176.3(8)
C(26)	N(13)	C(27)	114.1(6)	S(2)	C(13)	C(14)	109.3(5)
C(28)	N(14)	C(29)	114.5(6)	S(2)	C(13)	C(20)	122.6(5)
S(1)	C(1)	C(2)	110.0(5)	C(14)	C(13)	C(20)	128.0(6)
S(1)	C(1)	C(8)	122.6(5)	N(7)	C(14)	C(13)	122.9(6)
C(2)	C(1)	C(8)	127.5(6)	N(7)	C(14)	C(17)	123.0(6)
N(1)	C(2)	C(1)	124.4(6)	C(13)	C(14)	C(17)	114.0(6)
N(1)	C(2)	C(5)	122.9(6)	N(7)	C(15)	C(16)	123.1(7)
C(1)	C(2)	C(5)	112.7(6)	N(8)	C(16)	C(15)	123.3(7)
N(1)	C(3)	C(4)	122.2(7)	N(8)	C(17)	C(14)	122.6(6)
N(2)	C(4)	C(3)	124.2(7)	N(8)	C(17)	C(18)	125.3(6)
N(2)	C(5)	C(2)	123.7(6)	C(14)	C(17)	C(18)	112.1(6)
N(2)	C(5)	C(6)	122.2(6)	S(2)	C(18)	C(17)	110.8(5)
C(2)	C(5)	C(6)	114.1(6)	S(2)	C(18)	C(23)	120.4(5)
S(1)	C(6)	C(5)	109.1(5)	C(17)	C(18)	C(23)	128.8(6)
S(1)	C(6)	C(11)	121.4(5)	N(9)	C(19)	C(20)	179(1)
C(5)	C(6)	C(11)	129.5(6)	C(13)	C(20)	C(19)	120.9(7)
N(3)	C(7)	C(8)	179.1(8)	C(13)	C(20)	C(21)	124.3(6)
C(1)	C(8)	C(7)	121.1(6)	C(19)	C(20)	C(21)	114.7(6)
C(1)	C(8)	C(9)	124.6(6)	N(10)	C(21)	C(20)	174.2(8)
N(11)	C(22)	C(23)	175.2(8)	C(30)	C(35)	C(36)	123.6(6)
C(18)	C(23)	C(22)	118.7(6)	C(34)	C(35)	C(36)	115.3(6)
C(18)	C(23)	C(24)	123.7(6)	N(18)	C(36)	C(35)	174.8(7)
C(22)	C(23)	C(24)	117.6(7)				
N(12)	C(24)	C(23)	176.7(8)				



C(6)	0.170(2)	0.8195(9)	0.155(2)	3.0(4)
C(7)	0.156(1)	0.5601(10)	0.499(2)	3.0(4)
C(8)	0.113(1)	0.6502(9)	0.535(2)	2.7(4)
C(9)	0.053(1)	0.663(1)	0.708(3)	3.6(4)
C(10)	0.280(2)	0.801(1)	-0.123(2)	4.3(5)
C(11)	0.208(1)	0.853(1)	-0.004(2)	3.5(4)
C(12)	0.178(2)	0.945(1)	-0.051(2)	4.8(5)
H(1)	-0.0516	0.9571	0.6663	4.7359
H(2)	-0.0359	1.0427	0.4165	4.8338



Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	C ₁₂ H ₂ N ₆ S
Formula Weight	262.25
Crystal Color	yellow, cube
Crystal Dimension	0.16 × 0.06 × 0.04 mm
Crystal System	orthorhombic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 10.517(5) Å b = 14.683(5) Å c = 7.628(5) Å V = 1177(1) Å ³
Space Group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (#19)
Z value	4
Densit	1.479 g/cm ³

◆ Intensity Measurement

Diffractionometer	Rigaku AFC7R
Radiation	MoKα (λ = 0.71069 Å)
Temperature	23°C
2θ _{max}	55.0°
No. of Reflections	1540

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(F _o - F _c) ²
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	405 (I > 3σ(I))
No. of Variables	173
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R ; R ^w	0.037 ; 0.041
S ^w	0.96

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.2006(4)	0.7060(2)	0.2181(5)	3.73(9)
N(1)	0.025(1)	0.8429(9)	0.585(2)	3.8(3)
N(2)	0.057(1)	0.9514(7)	0.275(2)	3.5(3)
N(3)	0.199(1)	0.491(1)	0.473(2)	5.7(4)
N(4)	0.006(2)	0.668(1)	0.845(2)	5.4(4)
N(5)	0.336(1)	0.7610(9)	-0.223(2)	6.1(5)
N(6)	0.161(1)	1.016(1)	-0.105(2)	6.1(5)
C(1)	0.126(1)	0.7204(9)	0.423(2)	3.1(4)
C(2)	0.080(1)	0.8127(10)	0.437(2)	2.9(4)
C(3)	-0.013(2)	0.929(1)	0.567(2)	4.0(5)
C(4)	-0.002(2)	0.9827(10)	0.417(2)	4.1(4)
C(5)	0.100(1)	0.8649(9)	0.294(2)	2.8(4)

Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

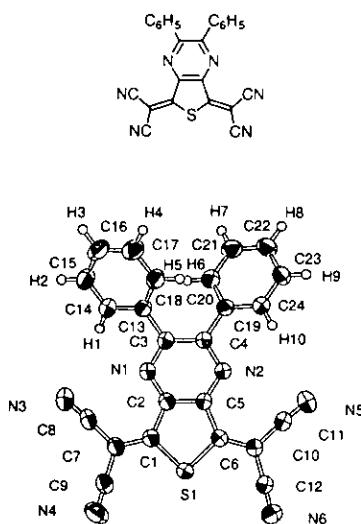
atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.76(2)	C(1)	C(2)	1.44(2)
S(1)	C(6)	1.76(1)	C(1)	C(8)	1.34(2)
N(1)	C(2)	1.35(2)	C(2)	C(5)	1.35(2)
N(1)	C(3)	1.34(2)	C(3)	C(4)	1.39(2)
N(2)	C(4)	1.33(2)	C(5)	C(6)	1.46(2)
N(2)	C(5)	1.35(2)	C(6)	C(11)	1.36(2)
N(3)	C(7)	1.13(2)	C(7)	C(8)	1.42(2)
N(4)	C(9)	1.16(2)	C(8)	C(9)	1.48(2)
N(5)	C(10)	1.13(2)	C(10)	C(11)	1.40(2)
N(6)	C(12)	1.13(2)	C(11)	C(12)	1.43(2)

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(6)	92.8(7)	S(1)	C(6)	C(5)	109(1)
C(2)	N(1)	C(3)	111(1)	S(1)	C(6)	C(11)	122(1)
C(4)	N(2)	C(5)	113(1)	C(5)	C(6)	C(11)	129(1)
S(1)	C(1)	C(2)	109(1)	N(3)	C(7)	C(8)	175(2)
S(1)	C(1)	C(8)	121(1)	C(1)	C(8)	C(7)	124(1)
C(2)	C(1)	C(8)	130(1)	C(1)	C(8)	C(9)	121(1)
N(1)	C(2)	C(1)	121(1)	C(7)	C(8)	C(9)	115(1)
N(1)	C(2)	C(5)	124(1)	N(4)	C(9)	C(8)	176(2)
C(1)	C(2)	C(5)	115(1)	N(5)	C(10)	C(11)	178(2)
N(1)	C(3)	C(4)	127(1)	C(6)	C(11)	C(10)	123(1)
N(2)	C(4)	C(3)	121(1)	C(6)	C(11)	C(12)	120(1)
N(2)	C(5)	C(2)	124(1)	C(10)	C(11)	C(12)	118(1)
N(2)	C(5)	C(6)	122(1)	N(6)	C(12)	C(11)	172(2)
C(2)	C(5)	C(6)	114(1)				

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.



◆ Crystal Data

Formula	C ₂₄ H ₁₀ N ₆ S
Formula Weight	414.44
Crystal Color	orange, plate
Crystal Dimension	0.25 × 0.20 × 0.10 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	primitive
Lattice Parameters	a = 7.087(3) Å b = 25.665(3) Å c = 11.098(2) Å β = 101.05(2)° V = 1981.2(8) Å ³

Space Group

Z value

Calc.

◆ Intensity Measurement

Diffractometer

Radiation

Temperature

2θ_{max}

No. of Reflections

total:5053
unique:4675 (R_{int} = 0.022)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Patterson Methods (DIRIDIP92 PATTY)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(Fo - Fc) ²
Least Square Weights	1b)
No. of Observation	2496 (I>3σ(I))
No. of Variables	321
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	isotropic
R ; R ^w	0.036 ; 0.032
S ²	0.73

N(5)	0.2801(5)	0.2132(1)	-0.2586(2)	7.9(1)
N(6)	0.2987(4)	0.0687(1)	-0.0536(2)	5.86(7)
C(1)	0.2438(4)	0.2176(1)	0.2714(2)	3.58(6)
C(2)	0.2518(4)	0.26244(9)	0.1928(2)	3.46(5)
C(3)	0.2703(4)	0.3487(1)	0.1499(2)	3.45(5)
C(4)	0.2350(3)	0.3360(1)	0.0207(2)	3.28(5)
C(5)	0.2457(4)	0.24988(9)	0.0714(2)	3.28(5)
C(6)	0.2487(4)	0.1937(1)	0.0496(2)	3.48(5)
C(7)	0.2381(4)	0.2176(1)	0.3927(2)	3.80(6)
C(8)	0.2415(4)	0.2645(1)	0.4625(2)	4.62(7)
C(9)	0.2269(4)	0.1697(1)	0.4574(2)	4.24(7)
C(10)	0.2598(4)	0.1684(1)	-0.0552(2)	3.72(6)
C(11)	0.2689(5)	0.1948(1)	-0.1677(3)	4.75(7)
C(12)	0.2777(4)	0.1128(1)	-0.0568(2)	4.24(6)
C(13)	0.3130(4)	0.4015(1)	0.2023(2)	3.67(6)
C(14)	0.2488(5)	0.4144(1)	0.3102(3)	4.50(7)
C(15)	0.2914(5)	0.4622(1)	0.3648(3)	5.20(8)
C(16)	0.3960(5)	0.4978(1)	0.3134(3)	5.41(8)
C(17)	0.4611(5)	0.4858(1)	0.2072(3)	5.11(8)
C(18)	0.4205(4)	0.4378(1)	0.1519(3)	4.28(7)
C(19)	0.1941(4)	0.3749(1)	-0.0799(2)	3.41(5)
C(20)	0.0929(4)	0.4204(1)	-0.0677(2)	4.06(6)
C(21)	0.0519(5)	0.4554(1)	-0.1642(3)	4.65(7)
C(22)	0.1111(5)	0.4454(1)	-0.2728(3)	4.80(7)
C(23)	0.2074(4)	0.4001(1)	-0.2870(2)	4.42(7)
C(24)	0.2485(4)	0.3647(1)	-0.1915(2)	3.86(6)
H(1)	0.172(4)	0.389(1)	0.344(2)	5.4(5)
H(2)	0.239(4)	0.470(1)	0.437(3)	5.6(5)
H(3)	0.425(4)	0.532(1)	0.351(3)	7.2(5)
H(4)	0.541(4)	0.510(1)	0.170(3)	6.3(5)
H(5)	0.472(4)	0.429(1)	0.080(2)	4.5(5)
H(6)	0.048(3)	0.427(1)	0.006(2)	4.1(5)
H(7)	-0.020(4)	0.485(1)	-0.154(2)	5.0(5)
H(8)	0.080(4)	0.470(1)	-0.341(2)	5.2(5)
H(9)	0.247(4)	0.393(1)	-0.363(3)	5.7(5)
H(10)	0.312(3)	0.333(1)	-0.203(2)	3.2(5)

Intramolecular Distances

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.750(3)	C(6)	C(10)	1.348(3)
S(1)	C(6)	1.754(2)	C(7)	C(8)	1.428(4)
N(1)	C(2)	1.333(3)	C(7)	C(9)	1.434(4)
N(1)	C(3)	1.337(3)	C(10)	C(11)	1.433(4)
N(2)	C(4)	1.344(3)	C(10)	C(12)	1.434(4)
N(2)	C(5)	1.334(3)	C(13)	C(14)	1.400(4)
N(3)	C(8)	1.139(4)	C(13)	C(18)	1.387(4)
N(4)	C(9)	1.132(3)	C(14)	C(15)	1.377(4)
N(5)	C(11)	1.131(3)	C(15)	C(16)	1.368(5)
N(6)	C(12)	1.139(3)	C(16)	C(17)	1.380(4)
C(1)	C(2)	1.453(3)	C(17)	C(18)	1.382(4)
C(1)	C(7)	1.354(3)	C(19)	C(20)	1.391(3)
C(2)	C(5)	1.378(3)	C(19)	C(24)	1.391(4)
C(3)	C(4)	1.445(3)	C(20)	C(21)	1.385(4)
C(3)	C(13)	1.482(3)	C(21)	C(22)	1.374(4)
C(4)	C(19)	1.484(3)	C(22)	C(23)	1.373(4)
C(5)	C(6)	1.462(3)	C(23)	C(24)	1.384(4)
C(14)	H(1)	0.98(3)	C(20)	H(6)	0.94(2)
C(15)	H(2)	0.97(3)	C(21)	H(7)	0.93(3)
C(16)	H(3)	0.97(3)	C(22)	H(8)	0.97(3)
C(17)	H(4)	0.98(3)	C(23)	H(9)	0.95(3)
C(18)	H(5)	0.97(3)	C(24)	H(10)	0.95(2)

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Positional parameters and B(eq)

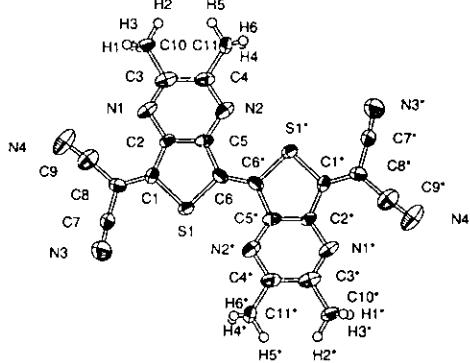
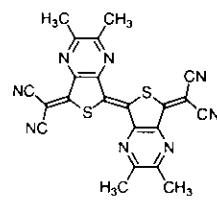
atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.2429(1)	0.16008(3)	0.18651(6)	4.07(1)
N(1)	0.2701(3)	0.31134(8)	0.2338(2)	3.74(5)
N(2)	0.2322(3)	0.28608(8)	-0.0162(2)	3.50(5)
N(3)	0.2451(5)	0.3005(1)	0.5228(2)	6.97(8)
N(4)	0.2179(4)	0.1313(1)	0.5059(3)	6.40(8)

Intramolecular Bond Angles

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(6)	93.1(1)	N(3)	C(8)	C(7)	176.9(3)
C(2)	N(1)	C(3)	116.8(2)	N(4)	C(9)	C(7)	178.4(3)

C(4)	N(2)	C(5)	116.6(2)	C(6)	C(10)	C(11)	123.0(2)
S(1)	C(1)	C(2)	110.0(2)	C(6)	C(10)	C(12)	120.7(2)
S(1)	C(1)	C(7)	122.6(2)	C(11)	C(10)	C(12)	116.2(2)
C(2)	C(1)	C(7)	127.5(2)	N(5)	C(11)	C(10)	176.3(3)
N(1)	C(2)	C(1)	123.6(2)	N(6)	C(12)	C(10)	176.8(3)
N(1)	C(2)	C(5)	122.5(2)	C(3)	C(13)	C(14)	118.5(2)
C(1)	C(2)	C(5)	113.9(2)	C(3)	C(13)	C(18)	122.9(2)
N(1)	C(3)	C(4)	120.4(2)	C(14)	C(13)	C(18)	118.6(2)
N(1)	C(3)	C(13)	114.2(2)	C(13)	C(14)	C(15)	120.5(3)
C(4)	C(3)	C(13)	125.4(2)	C(14)	C(15)	C(16)	120.1(3)
N(2)	C(4)	C(3)	120.5(2)	C(15)	C(16)	C(17)	120.2(3)
N(2)	C(4)	C(19)	115.0(2)	C(16)	C(17)	C(18)	120.2(3)
C(3)	C(4)	C(19)	124.5(2)	C(13)	C(18)	C(17)	120.3(3)
N(2)	C(5)	C(2)	122.2(2)	C(4)	C(19)	C(20)	121.5(2)
N(2)	C(5)	C(6)	124.6(2)	C(4)	C(19)	C(24)	119.7(2)
C(2)	C(5)	C(6)	113.1(2)	C(20)	C(19)	C(24)	118.7(2)
S(1)	C(6)	C(5)	109.8(2)	C(19)	C(20)	C(21)	120.3(3)
S(1)	C(6)	C(10)	121.7(2)	C(20)	C(21)	C(22)	120.2(3)
C(5)	C(6)	C(10)	128.5(2)	C(21)	C(22)	C(23)	120.0(3)
C(1)	C(7)	C(8)	122.6(2)	C(22)	C(23)	C(24)	120.3(3)
C(1)	C(7)	C(9)	120.7(2)	C(19)	C(24)	C(23)	120.3(3)
C(8)	C(7)	C(9)	116.6(2)	C(19)	C(24)	H(10)	120(1)
C(13)	C(14)	H(1)	118(2)	C(19)	C(20)	H(6)	120(2)
C(15)	C(14)	H(1)	122(2)	C(21)	C(20)	H(6)	120(2)
C(14)	C(15)	H(2)	117(2)	C(20)	C(21)	H(7)	118(2)
C(16)	C(15)	H(2)	122(2)	C(22)	C(21)	H(7)	122(2)
C(15)	C(16)	H(3)	121(2)	C(21)	C(22)	H(8)	120(2)
C(17)	C(16)	H(3)	119(2)	C(23)	C(22)	H(8)	120(2)
C(16)	C(17)	H(4)	122(2)	C(22)	C(23)	H(9)	120(2)
C(18)	C(17)	H(4)	117(2)	C(24)	C(23)	H(9)	120(2)
C(13)	C(18)	H(5)	121(2)	C(19)	C(24)	H(10)	120(1)
C(17)	C(18)	H(5)	119(2)	C(23)	C(24)	H(10)	120(1)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.



Experimental details

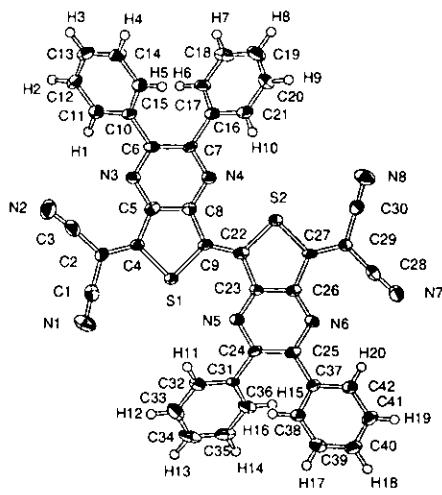
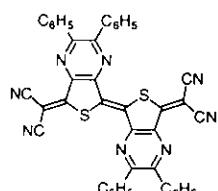
◆ Crystal Data	
Formula	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ S
Formula Weight	226.26
Crystal Color	red, plate
Crystal Dimensions	0.25 × 0.05 × 0.03 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	primitive
Lattice Parameters	a = 5.353(2) Å b = 10.878(2) Å c = 18.087(6) Å β = 95.14(2)° V = 1048.9(4) Å ³
Space Group	P2 ₁ /n (#14)
Z value	4
Dealc	1.433 g/cm ³
◆ Intensity Measurement	
Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	CuKα (λ = 1.54178 Å)
Temperature	23°C
2θ _{max}	148.3°
No. of Reflections	total: 2498 unique: 2254 (R _{int} = 0.102)
◆ Structure Solution and Refinement	
Structure Solution	Direct Methods (SHELXS86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(Fo - Fc) ²
Least Square Weights	la)
No. of Observation	605 (I > 3σ(I))
No. of Variables	146
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R : R ^w	0.066 ; 0.081

S³

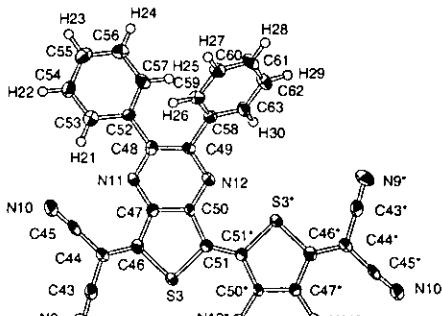
1.34

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.2178(6)	0.8412(4)	0.0474(2)	3.03(7)
N(1)	0.548(2)	0.870(1)	-0.1389(6)	4.0(3)
N(2)	0.163(2)	1.055(1)	-0.1298(5)	3.4(3)
N(3)	0.588(3)	0.589(1)	0.1188(8)	7.0(5)
N(4)	0.929(2)	0.635(1)	-0.0868(7)	6.6(4)
C(1)	0.431(2)	0.799(1)	-0.0171(7)	3.0(3)
C(2)	0.404(2)	0.879(1)	-0.0808(6)	2.5(3)
C(3)	0.498(3)	0.953(1)	-0.1920(7)	3.8(4)
C(4)	0.311(2)	1.048(1)	-0.1876(7)	3.6(3)
C(5)	0.222(2)	0.968(1)	-0.0762(6)	2.9(3)
C(6)	0.093(2)	0.962(1)	-0.0088(6)	2.9(3)
C(7)	0.594(3)	0.638(2)	0.0638(8)	3.9(4)
C(8)	0.593(3)	0.706(1)	-0.0020(7)	3.5(3)
C(9)	0.777(3)	0.668(2)	-0.0527(9)	4.7(4)
C(10)	0.655(2)	0.948(1)	-0.2563(7)	4.6(4)
C(11)	0.265(3)	1.145(2)	-0.2462(8)	6.0(4)
H(1)	0.6446	0.8656	-0.2789	4.3103
H(2)	0.6184	1.0049	-0.2963	4.3103
H(3)	0.8274	0.9588	-0.2379	4.3103
H(4)	0.3121	1.2326	-0.2243	7.1592
H(5)	0.3768	1.1435	-0.2868	7.1592
H(6)	0.1005	1.1591	-0.2689	7.1592



molecule I



Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.76(1)	C(1)	C(8)	1.34(2)
S(1)	C(6)	1.76(1)	C(2)	C(5)	1.38(2)
N(1)	C(2)	1.36(1)	C(3)	C(4)	1.45(2)
N(1)	C(3)	1.33(2)	C(3)	C(10)	1.50(2)
N(2)	C(4)	1.37(1)	C(4)	C(11)	1.50(2)
N(2)	C(5)	1.37(1)	C(5)	C(6)	1.45(1)
N(3)	C(7)	1.13(2)	C(6)	C(6*)	1.35(2)
N(4)	C(9)	1.12(2)	C(7)	C(8)	1.40(2)
C(1)	C(2)	1.44(2)	C(8)	C(9)	1.46(2)

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(6)	92.7(6)	N(2)	C(4)	C(11)	116(1)
C(2)	N(1)	C(3)	115(1)	C(3)	C(4)	C(11)	122(1)
C(4)	N(2)	C(5)	113(1)	N(2)	C(5)	C(2)	124(1)
S(1)	C(1)	C(2)	110.4(9)	N(2)	C(5)	C(6)	122(1)
S(1)	C(1)	C(8)	120(1)	C(2)	C(5)	C(6)	114(1)
C(2)	C(1)	C(8)	129(1)	S(1)	C(6)	C(5)	109.5(9)
N(1)	C(2)	C(1)	123(1)	S(1)	C(6)*	C(6)	125(1)
N(1)	C(2)	C(5)	123(1)	C(5)	C(6)	C(6)	126(1)
C(1)	C(2)	C(5)	113(1)	N(3)	C(7)	C(8)	175(2)
N(1)	C(3)	C(4)	123(1)	C(1)	C(8)	C(7)	122(1)
N(1)	C(3)	C(10)	116(1)	C(1)	C(8)	C(9)	123(1)
C(4)	C(3)	C(10)	121(1)	C(7)	C(8)	C(9)	115(1)
N(2)	C(4)	C(3)	122(1)	N(4)	C(9)	C(8)	175(2)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Experimental details

◆ Crystal Data	(C ₄₂ H ₂₀ N ₈ S ₂) _{1.5} (CHCl ₃) ₂
Formula	1289.96
Formula Weight	red, prism
Crystal Color	0.30 × 0.20 × 0.05 mm
Crystal Dimensions	triclinic
Crystal System	Primitive
Lattice Type	a = 15.062(4) Å
Lattice Parameters	b = 16.221(3) Å
	c = 14.815(2) Å

Space Group	P̄1 (#2)	$\alpha = 111.87(1)^\circ$	C(25)	0.8708(5)	0.9412(5)	0.7275(5)	2.2(2)		
Z value	2	$\beta = 107.27(2)^\circ$	C(26)	0.8872(5)	1.0623(5)	0.6824(5)	1.9(2)		
Calc.	1.460 g/cm ³	$\gamma = 104.06(2)^\circ$	C(27)	0.9377(5)	1.1548(5)	0.6882(5)	1.9(1)		
		$V = 2941(1)\text{\AA}^3$	C(28)	1.1076(5)	1.1986(5)	0.8223(6)	2.4(2)		
◆ Intensity Measurement			C(29)	1.0377(5)	1.2176(5)	0.7521(6)	2.3(2)		
Diffractometer	Rigaku RAXIS-4		C(30)	1.0768(5)	1.3046(6)	0.7447(6)	2.8(2)		
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71070\text{\AA}$)		C(31)	0.7139(5)	0.7785(5)	0.5921(6)	2.2(2)		
Temperature	-100°C		C(32)	0.6088(5)	0.7417(5)	0.5461(6)	2.9(2)		
No. of Reflections	total:8340		C(33)	0.5529(6)	0.6413(6)	0.4966(6)	3.6(2)		
◆ Structure Solution and Refinement			C(34)	0.6035(7)	0.5792(6)	0.4933(6)	3.7(2)		
Structure Solution	Direct Methods (SHELXS86)		C(35)	0.7083(7)	0.6157(6)	0.5377(6)	3.4(2)		
Refinement	Full-matrix least-squares		C(36)	0.7642(6)	0.7160(5)	0.5878(6)	2.7(2)		
Function minimized	$\Sigma \omega(F_{\text{obs}} - F_{\text{calcd}})^2$		C(37)	0.9135(5)	0.9095(5)	0.8070(5)	2.0(1)		
Least Square Weights	Ia)		C(38)	0.8521(5)	0.8535(5)	0.8349(6)	2.5(2)		
No. of Observation	5207 ($I > 3\sigma(I)$)		C(39)	0.8950(6)	0.8274(5)	0.9105(6)	2.7(2)		
No. of Variables	776		C(40)	0.9989(6)	0.8561(6)	0.9598(6)	3.0(2)		
All non-hydrogen atoms	anisotropic		C(41)	1.0628(5)	0.9135(5)	0.9329(6)	2.9(2)		
Hydrogen atoms	calcd., no refinement		C(42)	1.0200(5)	0.9410(5)	0.8593(6)	2.5(2)		
R : $R_w^{(2)}$	0.066 : 0.093		C(43)	0.9467(6)	1.2380(6)	0.3540(6)	2.8(2)		
S ⁽³⁾	1.36		C(44)	0.8715(5)	1.1441(5)	0.3146(5)	2.1(2)		
			C(45)	0.7783(6)	1.1123(5)	0.2223(6)	2.5(2)		
			C(46)	0.8913(5)	1.0881(5)	0.3599(5)	2.1(2)		
			C(47)	0.8218(5)	0.9925(5)	0.3293(5)	2.1(2)		
			C(48)	0.6727(5)	0.8572(5)	0.2325(5)	1.9(2)		
			C(49)	0.7230(5)	0.8084(5)	0.2775(5)	1.7(1)		
			C(50)	0.8646(5)	0.9495(5)	0.3852(5)	1.8(1)		
			C(51)	0.9687(5)	1.0109(5)	0.4673(5)	1.8(1)		
			C(52)	0.5627(5)	0.8165(5)	0.1582(5)	2.1(1)		
			C(53)	0.5297(5)	0.8625(5)	0.0969(5)	2.4(2)		
			C(54)	0.4286(5)	0.8296(6)	0.0301(6)	3.1(2)		
Positional parameters and B(eq)			C(55)	0.3570(5)	0.7509(6)	0.0228(6)	3.0(2)		
atom	x	y	z	B(eq)	C(56)	0.3871(5)	0.7046(5)	0.0803(6)	2.5(2)
C(1)	0.2005(2)	0.4195(2)	0.0533(2)	6.30(7)	C(57)	0.4898(5)	0.7382(5)	0.1484(6)	2.4(2)
C(2)	0.2686(2)	0.4495(2)	0.2709(2)	5.18(7)	C(58)	0.6827(5)	0.7012(5)	0.2369(5)	2.0(1)
C(3)	0.4091(2)	0.5407(2)	0.2064(2)	4.35(6)	C(59)	0.6479(5)	0.6397(5)	0.1268(5)	2.2(2)
C(4)	0.9275(2)	0.4476(2)	0.7914(2)	6.39(7)	C(60)	0.6203(5)	0.5414(5)	0.0889(5)	2.4(2)
C(5)	1.0323(2)	0.6339(2)	0.8150(3)	7.4(1)	C(61)	0.6254(5)	0.5023(5)	0.1574(6)	2.8(2)
C(6)	1.0919(3)	0.6024(3)	0.9955(3)	11.0(1)	C(62)	0.6620(5)	0.5630(5)	0.2657(6)	2.7(2)
S(1)	0.5580(1)	0.9202(1)	0.4250(1)	2.16(4)	C(63)	0.6915(5)	0.6626(5)	0.3058(5)	2.4(2)
S(2)	0.8528(1)	1.1753(1)	0.5975(1)	2.29(4)	C(64)	0.2824(6)	0.5028(6)	0.1879(7)	3.4(2)
S(3)	1.0091(1)	1.1223(1)	0.4635(1)	2.15(4)	C(65)	1.0454(8)	0.5476(8)	0.855(1)	6.4(3)
N(1)	0.3085(5)	0.7297(5)	0.3032(6)	4.1(2)	H(1)	0.3871	1.0589	0.0920	2.7
N(2)	0.2319(5)	0.9036(5)	0.1508(6)	4.1(2)	H(2)	0.2961	1.1199	-0.0078	3.0
N(3)	0.4763(4)	1.0678(4)	0.2794(4)	2.2(1)	H(3)	0.3288	1.2858	0.0703	3.1
N(4)	0.6845(4)	1.1633(4)	0.4231(4)	2.2(1)	H(4)	0.4551	1.3935	0.2461	3.1
N(5)	0.7305(4)	0.9214(4)	0.5777(4)	1.9(1)	H(5)	0.5483	1.3348	0.3489	2.8
N(6)	0.9286(4)	1.0286(4)	0.7463(4)	1.9(1)	H(6)	0.6564	1.2525	0.2129	2.4
N(7)	1.1684(5)	1.1849(5)	0.8779(5)	3.0(1)	H(7)	0.7706	1.3976	0.2392	3.3
N(8)	1.1056(5)	1.3741(5)	0.7391(6)	3.9(2)	H(8)	0.8956	1.5167	0.4120	3.9
N(9)	1.0097(5)	1.3132(5)	0.3875(6)	4.6(2)	H(9)	0.9064	1.4926	0.5585	3.6
N(10)	0.7079(5)	1.0888(5)	0.1458(6)	4.0(2)	H(10)	0.7917	1.3501	0.5383	3.1
N(11)	0.7247(4)	0.9488(4)	0.2562(4)	2.1(1)	H(11)	0.5723	0.7863	0.5505	3.1
N(12)	0.8160(4)	0.8570(4)	0.3601(4)	1.8(1)	H(12)	0.4803	0.6138	0.4654	4.3
C(1)	0.3343(5)	0.7961(6)	0.2913(6)	2.5(2)	H(13)	0.5657	0.5077	0.4528	4.2
C(2)	0.3712(5)	0.8805(5)	0.2785(6)	2.2(2)	H(14)	0.7449	0.5723	0.5360	3.5
C(3)	0.2961(6)	0.8955(5)	0.2068(6)	2.9(2)	H(15)	0.8393	0.7411	0.6166	2.8
C(4)	0.4728(5)	0.9420(5)	0.3360(5)	1.9(1)	H(16)	0.7769	0.8347	0.8021	2.5
C(5)	0.5221(5)	1.0307(5)	0.3373(5)	2.1(2)	H(17)	0.8506	0.7894	0.9298	2.7
C(6)	0.5344(5)	1.1515(5)	0.2916(6)	2.3(2)	H(18)	1.0285	0.8385	1.0146	2.9
C(7)	0.6418(5)	1.1984(5)	0.3621(5)	2.0(2)	H(19)	1.1351	0.9312	0.9640	3.5
C(8)	0.6240(5)	1.0790(5)	0.4106(5)	1.8(1)	H(20)	1.0635	0.9820	0.8434	2.3
C(9)	0.6582(5)	1.0308(5)	0.4688(6)	2.1(2)	H(21)	0.5809	0.9169	0.1031	2.4
C(10)	0.4793(5)	1.1909(5)	0.2284(5)	2.2(2)	H(22)	0.4057	0.8607	-0.0122	3.1
C(11)	0.4027(5)	1.1290(5)	0.1256(6)	2.6(2)	H(23)	0.2835	0.7269	-0.0217	3.0
C(12)	0.3475(5)	1.1638(6)	0.0670(6)	2.7(2)	H(24)	0.3377	0.6507	0.0754	2.5
C(13)	0.3690(6)	1.2620(6)	0.1119(6)	2.9(2)	H(25)	0.5113	0.7061	0.1908	2.2
C(14)	0.4431(6)	1.3242(6)	0.2138(6)	2.9(2)	H(26)	0.6420	0.6662	0.0770	2.0
C(15)	0.4985(5)	1.2900(5)	0.2740(6)	2.7(2)	H(27)	0.5956	0.4996	0.0122	2.3
C(16)	0.7121(5)	1.2880(5)	0.3727(6)	2.3(2)	H(28)	0.6062	0.4325	0.1285	2.7
C(17)	0.7081(5)	1.3022(5)	0.2866(6)	2.5(2)	H(29)	0.6652	0.5349	0.3132	2.8
C(18)	0.7757(6)	1.3876(6)	0.3010(7)	3.2(2)	H(30)	0.7154	0.7039	0.3813	2.6
C(19)	0.8481(6)	1.4582(6)	0.4049(8)	3.9(2)	H(31)	0.2658	0.5588	0.2085	3.4
C(20)	0.8538(6)	1.4437(6)	0.4904(6)	3.3(2)	H(32)	1.0954	0.5249	0.8354	6.5
C(21)	0.7868(6)	1.3593(6)	0.4774(6)	3.0(2)					
C(22)	0.7537(5)	1.0638(5)	0.5486(5)	2.2(2)					
C(23)	0.7866(5)	1.0124(5)	0.6044(5)	1.8(1)					
C(24)	0.7731(5)	0.8834(5)	0.6352(5)	2.0(2)					

Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

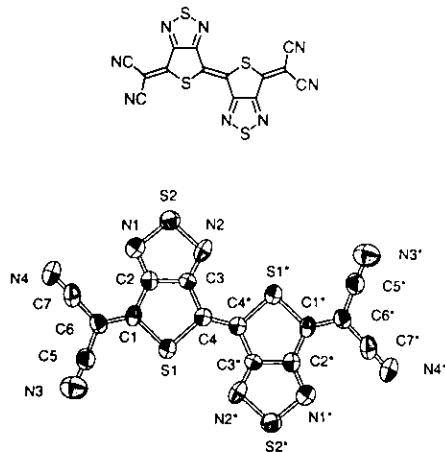
atom	atom	distance	atom	atom	distance	C(1)	C(2)	C(4)	119.6(6)	C(12)	C(13)	C(14)	120.3(7)
C(1)	C(64)	1.746(9)	N(11)	C(47)	1.341(8)	C(3)	C(2)	C(4)	124.3(6)	C(13)	C(14)	C(15)	120.6(7)
C(2)	C(64)	1.778(8)	N(11)	C(48)	1.352(9)	N(2)	C(3)	C(2)	175.6(8)	C(10)	C(15)	C(14)	119.8(7)
C(3)	C(64)	1.757(8)	N(12)	C(49)	1.345(7)	S(1)	C(4)	C(2)	121.1(5)	C(7)	C(16)	C(17)	123.0(6)
C(4)	C(65)	1.77(1)	N(12)	C(50)	1.346(8)	S(1)	C(4)	C(5)	111.3(5)	C(7)	C(16)	C(21)	117.3(6)
C(5)	C(65)	1.74(1)	C(1)	C(2)	1.45(1)	C(2)	C(4)	C(5)	127.5(6)	C(17)	C(16)	C(21)	119.6(6)
C(6)	C(65)	1.75(1)	C(2)	C(3)	1.44(1)	N(3)	C(5)	C(4)	125.3(6)	C(16)	C(17)	C(18)	120.7(7)
S(1)	C(4)	1.752(7)	C(2)	C(4)	1.383(9)	N(3)	C(5)	C(8)	121.9(6)	C(17)	C(18)	C(19)	119.2(7)
S(1)	C(9)	1.776(7)	C(4)	C(5)	1.44(1)	C(4)	C(5)	C(8)	112.7(6)	C(18)	C(19)	C(20)	120.4(7)
S(2)	C(22)	1.758(7)	C(5)	C(8)	1.393(9)	N(3)	C(6)	C(7)	121.3(6)	C(19)	C(20)	C(21)	121.1(7)
S(2)	C(27)	1.752(7)	C(6)	C(7)	1.447(9)	N(4)	C(7)	C(6)	120.9(6)	S(2)	C(22)	C(23)	110.4(5)
S(3)	C(46)	1.755(7)	C(6)	C(10)	1.49(1)	N(4)	C(7)	C(16)	115.4(6)	C(9)	C(22)	C(23)	125.1(6)
S(3)	C(51)	1.790(7)	C(7)	C(16)	1.499(9)	C(6)	C(7)	C(16)	123.7(6)	N(5)	C(23)	C(22)	124.0(6)
N(1)	C(1)	1.149(9)	C(8)	C(9)	1.434(9)	N(5)	C(23)	C(26)	122.1(6)	C(31)	C(36)	C(35)	120.0(7)
N(2)	C(3)	1.143(9)	C(9)	C(22)	1.377(9)	C(22)	C(23)	C(26)	113.6(6)	C(25)	C(37)	C(38)	122.1(6)
N(3)	C(5)	1.346(9)	C(10)	C(11)	1.383(9)	N(5)	C(24)	C(25)	120.9(6)	C(25)	C(37)	C(42)	118.8(6)
N(3)	C(6)	1.336(9)	C(10)	C(15)	1.41(1)	N(5)	C(24)	C(31)	113.9(6)	C(38)	C(37)	C(42)	119.1(6)
N(4)	C(7)	1.331(8)	C(11)	C(12)	1.39(1)	C(25)	C(24)	C(31)	125.1(6)	C(37)	C(38)	C(39)	120.2(6)
N(4)	C(8)	1.357(8)	C(12)	C(13)	1.38(1)	N(6)	C(25)	C(24)	120.6(6)	C(38)	C(39)	C(40)	120.9(7)
N(5)	C(23)	1.345(8)	C(13)	C(14)	1.36(1)	N(6)	C(25)	C(37)	116.0(6)	C(39)	C(40)	C(41)	119.8(7)
N(5)	C(24)	1.334(8)	C(14)	C(15)	1.40(1)	C(24)	C(25)	C(37)	123.4(6)	C(40)	C(41)	C(42)	119.1(7)
N(6)	C(25)	1.344(9)	C(16)	C(17)	1.365(9)	N(6)	C(26)	C(23)	121.9(6)	C(37)	C(42)	C(41)	120.9(7)
N(6)	C(26)	1.335(8)	C(16)	C(21)	1.416(9)	N(6)	C(26)	C(27)	125.3(6)	N(9)	C(43)	C(44)	178.0(8)
N(7)	C(28)	1.163(9)	C(17)	C(18)	1.40(1)	C(23)	C(26)	C(27)	112.7(6)	C(43)	C(44)	C(45)	116.4(6)
N(8)	C(30)	1.149(9)	C(18)	C(19)	1.40(1)	S(2)	C(27)	C(26)	110.3(5)	C(43)	C(44)	C(46)	120.2(7)
N(9)	C(43)	1.157(9)	C(19)	C(20)	1.35(1)	S(2)	C(27)	C(29)	123.0(5)	C(45)	C(44)	C(46)	123.3(6)
N(10)	C(45)	1.150(9)	C(20)	C(21)	1.39(1)	C(26)	C(27)	C(29)	126.7(6)	N(10)	C(45)	C(44)	175.6(7)
C(22)	C(23)	1.448(9)	C(48)	C(49)	1.425(9)	N(7)	C(28)	C(29)	176.3(7)	S(3)	C(46)	C(44)	123.1(5)
C(23)	C(26)	1.398(9)	C(48)	C(52)	1.496(9)	C(27)	C(29)	C(28)	122.8(6)	S(3)	C(46)	C(47)	110.9(5)
C(24)	C(25)	1.446(9)	C(49)	C(58)	1.499(9)	C(27)	C(29)	C(30)	119.6(6)	C(44)	C(46)	C(47)	126.0(6)
C(24)	C(31)	1.488(9)	C(50)	C(51)	1.462(8)	C(28)	C(29)	C(30)	117.5(6)	N(11)	C(47)	C(46)	124.7(6)
C(25)	C(37)	1.493(9)	C(51)	C(51*)	1.35(1)	N(8)	C(30)	C(29)	178.1(8)	N(11)	C(47)	C(50)	121.8(6)
C(26)	C(27)	1.467(9)	C(52)	C(53)	1.43(1)	C(24)	C(31)	C(32)	119.8(6)	C(46)	C(47)	C(50)	113.5(6)
C(27)	C(29)	1.376(9)	C(52)	C(57)	1.391(9)	C(24)	C(31)	C(36)	119.6(6)	N(11)	C(48)	C(49)	120.3(6)
C(28)	C(29)	1.43(1)	C(53)	C(54)	1.379(9)	C(32)	C(31)	C(36)	120.2(6)	N(11)	C(48)	C(52)	113.8(6)
C(29)	C(30)	1.45(1)	C(54)	C(55)	1.40(1)	C(31)	C(32)	C(33)	119.7(7)	C(49)	C(48)	C(52)	125.9(6)
C(31)	C(32)	1.387(9)	C(55)	C(56)	1.38(1)	C(32)	C(33)	C(34)	119.8(7)	N(12)	C(49)	C(48)	121.1(6)
C(31)	C(36)	1.40(1)	C(56)	C(57)	1.401(9)	C(33)	C(34)	C(35)	120.6(7)	N(12)	C(49)	C(58)	113.7(6)
C(32)	C(33)	1.41(1)	C(58)	C(59)	1.399(9)	C(34)	C(35)	C(36)	119.6(8)	C(48)	C(49)	C(58)	125.2(6)
C(33)	C(34)	1.40(1)	C(58)	C(63)	1.373(9)	N(12)	C(50)	C(47)	122.2(6)	C(4)	C(65)	C(16)	111.2(6)
C(34)	C(35)	1.38(1)	C(59)	C(60)	1.38(1)	N(12)	C(50)	C(51)	123.6(6)	C(5)	C(65)	C(16)	108.5(6)
C(35)	C(36)	1.40(1)	C(60)	C(61)	1.38(1)	C(47)	C(50)	C(51)	114.0(6)				
C(37)	C(38)	1.396(9)	C(61)	C(62)	1.37(1)	S(3)	C(51)	C(50)	109.1(5)				
C(37)	C(42)	1.415(9)	C(62)	C(63)	1.39(1)	S(3)	C(51)	C(51)	122.5(7)				
C(38)	C(39)	1.38(1)				C(50)	C(51)	C(51)	128.2(8)				
C(39)	C(40)	1.38(1)				C(48)	C(52)	C(53)	118.6(6)				
C(40)	C(41)	1.42(1)				C(48)	C(52)	C(57)	123.4(6)				
C(41)	C(42)	1.38(1)				C(53)	C(52)	C(57)	118.0(6)				
C(43)	C(44)	1.43(1)				C(52)	C(53)	C(54)	120.7(7)				
C(44)	C(45)	1.45(1)				C(53)	C(54)	C(55)	119.8(7)				
C(44)	C(46)	1.354(9)				C(54)	C(55)	C(56)	120.6(7)				
C(46)	C(47)	1.453(9)				C(55)	C(56)	C(57)	119.6(7)				
C(47)	C(50)	1.386(9)				C(52)	C(57)	C(56)	121.3(7)				
						C(49)	C(58)	C(59)	118.4(6)				
						C(49)	C(58)	C(63)	121.8(6)				
						C(59)	C(58)	C(63)	119.1(6)				
						C(58)	C(59)	C(60)	119.6(6)				
						C(59)	C(60)	C(61)	121.2(6)				
						C(60)	C(61)	C(62)	119.0(7)				
						C(61)	C(62)	C(63)	120.6(7)				
						C(58)	C(63)	C(62)	120.3(6)				

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle	Cl(1)	C(64)	C(12)	109.8(4)
C(4)	S(1)	C(9)	91.7(3)	N(4)	C(8)	C(5)	122.1(6)	Cl(1)	C(64)	C(13)	111.0(4)
C(22)	S(2)	C(27)	92.9(3)	N(4)	C(8)	C(9)	123.9(6)	Cl(2)	C(64)	C(13)	109.3(4)
C(46)	S(3)	C(51)	92.5(3)	C(5)	C(8)	C(9)	114.0(6)	Cl(4)	C(65)	C(15)	110.3(6)
C(5)	N(3)	C(6)	116.8(6)	S(1)	C(9)	C(8)	110.1(5)				
C(7)	N(4)	C(8)	116.7(6)	S(1)	C(9)	C(22)	123.5(5)				
C(23)	N(5)	C(24)	116.5(6)	C(8)	C(9)	C(22)	126.4(6)				
C(25)	N(6)	C(26)	116.7(6)	C(6)	C(10)	C(11)	120.2(6)				
C(47)	N(11)	C(48)	116.8(6)	C(6)	C(10)	C(15)	121.2(6)				
C(49)	N(12)	C(50)	116.2(6)	C(11)	C(10)	C(15)	118.5(7)				
N(1)	C(1)	C(2)	177.6(8)	C(10)	C(11)	C(12)	121.1(7)				
C(1)	C(2)	C(3)	116.1(6)	C(11)	C(12)	C(13)	119.7(7)				

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.



Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	C ₁₀ N ₄ S ₂
Formula Weight	204.22
Crystal Color	orange, plate
Crystal Dimension	0.50 × 0.20 × 0.02 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 6.2228(4) Å b = 8.1934(6) Å c = 15.698(4) Å V = 795.0(2) Å ³
Space Group	P2 ₁ /c (#14)
Z value	4
Calc	1.706 g/cm ³

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	CuK α ($\lambda = 1.54178\text{\AA}$)
Temperature	23°C
$2\theta_{\max}$	148.5°
No. of Reflections	Total: 1905 Unique: 1813 ($R_{\text{int}} = 0.032$)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	$\Sigma \omega(F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}})^2$
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	711 ($I > 3\sigma(I)$)
No. of Variables	118
All non-hydrogen atoms	anisotropic
$R : R_{\text{w}}$	0.061 : 0.058
S^2	2.43

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.5106(4)	0.0394(4)	0.1402(2)	4.33(7)
S(2)	-0.0642(5)	-0.2833(4)	0.0001(2)	4.72(8)
N(1)	-0.018(1)	-0.226(1)	0.1012(5)	4.2(2)
N(2)	0.144(1)	-0.190(1)	-0.0381(5)	4.3(2)
N(3)	0.493(2)	0.083(1)	0.3786(6)	7.2(4)
N(4)	-0.121(2)	-0.161(1)	0.2982(6)	6.4(3)
C(1)	0.286(2)	-0.055(1)	0.1765(6)	3.6(2)
C(2)	0.162(2)	-0.137(1)	0.1060(6)	3.4(3)
C(3)	0.248(1)	-0.119(1)	0.0266(6)	2.7(2)
C(4)	0.443(1)	-0.021(1)	0.0317(5)	3.1(2)

C(5)	0.381(2)	0.026(2)	0.3227(7)	4.9(3)
C(6)	0.242(2)	-0.048(1)	0.2580(6)	4.0(3)
C(7)	0.040(2)	-0.114(1)	0.2807(7)	5.0(3)
C(4*)	0.557(1)	0.021(1)	-0.0317(5)	3.1(2)
S(1*)	0.4894(4)	-0.0394(4)	-0.1402(2)	4.33(7)
C(3*)	0.752(1)	0.119(1)	-0.0266(6)	2.7(2)
C(1*)	0.714(2)	0.055(1)	-0.1765(6)	3.6(2)
N(2*)	0.856(1)	0.190(1)	0.0381(5)	4.3(2)
C(2*)	0.838(2)	0.137(1)	-0.1060(6)	3.4(3)
C(6*)	0.758(2)	0.048(1)	-0.2580(6)	4.0(3)
S(2*)	1.0642(5)	0.2833(4)	-0.0001(2)	4.72(8)
N(1*)	1.018(1)	0.226(1)	-0.1012(5)	4.2(2)
C(5*)	0.619(2)	-0.026(2)	-0.3227(7)	4.9(3)
C(7*)	0.960(2)	0.114(1)	-0.2807(7)	5.0(3)
N(3*)	0.507(2)	-0.083(1)	-0.3786(6)	7.2(4)
N(4*)	1.121(2)	0.161(1)	-0.2982(6)	6.4(3)

Intramolecular Distances

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.752(9)	C(1)	C(2)	1.44(1)
S(1)	C(4)	1.776(9)	C(1)	C(6)	1.34(1)
S(2)	N(1)	1.648(8)	C(2)	C(3)	1.42(1)
S(2)	N(2)	1.675(8)	C(3)	C(4)	1.45(1)
N(1)	C(2)	1.33(1)	C(4)	C(4*)	1.33(2)
N(2)	C(3)	1.28(1)	C(5)	C(6)	1.39(1)
N(3)	C(5)	1.15(1)	C(6)	C(7)	1.45(1)
N(4)	C(7)	1.14(1)			

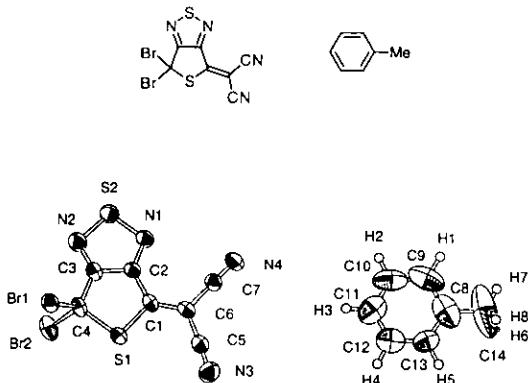
Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(4)	91.6(5)	N(2)	C(3)	C(4)	129.6(9)
N(1)	S(2)	N(2)	99.3(5)	C(2)	C(3)	C(4)	114.1(8)
S(2)	N(1)	C(2)	105.0(7)	S(1)	C(4)	C(3)	108.1(6)
S(2)	N(2)	C(3)	105.3(7)	S(1)	C(4)	C(4)	124(1)
S(1)	C(1)	C(2)	109.4(7)	C(3)	C(4)	C(4)	128(1)
S(1)	C(1)	C(6)	123.3(9)	N(3)	C(5)	C(6)	177(1)
C(2)	C(1)	C(6)	127(1)	C(1)	C(6)	C(5)	123(1)
N(1)	C(2)	C(1)	132.1(9)	C(1)	C(6)	C(7)	120(1)
N(1)	C(2)	C(3)	114.1(9)	C(5)	C(6)	C(7)	117.7(9)
C(1)	C(2)	C(3)	113.8(9)	N(4)	C(7)	C(6)	178(1)
N(2)	C(3)	C(2)	116.3(9)				

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

.



C(3)	0.5108(4)	0.2851(8)	0.3770(3)	3.4(1)
C(4)	0.6173(4)	0.2169(8)	0.4017(3)	3.5(1)
C(5)	0.5728(4)	0.1589(9)	0.1173(3)	3.7(1)
C(6)	0.5007(4)	0.2045(8)	0.1576(3)	3.2(1)
C(7)	0.4029(4)	0.2324(7)	0.1036(4)	3.4(1)
C(8)	0.529(1)	-0.297(1)	0.1779(8)	9.0(3)
C(9)	0.429(1)	-0.264(1)	0.1326(6)	9.0(3)
C(10)	0.3663(8)	-0.220(2)	0.1766(8)	8.7(3)
C(11)	0.3919(7)	-0.212(1)	0.2571(8)	8.3(3)
C(12)	0.4843(7)	-0.245(1)	0.3001(6)	7.0(2)
C(13)	0.5510(6)	-0.286(1)	0.2623(6)	5.9(2)
C(14)	0.599(2)	-0.346(2)	0.135(1)	17.6(7)
H(1)	0.4102	-0.2722	0.0706	10.4783
H(2)	0.3018	-0.1981	0.1416	10.3834
H(3)	0.3426	-0.1729	0.2834	9.9521
H(4)	0.5044	-0.2425	0.3620	8.1756
H(5)	0.6182	-0.3092	0.2959	7.0822
H(6)	0.6304	-0.4689	0.1516	19.2905
H(7)	0.5759	-0.3515	0.0751	19.2905
H(8)	0.6554	-0.2610	0.1474	19.2905

Experimental details

◆ Crystal Data

Formula $(C_7N_1S_2Br_2)(C_7H_8)$

Formula Weight 456.17

Crystal Color colorless, prism

Crystal Dimensions $0.85 \times 0.50 \times 0.50$ mm

Crystal System monoclinic

Lattice Type Primitive

Lattice Parameters $a = 14.449(2)\text{\AA}$

$b = 7.2261(6)\text{\AA}$

$c = 16.886(3)\text{\AA}$

$\beta = 107.17(1)^{\circ}$

$V = 1684.6(4)\text{\AA}^3$

Space Group P2/n (#13)

Z value 4

Calc. 1.799 g/cm³

◆ Intensity Measurement

Diffractometer Rigaku RAXIS-4

Radiation MoK α ($\lambda = 0.71070\text{\AA}$)

Crstal Mount Capillary

Temperature -50°C

$2\theta_{\max}$ 51.3°

No. of Reflections total: 3032

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution Direct Methods (SHELXS86)

Refinement Full-matrix least-squares

Function minimized $\Sigma w(|F_O| - |F_C|)^2$

Least Square Weights 1a)

No. of Observation 2252 ($I > 3\sigma(I)$)

No. of Variables 200

All non-hydrogen atoms anisotropic

Hydrogen atoms calcd., no refinement

R ; Rw^{2} 0.047 ; 0.067

S^3 1.14

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
Br(1)	0.69418(4)	0.45512(9)	0.45766(3)	3.83(2)
Br(2)	0.64911(5)	0.03291(10)	0.47562(4)	5.17(2)
S(1)	0.64458(9)	0.1970(2)	0.30426(9)	3.60(3)
S(2)	0.3457(1)	0.3460(3)	0.35891(10)	4.66(4)
N(1)	0.3675(3)	0.3007(7)	0.2715(3)	3.68(10)
N(2)	0.4549(3)	0.3266(8)	0.4232(3)	4.3(1)
N(3)	0.6325(4)	0.1267(9)	0.0888(3)	5.3(1)
N(4)	0.3277(3)	0.2572(7)	0.0605(3)	4.3(1)
C(1)	0.5252(3)	0.2243(7)	0.2416(3)	3.0(1)
C(2)	0.4630(4)	0.2708(7)	0.2909(3)	2.9(1)

Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

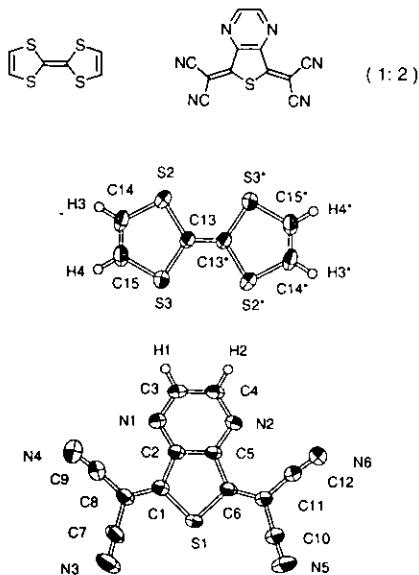
atom	atom	distance	atom	atom	distance
Br(1)	C(4)	1.942(5)	C(2)	C(3)	1.418(7)
Br(2)	C(4)	1.955(5)	C(3)	C(4)	1.497(7)
S(1)	C(1)	1.749(5)	C(5)	C(6)	1.442(8)
S(1)	C(4)	1.837(6)	C(6)	C(7)	1.452(7)
S(2)	N(1)	1.631(5)	C(8)	C(9)	1.45(2)
S(2)	N(2)	1.636(5)	C(8)	C(13)	1.37(1)
N(1)	C(2)	1.339(7)	C(8)	C(14)	1.45(2)
N(2)	C(3)	1.312(7)	C(9)	C(10)	1.37(2)
N(3)	C(5)	1.129(8)	C(10)	C(11)	1.30(2)
N(4)	C(7)	1.129(7)	C(11)	C(12)	1.34(1)
C(1)	C(2)	1.432(8)	C(12)	C(13)	1.34(1)
C(1)	C(6)	1.363(7)			

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(4)	94.9(2)	Br(2)	C(4)	S(1)	110.1(3)
N(1)	S(2)	N(2)	100.3(2)	Br(2)	C(4)	C(3)	110.6(4)
S(2)	N(1)	C(2)	105.7(4)	S(1)	C(4)	C(3)	105.2(4)
S(2)	N(2)	C(3)	105.5(4)	N(3)	C(5)	C(6)	176.8(6)
S(1)	C(1)	C(2)	110.5(4)	C(1)	C(6)	C(5)	120.9(4)
S(1)	C(1)	C(6)	121.6(4)	C(1)	C(6)	C(7)	123.0(5)
C(2)	C(1)	C(6)	127.9(4)	C(5)	C(6)	C(7)	116.1(5)
N(1)	C(2)	C(1)	132.3(5)	N(4)	C(7)	C(6)	178.3(6)
N(1)	C(2)	C(3)	113.2(5)	C(9)	C(8)	C(13)	115(1)
C(1)	C(2)	C(3)	114.5(4)	C(9)	C(8)	C(14)	121(1)
N(2)	C(3)	C(2)	115.4(5)	C(13)	C(8)	C(14)	124(1)
N(2)	C(3)	C(4)	129.8(5)	C(8)	C(9)	C(10)	118.2(9)
C(2)	C(3)	C(4)	114.9(5)	C(9)	C(10)	C(11)	123(1)
Br(1)	C(4)	Br(2)	108.0(2)	C(10)	C(11)	C(12)	119(1)
Br(1)	C(4)	S(1)	110.2(3)	C(11)	C(12)	C(13)	122(1)
Br(1)	C(4)	C(3)	112.7(4)	C(8)	C(13)	C(12)	122.4(9)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.



Experimental Details

◆ Crystal Data

Formula	$(\text{CaH}_2\text{S}_2)(\text{C}_{12}\text{H}_2\text{N}_6\text{S})$
Formula Weight	364.42
Crystal Color	green, plate
Crystal Dimensions	0.40 × 0.25 × 0.01 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 7.3720(6) Å b = 7.5992(5) Å c = 14.3903(7) Å α = 96.607(5) $^\circ$ β = 98.741(5) $^\circ$ γ = 99.304(6) $^\circ$ V = 778.22(10) Å ³
Space Group	P1 (#2)
Z value	2
D _{calc}	1.555 g/cm ³
F ₀₀₀	368

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	CuK α (λ = 1.54178 Å)
Temperature	23°C
$2\theta_{\max}$	148.5°
No. of Reflections	Total: 3307 Unique: 3174 ($R_{\text{int}} = 0.022$)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	$\Sigma w(F_0 - F_c)^2$
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	2313 ($I > 3\sigma(I)$)
No. of Variables	218
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd. no refinement
R ; R ^w	0.053 ; 0.070
S ²	1.37

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.1463(1)	0.3750(1)	0.11335(6)	3.77(2)
S(2)	0.4927(1)	0.3255(1)	0.36652(6)	3.72(2)
S(3)	0.6472(1)	0.7113(1)	0.43295(7)	3.84(2)
N(1)	0.2359(5)	0.8054(4)	0.3064(2)	3.76(7)
N(2)	0.0671(4)	0.4930(4)	0.3753(2)	3.11(6)

N(3)	0.3359(7)	0.5961(7)	-0.0658(3)	6.7(1)
N(4)	0.4616(8)	1.0472(6)	0.1648(4)	7.4(1)
N(5)	-0.0934(8)	-0.1027(6)	0.0907(3)	7.4(1)
N(6)	-0.1297(6)	0.0643(5)	0.3777(3)	5.05(9)
C(1)	0.2268(5)	0.6018(5)	0.1580(2)	3.25(7)
C(2)	0.1916(5)	0.6408(5)	0.2540(2)	3.03(7)
C(3)	0.1972(6)	0.8080(5)	0.3936(3)	3.87(8)
C(4)	0.1163(5)	0.6552(5)	0.4282(2)	3.45(7)
C(5)	0.1072(5)	0.4905(5)	0.2879(2)	2.79(6)
C(6)	0.0668(5)	0.3285(5)	0.2176(2)	3.01(7)
C(7)	0.3289(6)	0.6522(6)	0.0099(3)	4.33(9)
C(8)	0.3120(6)	0.7171(5)	0.1055(3)	3.75(8)
C(9)	0.3929(7)	0.9018(6)	0.1408(3)	4.9(1)
C(10)	-0.0613(7)	0.0155(6)	0.1499(3)	4.60(10)
C(11)	-0.0228(5)	0.1626(5)	0.2269(3)	3.54(7)
C(12)	-0.0811(6)	0.1159(5)	0.3124(3)	3.84(8)
C(13)	0.5295(5)	0.5081(5)	0.4580(2)	2.99(7)
C(14)	0.5917(6)	0.4527(6)	0.2877(3)	4.04(9)
C(15)	0.6577(6)	0.6248(6)	0.3175(3)	4.08(9)
H(1)	0.2273	0.9218	0.4351	4.3547
H(2)	0.0913	0.6667	0.4934	3.9460
H(3)	0.5993	0.3990	0.2245	4.5782
H(4)	0.7126	0.7030	0.2751	4.8193
C(13*)	0.4705(5)	0.4919(5)	0.5420(2)	2.99(7)
S(2*)	0.5073(1)	0.6715(1)	0.63348(6)	3.72(2)
S(3*)	0.3528(1)	0.2887(1)	0.56705(7)	3.84(2)
C(14*)	0.4083(6)	0.5473(6)	0.7123(3)	4.04(9)
C(15*)	0.3423(6)	0.3752(6)	0.6825(3)	4.08(9)
H(3*)	0.4007	0.6010	0.7755	4.5782
H(4*)	0.2874	0.2970	0.7249	4.8193

Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.742(4)	N(6)	C(12)	1.143(5)
S(1)	C(6)	1.744(4)	C(1)	C(2)	1.450(5)
S(2)	C(13)	1.755(3)	C(1)	C(8)	1.361(5)
S(2)	C(14)	1.740(4)	C(2)	C(5)	1.386(5)
S(3)	C(13)	1.749(4)	C(3)	C(4)	1.397(6)
S(3)	C(15)	1.733(4)	C(5)	C(6)	1.460(4)
N(1)	C(2)	1.348(4)	C(6)	C(11)	1.357(5)
N(1)	C(3)	1.326(5)	C(7)	C(8)	1.438(5)
N(2)	C(4)	1.336(4)	C(8)	C(9)	1.434(6)
N(2)	C(5)	1.333(4)	C(10)	C(11)	1.441(5)
N(3)	C(7)	1.135(6)	C(11)	C(12)	1.426(5)
N(4)	C(9)	1.129(6)	C(13)	C(13*)	1.358(6)
N(5)	C(10)	1.132(6)	C(14)	C(15)	1.316(6)

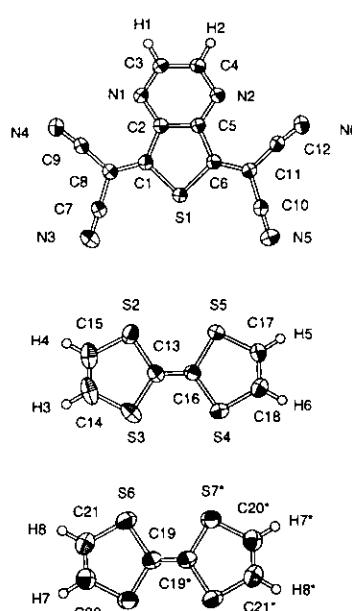
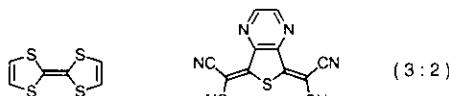
Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(6)	92.7(2)	S(1)	C(6)	C(11)	122.3(3)
C(13)	S(2)	C(14)	94.2(2)	C(5)	C(6)	C(11)	127.2(3)
C(13)	S(3)	C(15)	94.1(2)	N(3)	C(7)	C(8)	177.3(6)
C(2)	N(1)	C(3)	113.8(3)	C(1)	C(8)	C(7)	119.4(4)
C(4)	N(2)	C(5)	113.7(3)	C(1)	C(8)	C(9)	123.8(3)
S(1)	C(1)	C(2)	110.7(3)	C(7)	C(8)	C(9)	116.9(4)
S(1)	C(1)	C(8)	121.3(3)	N(4)	C(8)	C(8)	176.4(5)
C(2)	C(1)	C(8)	128.0(3)	N(5)	C(10)	C(11)	178.3(5)
N(1)	C(2)	C(1)	124.3(3)	C(6)	C(11)	C(10)	121.5(4)
N(1)	C(2)	C(5)	122.4(3)	C(6)	C(11)	C(12)	124.2(3)
C(1)	C(2)	C(5)	113.3(3)	C(10)	C(11)	C(12)	114.3(3)
N(1)	C(3)	C(4)	123.5(3)	N(6)	C(12)	C(11)	174.5(4)
N(2)	C(4)	C(3)	122.7(3)	S(2)	C(13)	S(3)	115.2(2)
N(2)	C(5)	C(2)	123.8(3)	S(2)	C(13)	C(13)	122.2(4)
N(2)	C(5)	C(6)	123.5(3)	S(3)	C(13)	C(13)	122.6(4)
C(2)	C(5)	C(6)	112.7(3)	S(2)	C(14)	C(15)	117.7(3)
S(1)	C(6)	C(5)	110.5(2)	S(3)	C(15)	C(14)	118.7(3)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

R ; R_w^{21} 0.056 ; 0.075
 S^{31} 1.66



Experimental Details

◆ Crystal Data

Formula	$(C_6H_5Si)_1.5(C_{12}H_2N_6S)$
Formula Weight	568.76
Crystal Color	green, needle
Crystal Dimensions	0.50 × 0.15 × 0.10 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 7.4174(3)\text{\AA}$ $b = 11.6811(5)\text{\AA}$ $c = 13.9003(8)\text{\AA}$ $\alpha = 95.824(4)^\circ$ $\beta = 93.879(4)^\circ$ $\gamma = 98.471(4)^\circ$ $V = 1180.90(10)\text{\AA}^3$
Space Group	$P\bar{1}$ (#2)
Z value	2
Calc.	1.599 g/cm ³
F ₀₀₀	576

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	$CuK\alpha (\lambda = 1.54178\text{\AA})$
Temperature	23°C
$2\theta_{max}$	148.5°
No. of Reflections	Total: 5208 Unique: 4816 ($R_{int} = 0.012$)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	$\Sigma w(F_o - F_c)^2$
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	4246 ($I > 3\sigma(I)$)
No. of Variables	308
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.33071(8)	0.52852(5)	0.39977(4)	2.98(1)
S(2)	0.03120(9)	0.28576(6)	0.58958(5)	4.08(1)
S(3)	-0.1001(1)	0.20109(6)	0.76963(7)	4.83(2)
S(4)	0.05129(10)	0.45995(6)	0.88598(5)	3.98(1)
S(5)	0.17508(9)	0.53843(5)	0.70218(4)	3.43(1)
S(6)	-0.5193(1)	-0.02535(7)	0.84024(5)	4.44(2)
S(7)	-0.79634(10)	-0.05971(7)	0.98120(5)	4.58(2)
N(1)	0.4385(3)	0.5328(2)	0.1268(1)	3.12(4)
N(2)	0.5764(3)	0.7502(2)	0.2377(1)	3.12(4)
N(3)	0.1241(4)	0.2170(2)	0.3685(2)	4.95(6)
N(4)	0.2475(4)	0.2532(2)	0.0760(2)	5.22(6)
N(5)	0.3905(4)	0.7420(2)	0.6195(2)	4.83(6)
N(6)	0.6475(4)	0.9603(2)	0.4214(2)	4.89(6)
C(1)	0.3317(3)	0.4677(2)	0.2799(2)	2.75(4)
C(2)	0.4195(3)	0.5538(2)	0.2217(2)	2.64(4)
C(3)	0.5293(4)	0.6224(2)	0.0890(2)	3.33(5)
C(4)	0.5977(4)	0.7292(2)	0.1435(2)	3.30(5)
C(5)	0.4852(3)	0.6601(2)	0.2752(2)	2.56(4)
C(6)	0.4437(3)	0.6642(2)	0.3766(2)	2.62(4)
C(7)	0.1812(4)	0.2785(2)	0.3160(2)	3.40(5)
C(8)	0.2590(3)	0.3546(2)	0.2494(2)	3.00(4)
C(9)	0.2569(4)	0.3026(2)	0.1519(2)	3.50(5)
C(10)	0.4297(3)	0.7491(2)	0.5423(2)	3.32(5)
C(11)	0.4816(3)	0.7576(2)	0.4457(2)	2.88(4)
C(12)	0.5743(4)	0.8686(2)	0.4278(2)	3.37(5)
C(13)	0.0049(3)	0.3175(2)	0.7135(2)	3.32(5)
C(14)	-0.1273(5)	0.1036(3)	0.6645(3)	5.77(8)
C(15)	-0.0682(5)	0.1418(3)	0.5835(3)	5.25(7)
C(16)	0.0680(3)	0.4245(2)	0.7615(2)	3.05(4)
C(17)	0.2202(4)	0.6369(2)	0.8067(2)	4.01(6)
C(18)	0.1632(4)	0.6016(2)	0.8887(2)	4.25(6)
C(19)	-0.5656(4)	-0.0180(2)	0.9631(2)	3.68(5)
C(20)	-0.8724(4)	-0.0601(3)	0.8603(2)	4.41(6)
C(21)	-0.7484(5)	-0.0451(3)	0.7968(2)	4.64(6)
H(1)	0.5471	0.6140	0.0221	3.4937
H(2)	0.6645	0.7903	0.1120	3.4746
H(3)	-0.1866	0.0220	0.6633	6.2281
H(4)	-0.0802	0.0898	0.5252	5.6956
H(5)	0.2870	0.7151	0.8050	4.2880
H(6)	0.1837	0.6532	0.9475	4.3922
H(7)	-1.0040	-0.0715	0.8389	4.7867
H(8)	-0.7841	-0.0422	0.7287	5.0120
C(19*)	-0.4344(4)	0.0180(2)	1.0369(2)	3.68(5)
S(6*)	-0.4807(1)	0.02535(7)	1.15976(5)	4.44(2)
S(7*)	-0.20366(10)	0.05971(7)	1.01880(5)	4.58(2)
C(21*)	-0.2516(5)	0.0451(3)	1.2032(2)	4.64(6)
C(20*)	-0.1276(4)	0.0601(3)	1.1397(2)	4.41(6)
H(8*)	-0.2159	0.0422	1.2713	5.0120
H(7*)	0.0040	0.0715	1.1611	4.7867

Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.744(2)	N(4)	C(9)	1.143(4)
S(1)	C(6)	1.752(2)	N(5)	C(10)	1.139(3)
S(2)	C(13)	1.755(3)	N(6)	C(12)	1.142(3)
S(2)	C(15)	1.725(3)	C(1)	C(2)	1.461(3)
S(3)	C(13)	1.746(3)	C(1)	C(8)	1.364(3)
S(3)	C(14)	1.740(4)	C(2)	C(5)	1.388(3)
S(4)	C(16)	1.755(2)	C(3)	C(4)	1.399(3)
S(4)	C(18)	1.734(3)	C(5)	C(6)	1.460(3)
S(5)	C(16)	1.755(2)	C(6)	C(11)	1.360(3)
S(5)	C(17)	1.739(3)	C(7)	C(8)	1.439(3)
S(6)	C(19)	1.761(3)	C(8)	C(9)	1.426(3)
S(6)	C(21)	1.738(3)	C(10)	C(11)	1.430(3)

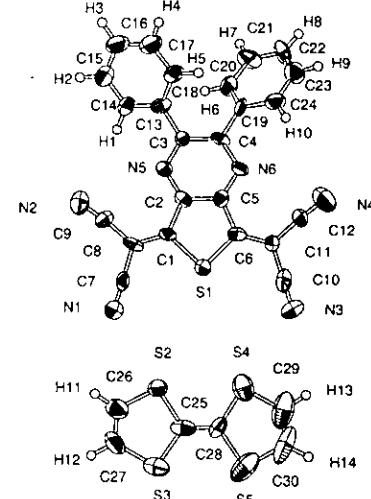
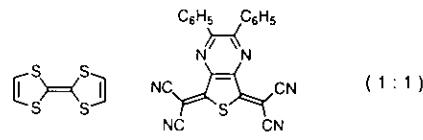
S(7)	C(19)	1.751(3)	C(11)	C(12)	1.430(3)
S(7)	C(20)	1.735(3)	C(13)	C(16)	1.358(4)
N(1)	C(2)	1.337(3)	C(14)	C(15)	1.331(6)
N(1)	C(3)	1.334(3)	C(17)	C(18)	1.327(4)
N(2)	C(4)	1.331(3)	C(19)	C(19*)	1.354(5)
N(2)	C(5)	1.334(3)	C(20)	C(21)	1.324(5)
N(3)	C(7)	1.134(4)			

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(6)	93.0(1)	C(1)	C(8)	C(7)	121.1(2)
C(13)	S(2)	C(15)	94.8(2)	C(1)	C(8)	C(9)	123.7(2)
C(13)	S(3)	C(14)	94.1(2)	C(7)	C(8)	C(9)	115.3(2)
C(16)	S(4)	C(18)	94.5(1)	N(4)	C(9)	C(8)	174.6(3)
C(16)	S(5)	C(17)	94.5(1)	N(5)	C(10)	C(11)	179.1(3)
C(19)	S(6)	C(21)	94.3(1)	C(6)	C(11)	C(10)	120.9(2)
C(19)	S(7)	C(20)	94.5(1)	C(6)	C(11)	C(12)	123.2(2)
C(2)	N(1)	C(3)	114.0(2)	C(10)	C(11)	C(12)	115.8(2)
C(4)	N(2)	C(5)	114.1(2)	N(6)	C(12)	C(11)	174.3(3)
S(1)	C(1)	C(2)	110.5(2)	S(2)	C(13)	S(3)	115.2(1)
S(1)	C(1)	C(8)	122.3(2)	S(2)	C(13)	C(16)	121.4(2)
C(2)	C(1)	C(8)	127.2(2)	S(3)	C(13)	C(16)	123.4(2)
N(1)	C(2)	C(1)	124.1(2)	S(3)	C(14)	C(15)	118.3(2)
N(1)	C(2)	C(5)	122.8(2)	S(2)	C(15)	C(14)	117.6(3)
C(1)	C(2)	C(5)	113.1(2)	S(4)	C(16)	S(5)	114.9(1)
N(1)	C(3)	C(4)	123.0(2)	S(4)	C(16)	C(13)	123.4(2)
N(2)	C(4)	C(3)	122.7(2)	S(5)	C(16)	C(13)	121.7(2)
N(2)	C(5)	C(2)	123.4(2)	S(5)	C(17)	C(18)	117.8(2)
N(2)	C(5)	C(6)	123.5(2)	S(4)	C(18)	C(17)	118.3(2)
C(2)	C(5)	C(6)	113.1(2)	S(6)	C(19)	S(7)	114.1(2)
S(1)	C(6)	C(5)	110.3(1)	S(6)	C(19)	C(19)	122.8(3)
S(1)	C(6)	C(11)	122.7(2)	S(7)	C(19)	C(19)	123.1(3)
C(5)	C(6)	C(11)	127.0(2)	S(7)	C(20)	C(21)	118.0(2)
N(3)	C(7)	C(8)	178.1(3)	S(6)	C(21)	C(20)	117.7(2)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.



Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	(C ₆ H ₅ Si)(C ₂₁ H ₁₀ NS)
Formula Weight	618.78
Crystal Color	green, plate
Crystal Dimension	0.68 × 0.14 × 0.02 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 7.280(4) Å b = 20.049(7) Å c = 20.230(4) Å V = 96.40(3) Å ³
Space Group	P2 ₁ /a (#14)
Z value	4
D _{calc}	1.401 g/cm ³

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Rigaku AFC7R
Radiation	Mo $\bar{\alpha}$ ($\lambda = 0.71069\text{ \AA}$)
Temperature	23°C
2 θ_{\max}	55.0°
No. of Reflections	Total: 6095 Unique: 5649 ($R_{\text{int}} = 0.099$)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	$\Sigma w(F_O - F_C)^2$
Least Square Weights	la)
No. of Observation	1176 ($I > 3\sigma(I)$)
No. of Variables	371
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R ; R ^w	0.054 : 0.059
S ^b	1.66

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.4357(6)	0.6869(2)	0.2536(2)	3.7(1)
S(2)	0.4169(6)	0.8709(2)	0.3420(2)	4.1(1)
S(3)	0.2745(7)	1.0066(2)	0.3565(3)	5.7(1)
S(4)	0.3652(7)	0.8829(3)	0.1838(3)	6.3(2)

S(5)	0.2377(8)	1.0225(3)	0.1932(3)	7.8(2)	C(1)	C(8)	1.34(2)	C(25)	C(28)	1.30(2)		
N(1)	0.591(2)	0.7509(8)	0.4219(7)	5.0(4)	C(2)	C(5)	1.43(2)	C(26)	C(27)	1.29(2)		
N(2)	0.363(2)	0.5688(8)	0.4775(7)	5.4(5)	C(3)	C(4)	1.44(2)	C(29)	C(30)	1.31(4)		
N(3)	0.494(2)	0.7622(8)	0.0909(8)	6.0(5)	C(3)	C(13)	1.46(2)					
N(4)	0.250(3)	0.5770(9)	0.0236(9)	8.3(6)								
N(5)	0.293(2)	0.5109(7)	0.3176(6)	3.0(3)								
N(6)	0.281(2)	0.5123(7)	0.1775(6)	3.4(3)								
C(1)	0.395(2)	0.6272(7)	0.3162(8)	2.7(4)								
C(2)	0.332(2)	0.5656(8)	0.2853(8)	2.7(4)								
C(3)	0.249(2)	0.4569(8)	0.2817(8)	2.6(4)								
C(4)	0.256(2)	0.4567(7)	0.2108(8)	2.8(4)								
C(5)	0.319(2)	0.5659(8)	0.2145(8)	3.0(5)								
C(6)	0.367(2)	0.6305(7)	0.1881(8)	2.7(4)								
C(7)	0.520(2)	0.7030(9)	0.4032(8)	3.4(5)								
C(8)	0.435(2)	0.6415(8)	0.3807(9)	3.6(5)	C(1)	S(1)	C(6)	92.7(8)	C(1)	C(8)	C(7)	122(2)
C(9)	0.395(2)	0.5974(8)	0.4328(9)	3.7(5)	C(25)	S(2)	C(26)	95(1)	C(1)	C(8)	C(9)	123(1)
C(10)	0.434(2)	0.713(1)	0.1046(9)	4.3(5)	C(25)	S(3)	C(27)	95.4(9)	C(7)	C(8)	C(9)	115(2)
C(11)	0.370(2)	0.6482(8)	0.1237(8)	3.3(5)	C(28)	S(4)	C(29)	93(1)	N(2)	C(9)	C(8)	173(2)
C(12)	0.301(3)	0.6067(9)	0.0696(10)	5.0(6)	C(28)	S(5)	C(30)	96(1)	N(3)	C(10)	C(11)	176(2)
C(13)	0.196(2)	0.3983(8)	0.3184(9)	3.4(4)	C(2)	N(5)	C(3)	117(1)	C(6)	C(11)	C(10)	122(1)
C(14)	0.276(2)	0.3894(8)	0.3824(8)	4.2(5)	C(4)	N(6)	C(5)	115(1)	C(6)	C(11)	C(12)	123(2)
C(15)	0.228(3)	0.337(1)	0.4210(9)	5.6(6)	S(1)	C(1)	C(2)	110(1)	C(10)	C(11)	C(12)	115(1)
C(16)	0.093(3)	0.2920(9)	0.395(1)	6.1(6)	S(1)	C(1)	C(8)	121(1)	N(4)	C(12)	C(11)	175(2)
C(17)	0.003(3)	0.3032(10)	0.333(1)	5.8(6)	C(2)	C(1)	C(8)	129(1)	C(3)	C(13)	C(14)	118(2)
C(18)	0.056(2)	0.3545(8)	0.2925(8)	4.3(5)	N(5)	C(2)	C(1)	125(2)	C(3)	C(13)	C(18)	122(2)
C(19)	0.254(2)	0.3947(8)	0.1710(8)	3.6(5)	N(5)	C(2)	C(5)	120(1)	C(14)	C(13)	C(18)	119(2)
C(20)	0.355(3)	0.3398(9)	0.1903(8)	4.8(5)	C(1)	C(2)	C(5)	114(2)	C(13)	C(14)	C(15)	122(2)
C(21)	0.367(3)	0.2854(9)	0.150(1)	5.8(6)	N(5)	C(3)	C(4)	121(1)	C(14)	C(15)	C(16)	120(2)
C(22)	0.271(3)	0.2844(10)	0.088(1)	6.1(7)	N(5)	C(3)	C(13)	116(1)	C(15)	C(16)	C(17)	119(2)
C(23)	0.164(3)	0.338(1)	0.0681(9)	5.4(6)	C(4)	C(3)	C(13)	123(2)	C(16)	C(17)	C(18)	122(2)
C(24)	0.161(2)	0.3952(8)	0.1064(9)	4.3(5)	N(6)	C(4)	C(3)	122(1)	C(13)	C(18)	C(17)	118(2)
C(25)	0.328(2)	0.9438(8)	0.301(1)	4.6(5)	N(6)	C(4)	C(19)	115(1)	C(4)	C(19)	C(20)	123(2)
C(26)	0.403(3)	0.9007(10)	0.4201(9)	5.8(6)	C(3)	C(4)	C(19)	123(1)	C(4)	C(19)	C(24)	118(2)
C(27)	0.340(3)	0.960(1)	0.4295(9)	6.1(6)	N(6)	C(5)	C(2)	123(1)	C(20)	C(19)	C(24)	118(2)
C(28)	0.312(2)	0.9488(9)	0.2364(9)	4.1(5)	N(6)	C(5)	C(6)	124(1)	C(19)	C(20)	C(21)	123(2)
C(29)	0.307(4)	0.929(2)	0.113(1)	9.6(10)	C(2)	C(5)	C(6)	112(2)	C(20)	C(21)	C(22)	120(2)
C(30)	0.241(4)	0.990(2)	0.116(1)	9.7(10)	S(1)	C(6)	C(5)	111(1)	C(21)	C(22)	C(23)	118(2)
H(1)	0.3678	0.4232	0.4015	5.2728	S(1)	C(6)	C(11)	121(1)	C(22)	C(23)	C(24)	122(2)
H(2)	0.2968	0.3305	0.4666	6.9318	C(5)	C(6)	C(11)	128(1)	C(19)	C(24)	C(23)	118(2)
H(3)	0.0617	0.2530	0.4219	7.3634	N(1)	C(7)	C(8)	178(2)	S(2)	C(25)	S(3)	113(1)
H(4)	-0.1009	0.2735	0.3172	7.2306	S(2)	C(25)	C(28)	121(1)				
H(5)	-0.0063	0.3604	0.2471	4.8901	S(3)	C(25)	C(28)	126(1)				
H(6)	0.4263	0.3399	0.2351	5.4137	S(2)	C(26)	C(27)	121(2)				
H(7)	0.4416	0.2459	0.1666	7.0200	S(3)	C(27)	C(26)	116(2)				
H(8)	0.2832	0.2471	0.0573	6.9196	S(4)	C(28)	S(5)	114(1)				
H(9)	0.0856	0.3358	0.0244	6.0803	S(4)	C(28)	C(25)	123(1)				
H(10)	0.0935	0.4352	0.0885	5.0209	S(5)	C(28)	C(25)	123(1)				
H(11)	0.4421	0.8707	0.4590	6.8362	S(4)	C(29)	C(30)	122(3)				
H(12)	0.3293	0.9768	0.4750	7.0459	S(5)	C(30)	C(29)	116(2)				
H(13)	0.3239	0.9065	0.0690	11.2283								
H(14)	0.1968	1.0123	0.0735	10.7134								

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

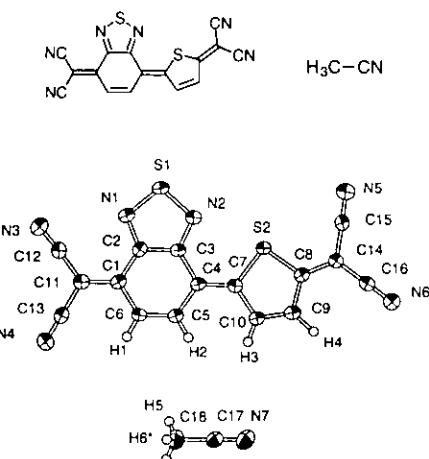
Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(6)	92.7(8)	C(1)	C(8)	C(7)	122(2)
C(25)	S(2)	C(26)	95(1)	C(1)	C(8)	C(9)	123(1)
C(25)	S(3)	C(27)	95.4(9)	C(7)	C(8)	C(9)	115(2)
C(28)	S(4)	C(29)	93(1)	N(2)	C(9)	C(8)	173(2)
C(28)	S(5)	C(30)	96(1)	N(3)	C(10)	C(11)	176(2)
C(2)	N(5)	C(3)	117(1)	C(6)	C(11)	C(10)	122(1)
C(4)	N(6)	C(5)	115(1)	C(6)	C(11)	C(12)	123(2)
S(1)	C(1)	C(2)	110(1)	C(10)	C(11)	C(12)	115(1)
S(1)	C(1)	C(8)	121(1)	N(4)	C(12)	C(11)	175(2)
C(2)	C(1)	C(8)	129(1)	C(3)	C(13)	C(14)	118(2)
N(5)	C(2)	C(1)	125(2)	C(3)	C(13)	C(18)	122(2)
N(5)	C(2)	C(5)	120(1)	C(14)	C(13)	C(18)	119(2)
C(1)	C(2)	C(5)	114(2)	C(13)	C(14)	C(15)	122(2)
N(5)	C(3)	C(4)	121(1)	C(14)	C(15)	C(16)	120(2)
N(5)	C(3)	C(13)	116(1)	C(15)	C(16)	C(17)	119(2)
C(4)	C(3)	C(13)	123(2)	C(16)	C(17)	C(18)	122(2)
N(6)	C(4)	C(3)	122(1)	C(13)	C(18)	C(17)	118(2)
N(6)	C(4)	C(19)	115(1)	C(4)	C(19)	C(20)	123(2)
C(3)	C(4)	C(19)	123(1)	C(4)	C(19)	C(24)	118(2)
N(6)	C(5)	C(6)	124(1)	C(19)	C(20)	C(21)	123(2)
C(2)	C(5)	C(6)	112(2)	C(20)	C(21)	C(22)	120(2)
S(1)	C(6)	C(5)	111(1)	C(21)	C(22)	C(23)	118(2)
S(1)	C(6)	C(11)	121(1)	C(22)	C(23)	C(24)	122(2)
C(5)	C(6)	C(11)	128(1)	C(19)	C(24)	C(23)	118(2)
N(1)	C(7)	C(8)	178(2)	S(2)	C(25)	S(3)	113(1)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.79(2)	C(4)	C(19)	1.48(2)
S(1)	C(6)	1.77(2)	C(5)	C(6)	1.46(2)
S(2)	C(25)	1.77(2)	C(6)	C(11)	1.35(2)
S(2)	C(26)	1.70(2)	C(7)	C(8)	1.43(2)
S(3)	C(25)	1.76(2)	C(8)	C(9)	1.43(2)
S(3)	C(27)	1.77(2)	C(10)	C(11)	1.44(2)
S(4)	C(28)	1.77(2)	C(11)	C(12)	1.42(2)
S(4)	C(29)	1.71(3)	C(13)	C(14)	1.37(2)
S(5)	C(28)	1.77(2)	C(13)	C(18)	1.40(2)
S(5)	C(30)	1.71(3)	C(14)	C(15)	1.38(2)
N(1)	C(7)	1.13(2)	C(15)	C(16)	1.39(2)
N(2)	C(9)	1.12(2)	C(16)	C(17)	1.36(2)
N(3)	C(10)	1.13(2)	C(17)	C(18)	1.40(2)
N(4)	C(12)	1.13(2)	C(19)	C(20)	1.36(2)
N(5)	C(2)	1.32(2)	C(19)	C(24)	1.40(2)
N(5)	C(3)	1.32(2)	C(20)	C(21)	1.37(2)
N(6)	C(4)	1.33(2)	C(21)	C(22)	1.36(3)
N(6)	C(5)	1.32(2)	C(22)	C(23)	1.36(2)
C(1)	C(2)	1.44(2)	C(23)	C(24)	1.38(2)



Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	$(C_{16}H_{16}N_6S_2)_{0.5}(C_2H_3N)_0.5$
Formula Weight	192.71
Crystal Color	red. plate
Crystal Dimensions	0.50 × 0.10 × 0.05 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 10.737(4)\text{\AA}$ $b = 6.4172(7)\text{\AA}$ $c = 12.859(3)\text{\AA}$ $\beta = 104.72(4)^\circ$ $V = 856.9(4)\text{\AA}^3$
Space Group	P2 ₁ /m (#11)
Z value	4
Dens.	1.494 g/cm ³
Fo ₀₀	392

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Rigaku RAXIS-4
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71070\text{\AA}$)
Temperature	-100°C
$2\theta_{\max}$	51.3°
No. of Reflections	total: 1652

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	$\Sigma w(F_O - F_C)^2$
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	1394 ($I > 3\sigma(I)$)
No. of Variables	183
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	isotropic
$R : R_w^{21}$	0.044 : 0.063
S^{23}	1.18

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)	occ
S(1)	0.60200(9)	0.2500	0.16151(8)	3.06(2)	0.5
S(2)	0.61121(8)	0.2500	0.50685(8)	2.60(2)	0.5
N(1)	0.7462(3)	0.2500	0.1437(3)	2.81(6)	0.5
N(2)	0.6367(3)	0.2500	0.2927(3)	2.77(6)	0.5
N(3)	0.9307(3)	0.2500	-0.0220(3)	4.71(10)	0.5
N(4)	1.2820(3)	0.2500	0.2286(3)	4.04(9)	0.5
N(5)	0.2952(3)	0.250	0.5701(3)	3.67(8)	0.5

N(6)	0.5597(3)	0.2500	0.8962(3)	3.90(8)	0.5
N(7)	0.8466(3)	-0.2500	0.2344(3)	4.19(9)	0.5
C(1)	0.9681(3)	0.2500	0.2626(3)	2.53(7)	0.5
C(2)	0.8286(3)	0.2500	0.2414(3)	2.34(7)	0.5
C(3)	0.7654(3)	0.2500	0.3266(3)	2.25(7)	0.5
C(4)	0.8377(3)	0.2500	0.4402(3)	2.39(7)	0.5
C(5)	0.9758(3)	0.2500	0.4559(3)	2.45(7)	0.5
C(6)	1.0361(3)	0.2500	0.3749(3)	2.57(7)	0.5
C(7)	0.7792(3)	0.2500	0.5231(3)	2.46(7)	0.5
C(8)	0.6313(3)	0.2500	0.6456(3)	2.51(7)	0.5
C(9)	0.7660(4)	0.2500	0.7027(3)	2.68(7)	0.5
C(10)	0.8447(3)	0.2500	0.6368(3)	2.43(7)	0.5
C(11)	1.0322(3)	0.2500	0.1828(3)	2.75(7)	0.5
C(12)	0.9717(4)	0.2500	0.0692(3)	3.18(8)	0.5
C(13)	1.1717(4)	0.2500	0.2087(3)	3.02(8)	0.5
C(14)	0.5280(3)	0.2500	0.6910(3)	2.64(7)	0.5
C(15)	0.3980(3)	0.2500	0.6258(3)	2.68(7)	0.5
C(16)	0.5461(3)	0.2500	0.8053(3)	2.96(8)	0.5
C(17)	0.7954(4)	-0.2500	0.1452(4)	3.08(8)	0.5
C(18)	0.7295(5)	-0.2500	0.0322(4)	4.0(1)	0.5
H(1)	1.127(3)	0.2500	0.394(3)	2.3(7)	0.5
H(2)	1.024(4)	0.2500	0.529(4)	3.4(8)	0.5
H(3)	0.935(3)	0.2500	0.667(3)	2.1(7)	0.5
H(4)	0.790(3)	0.2500	0.788(3)	1.6(6)	0.5
H(5)	0.653(6)	-0.2500	0.027(6)	8.7(7)	0.5
H(6)	0.750(3)	-0.137(6)	-0.003(3)	7.6(8)	1.0
H(6*)	0.750(3)	-0.363(6)	-0.003(3)	7.6(8)	1.0

Intramolecular Distances

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	N(1)	1.621(3)	C(2)	C(3)	1.427(5)
S(1)	N(2)	1.633(3)	C(3)	C(4)	1.470(5)
S(2)	C(7)	1.762(3)	C(4)	C(5)	1.444(5)
S(2)	C(8)	1.743(4)	C(4)	C(7)	1.369(5)
N(1)	C(2)	1.340(4)	C(5)	C(6)	1.359(5)
N(2)	C(3)	1.340(4)	C(7)	C(10)	1.453(5)
N(3)	C(12)	1.144(6)	C(8)	C(9)	1.446(5)
N(4)	C(13)	1.146(5)	C(8)	C(14)	1.378(5)
N(5)	C(15)	1.153(5)	C(9)	C(10)	1.341(6)
N(6)	C(16)	1.142(5)	C(11)	C(12)	1.440(5)
N(7)	C(17)	1.139(5)	C(11)	C(13)	1.449(5)
C(1)	C(2)	1.453(5)	C(14)	C(15)	1.434(5)
C(1)	C(6)	1.443(5)	C(14)	C(16)	1.432(5)
C(1)	C(11)	1.374(5)	C(17)	C(18)	1.446(6)
C(5)	H(2)	0.95(4)	C(18)	H(5)	0.81(7)
C(6)	H(1)	0.95(3)	C(18)	H(6)	0.91(4)
C(9)	H(4)	1.06(3)	C(18)	H(6*)	0.91(4)
C(10)	H(3)	0.94(4)			

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles

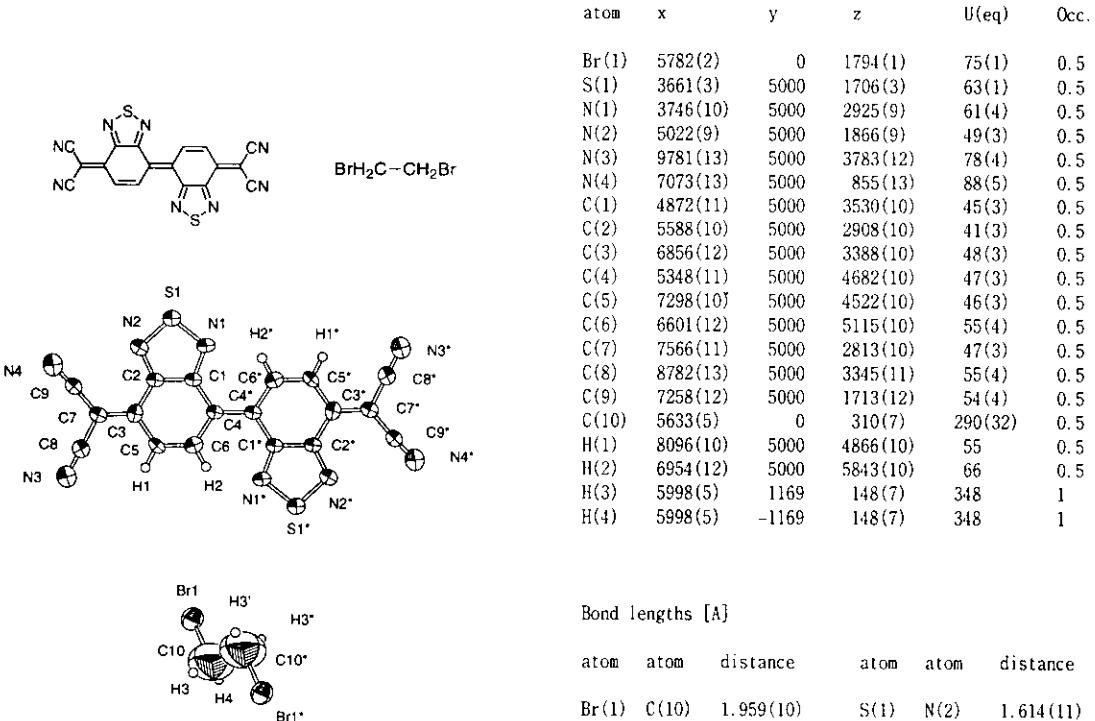
atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(1)	S(1)	N(2)	99.8(2)	S(2)	C(7)	C(10)	109.8(3)
C(7)	S(2)	C(8)	91.3(2)	C(4)	C(7)	C(10)	125.7(3)
S(1)	N(1)	C(2)	107.1(3)	S(2)	C(8)	C(9)	111.6(3)
S(1)	N(2)	C(3)	106.3(2)	S(2)	C(8)	C(14)	122.0(3)
C(2)	C(1)	C(6)	115.0(3)	C(9)	C(8)	C(14)	126.4(3)
C(2)	C(1)	C(11)	123.2(3)	C(8)	C(9)	C(10)	112.9(3)
C(6)	C(1)	C(11)	121.7(3)	C(7)	C(10)	C(9)	114.5(3)
N(1)	C(2)	C(1)	125.4(3)	C(1)	C(11)	C(12)	125.1(3)
N(1)	C(2)	C(3)	113.0(3)	C(1)	C(11)	C(13)	120.8(3)
C(1)	C(2)	C(3)	121.6(3)	C(12)	C(11)	C(13)	114.0(3)
N(2)	C(3)	C(2)	113.7(3)	N(3)	C(12)	C(11)	176.0(4)
N(2)	C(3)	C(4)	124.3(3)	N(4)	C(13)	C(11)	179.5(4)
C(2)	C(3)	C(4)	121.9(3)	C(8)	C(14)	C(15)	121.4(3)
C(3)	C(4)	C(5)	113.8(3)	C(8)	C(14)	C(16)	121.4(3)
C(3)	C(4)	C(7)	122.9(3)	C(15)	C(14)	C(16)	117.2(3)
C(5)	C(4)	C(7)	123.3(3)	N(5)	C(15)	C(14)	177.5(4)

C(4)	C(5)	C(6)	124.4(3)	N(6)	C(16)	C(14)	179.6(4)
C(1)	C(6)	C(5)	123.3(3)	N(7)	C(17)	C(18)	179.6(4)
S(2)	C(7)	C(4)	124.5(3)				
C(4)	C(5)	H(2)	115(3)	C(9)	C(10)	H(3)	119(2)
C(6)	C(5)	H(2)	121(3)	C(17)	C(18)	H(5)	108(5)
C(1)	C(6)	H(1)	119(2)	C(17)	C(18)	H(6)	112(3)
C(5)	C(6)	H(1)	118(2)	C(17)	C(18)	H(6*)	112(3)
C(8)	C(9)	H(4)	118(2)	H(5)	C(18)	H(6)	110(3)
C(10)	C(9)	H(4)	129(2)	H(5)	C(18)	H(6*)	110(3)
C(7)	C(10)	H(3)	126(2)	H(6)	C(18)	H(6*)	105(5)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	$\sum w(F_{\text{obs}} - F_{\text{cal}})^2$
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	1178 ($I > 3\sigma(I)$)
No. of Variables	98
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R : R_w^2	0.074 : 0.197
S ²	1.05

Atomic coordinates ($\times 10^{-4}$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor



Experimental Details

◆ Crystal Data

Formula $(C_9H_2N_4S)_{0.5}(CH_2Br)_{0.5}$

Formula Weight 146.07

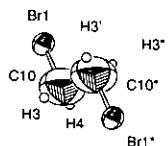
Crystal Color purple, prism

Crystal Dimensions 0.10 × 0.10 × 0.05 mm

Crystal System monoclinic

Lattice Type C-centered

Lattice Parameters $a = 12.329(1)\text{\AA}$



Space Group $C2/m (\#12)$

Z value 8

Dcalc 1.835 g/cm³

Foo 572

◆ Intensity Measurement

Diffractometer Enraf-Nonius CAD4

Radiation $\text{CuK}\alpha (\lambda = 1.54178\text{\AA})$

Temperature 23°C

$2\theta_{\text{max}}$ 148.7°

No. of Reflections Total: 1239
Unique: 1181 ($R_{\text{int}} = 0.0377$)

Bond lengths [Å]

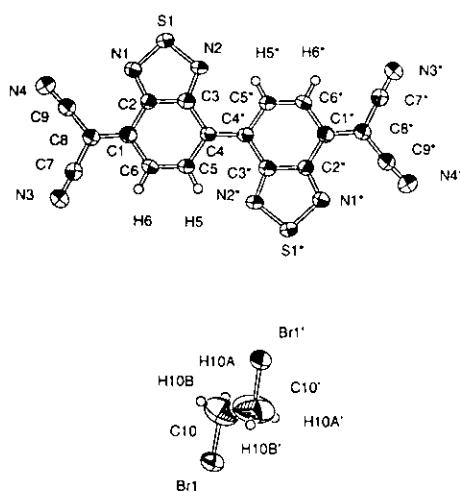
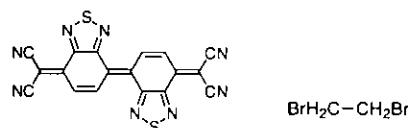
atom	atom	distance	atom	atom	distance
Br(1)	C(10)	1.959(10)	S(1)	N(2)	1.614(11)
S(1)	N(1)	1.622(12)	N(1)	C(1)	1.34(2)
N(2)	C(2)	1.34(2)	N(3)	C(8)	1.17(2)
N(4)	C(9)	1.11(2)	C(1)	C(2)	1.42(2)
C(1)	C(4)	1.47(2)	C(2)	C(3)	1.47(2)
C(3)	C(7)	1.36(2)	C(3)	C(5)	1.44(2)
C(4)	C(4*)	1.42(3)	C(4)	C(6)	1.45(2)
C(5)	C(6)	1.37(2)	C(7)	C(9)	1.41(2)
C(7)	C(8)	1.42(2)	C(10)	C(10*)	1.491(10)

angles [deg]

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(2)	S(1)	N(1)	99.8(6)	C(1)	N(1)	S(1)	107.9(9)
C(2)	N(2)	S(1)	105.9(9)	N(1)	C(1)	C(2)	111.2(11)
N(1)	C(1)	C(4)	126.5(12)	C(2)	C(1)	C(4)	122.3(11)
N(2)	C(2)	C(1)	115.1(11)	N(2)	C(2)	C(3)	123.3(12)
C(1)	C(2)	C(3)	121.6(11)	C(7)	C(3)	C(5)	122.2(12)
C(7)	C(3)	C(2)	122.9(12)	C(5)	C(3)	C(2)	114.8(11)
C(4*)	C(4)	C(6)	122.7(14)	C(4*)	C(4)	C(1)	123.3(14)
C(6)	C(4)	C(1)	114.0(12)	C(6)	C(5)	C(3)	123.2(12)
C(5)	C(6)	C(4)	124.1(13)	C(3)	C(7)	C(9)	128.3(12)
C(3)	C(7)	C(8)	119.0(13)	C(9)	C(7)	C(8)	112.7(12)
N(3)	C(8)	C(7)	179.9(12)	N(4)	C(9)	C(7)	176(2)
C(10*)	C(10)	Br(1)	106.6(10)				

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution Direct Methods (SHELXS86)



Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

atom	x	y	z	$U(\text{eq})$	Occ.
Br(1)	9638(1)	1757(1)	6600(1)	67(1)	1
S(1)	6805(2)	-2302(3)	3353(1)	53(1)	1
N(1)	7452(5)	-320(8)	3442(2)	44(1)	1
N(2)	6874(6)	-3009(8)	3958(2)	52(2)	1
N(3)	9887(7)	5506(10)	4390(3)	68(2)	1
N(4)	8490(7)	3411(10)	2915(3)	71(2)	1
C(1)	8384(6)	1381(9)	4191(3)	43(2)	1
C(2)	7747(5)	-176(9)	3954(2)	37(1)	1
C(3)	7422(6)	-1712(10)	4263(3)	43(2)	1
C(4)	7680(6)	-1784(9)	4840(2)	41(1)	1
C(5)	8305(6)	-169(9)	5046(2)	46(2)	1
C(6)	8631(6)	1262(10)	4754(3)	43(2)	1
C(7)	9382(6)	4349(11)	4187(3)	50(2)	1
C(8)	8758(6)	2874(9)	3914(3)	42(2)	1
C(9)	8578(7)	3106(11)	3355(3)	52(2)	1
C(10)	9426(6)	1850(28)	7347(3)	187(9)	1
H(5)	8496(6)	-117(9)	5409(2)	55	1
H(6)	9038(6)	2228(10)	4926(3)	52	1
H(10A)	9001(6)	2960(28)	7426(3)	225	1
H(10B)	8978(6)	789(28)	7446(3)	225	1

Bond lengths [Å]

atom	atom	distance	atom	atom	distance
Br(1)	C(10)	1.933(8)	S(1)	N(2)	1.615(6)
S(1)	N(1)	1.624(6)	N(1)	C(2)	1.318(7)
N(2)	C(3)	1.340(8)	N(3)	C(7)	1.120(9)
N(4)	C(9)	1.135(9)	C(1)	C(8)	1.378(9)
C(1)	C(2)	1.449(9)	C(1)	C(6)	1.433(9)
C(2)	C(3)	1.428(9)	C(3)	C(4)	1.470(8)
C(4)	C(4*)	1.401(13)	C(4)	C(5)	1.448(8)
C(5)	C(6)	1.346(9)	C(7)	C(8)	1.433(9)
C(8)	C(9)	1.425(9)	C(10)	C(10*)	1.478(10)

angles [deg]

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(2)	S(1)	N(1)	99.3(3)	C(2)	N(1)	S(1)	106.5(5)
C(3)	N(2)	S(1)	108.0(5)	C(8)	C(1)	C(2)	124.5(6)
C(8)	C(1)	C(6)	120.7(6)	C(2)	C(1)	C(6)	114.8(6)
N(1)	C(2)	C(3)	114.9(6)	N(1)	C(2)	C(1)	123.5(6)
C(3)	C(2)	C(1)	121.6(6)	N(2)	C(3)	C(2)	111.2(6)
N(2)	C(3)	C(4)	126.5(6)	C(2)	C(3)	C(4)	122.2(6)
C(4*)	C(4)	C(5)	123.3(7)	C(4*)	C(4)	C(3)	124.0(7)
C(5)	C(4)	C(3)	112.7(6)	C(6)	C(5)	C(4)	125.1(6)
C(5)	C(6)	C(1)	123.6(6)	N(3)	C(7)	C(8)	178.2(8)
C(1)	C(8)	C(9)	125.1(6)	C(1)	C(8)	C(7)	120.2(6)
C(9)	C(8)	C(7)	114.8(6)	N(4)	C(9)	C(8)	174.5(8)
C(10*)	C(10)	Br(1)	109.5(8)				

Experimental Details

◆ Crystal Data

Formula $(\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_2\text{S})(\text{CH}_2\text{Br})$
Formula Weight 292.14

Crystal Color purple, plate

Crystal Dimensions $0.50 \times 0.05 \times 0.03$ mm
Crystal System monoclinic

Lattice Type C-centered

Lattice Parameters $a = 11.5390(4)$ Å
 $b = 7.2340(4)$ Å
 $c = 25.3681(9)$ Å
 $\beta = 94.784(5)^\circ$
 $V = 2110.2(2)$ Å 3

Space Group C2/c (#15)

Z value 8

D_{calc} 1.839 g/cm³

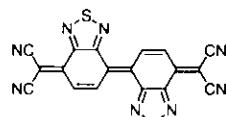
F₀₀₀ 1144

◆ Intensity Measurement

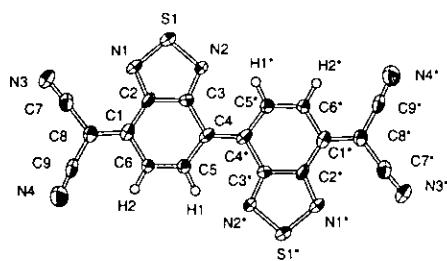
Diffractometer Enraf-Nonius CAD4
Radiation CuK α ($\lambda = 1.54178$ Å)
Temperature 23°C
 $2\theta_{\text{max}}$ 148.7°
No. of Reflections Total: 2209
Unique: 2156 ($R_{\text{int}} = 0.0432$)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution Direct Methods (SHELXS86)
Refinement Full-matrix least-squares
Function minimized $\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2$
Least Square Weights 1a)
No. of Observation 2153 ($I > 3\sigma(I)$)
No. of Variables 145
All non-hydrogen atoms anisotropic
Hydrogen atoms calcd., no refinement
 $R : R_w^{(2)}$ 0.058 ; 0.146
 $S^{(3)}$ 1.03



C(4)	0.961(1)	0.4510(8)	0.4582(7)	2.8(2)
C(5)	0.990(1)	0.3203(7)	0.4859(8)	3.1(2)
C(6)	0.909(1)	0.2244(7)	0.4102(7)	2.8(2)
C(7)	0.573(1)	0.1527(9)	0.0894(9)	3.7(2)
C(8)	0.703(1)	0.1442(8)	0.2167(8)	2.9(2)
C(9)	0.744(1)	0.0183(9)	0.2631(8)	3.9(2)
H(1)	1.0745	0.2960	0.5680	3.4045
H(2)	0.9387	0.1377	0.4400	2.9072



Intramolecular Distances

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	N(1)	1.629(7)	C(2)	C(3)	1.42(1)
S(1)	N(2)	1.629(6)	C(3)	C(4)	1.494(9)
N(1)	C(2)	1.342(9)	C(4)	C(4*)	1.40(1)
N(2)	C(3)	1.329(9)	C(4)	C(5)	1.42(1)
N(3)	C(7)	1.13(1)	C(5)	C(6)	1.35(1)
N(4)	C(9)	1.14(1)	C(5)	H(1)	0.988
C(1)	C(2)	1.42(1)	C(6)	H(2)	0.981
C(1)	C(6)	1.446(9)	C(7)	C(8)	1.48(1)
C(1)	C(8)	1.38(1)	C(8)	C(9)	1.43(1)

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(1)	S(1)	N(2)	99.9(3)	C(3)	C(4)	C(5)	113.4(6)
S(1)	N(1)	C(2)	106.2(6)	C(4)	C(4)	C(5)	124.7(9)
S(1)	N(2)	C(3)	106.6(5)	C(4)	C(5)	C(6)	125.7(7)
C(2)	C(1)	C(6)	115.9(7)	C(4)	C(5)	H(1)	118.23
C(2)	C(1)	C(8)	125.7(8)	C(6)	C(5)	H(1)	116.04
C(6)	C(1)	C(8)	118.4(8)	C(1)	C(6)	C(5)	121.7(8)
N(1)	C(2)	C(1)	123.8(7)	C(1)	C(6)	H(2)	119.81
N(1)	C(2)	C(3)	113.5(7)	C(5)	C(6)	H(2)	118.44
C(1)	C(2)	C(3)	122.6(7)	N(3)	C(7)	C(8)	177(1)
N(2)	C(3)	C(2)	113.7(6)	C(1)	C(8)	C(7)	124.3(9)
N(2)	C(3)	C(4)	126.0(6)	C(1)	C(8)	C(9)	121.0(7)
C(2)	C(3)	C(4)	120.3(7)	C(7)	C(8)	C(9)	114.7(8)
C(3)	C(4)	C(4)	121.9(9)	N(4)	C(9)	C(8)	176.0(9)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	C ₁₈ H ₁₄ N ₈ S ₂
Formula Weight	396.40
Crystal Color	deep red, plate
Crystal Dimension	0.20 × 0.10 × 0.01 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 7.344(2) Å b = 10.609(8) Å c = 10.511(2) Å β = 101.82(1)° V = 801.0(2) Å ³
Space Group	P2 ₁ /c (#14)
Z value	2
Calc'd	1.643 g/cm ³
F ₀₀₀	400

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	CuKα (λ = 1.54178 Å)
Temperature	23°C
2θ _{max}	148.5°
No. of Reflections	Total: 1717 Unique: 1629 (R _{int} = 0.067)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS-86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(F _o -F _c) ²
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	571 (I > 3σ(I))
No. of Variables	128
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R : R ^w	0.072 : 0.122
S ²	1.03

Positional parameters and B(eq) for

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.6809(4)	0.5650(2)	0.1280(2)	3.77(5)
N(1)	0.665(1)	0.4118(6)	0.1303(6)	3.5(2)
N(2)	0.8093(10)	0.5891(6)	0.2718(6)	3.1(2)
N(3)	0.475(1)	0.1543(7)	-0.0082(8)	5.4(2)
N(4)	0.784(1)	-0.0794(8)	0.3062(8)	5.0(2)
C(1)	0.785(1)	0.2467(9)	0.2865(7)	2.8(2)
C(2)	0.761(1)	0.3749(8)	0.2472(8)	2.5(2)
C(3)	0.845(1)	0.4764(7)	0.3264(7)	2.5(2)

Me ₄ PN		(1 : 1)	N(4)	0.1897(1)	0.0000	1.1483(3)	1.98(8)	0.5
			N(5)	0.1021(2)	0.0000	0.3849(3)	3.5(1)	0.5
			N(6)	0.0140(2)	0.0000	0.6670(4)	4.2(1)	0.5
			N(7)	0.4332(2)	0.0000	1.1674(4)	3.8(1)	0.5
			N(8)	0.3518(2)	0.0000	1.4691(3)	3.5(1)	0.5
			C(1)	0.1333(2)	0.0000	0.6941(3)	1.77(9)	0.5
			C(2)	0.1807(2)	0.0000	0.6702(3)	1.63(9)	0.5
			C(3)	0.2167(1)	0.0000	0.7611(3)	1.50(9)	0.5
			C(4)	0.2057(2)	0.0000	0.8841(3)	1.58(9)	0.5
			C(5)	0.1586(2)	0.0000	0.9018(3)	1.91(10)	0.5
			C(6)	0.1243(2)	0.0000	0.8144(4)	1.93(9)	0.5
			C(7)	0.2403(2)	0.0000	0.9781(3)	1.62(9)	0.5
			C(8)	0.2870(2)	0.0000	0.9572(4)	2.01(10)	0.5
			C(9)	0.3222(2)	0.0000	1.0420(4)	2.11(10)	0.5
			C(10)	0.3146(2)	0.0000	1.1629(3)	1.89(9)	0.5
			C(11)	0.2676(2)	0.0000	1.1904(3)	1.69(9)	0.5
			C(12)	0.2308(2)	0.0000	1.1017(3)	1.64(9)	0.5
			C(13)	0.0974(2)	0.0000	0.6073(4)	2.07(9)	0.5
			C(14)	0.1029(2)	0.0000	0.4849(4)	2.4(1)	0.5
			C(15)	0.0514(2)	0.0000	0.6392(4)	2.5(1)	0.5
			C(16)	0.3523(2)	0.0000	1.2450(4)	2.09(10)	0.5
			C(17)	0.3972(2)	0.0000	1.2041(4)	2.4(1)	0.5
			C(18)	0.3497(2)	0.0000	1.3683(4)	2.3(1)	0.5
			C(19)	0.5351(2)	0.0000	0.3632(5)	4.0(1)	0.5
			C(20)	0.6211(2)	0.0000	0.2544(5)	5.7(2)	0.5
			C(21)	0.5458(2)	0.2185(6)	0.1461(3)	5.0(1)	1
			H(1)	0.1500	0.0000	0.9827	1.7719	0.5
			H(2)	0.0921	0.0000	0.8370	1.7765	0.5
			H(3)	0.2947	0.0000	0.8773	1.9369	0.5
			H(4)	0.3541	0.0000	1.0166	1.9102	0.5
			H(5)	0.5020	0.0000	0.3501	4.1183	0.5
			H(6)	0.5424	0.1195	0.4071	4.1183	1
			H(7)	0.6368	0.0000	0.1809	5.9494	0.5
			H(8)	0.6314	0.1195	0.2951	5.9494	1
			H(9)	0.5540	0.3381	0.1868	4.6476	1
			H(10)	0.5130	0.2177	0.1315	4.6476	1
			H(11)	0.5594	0.2162	0.0727	4.6476	1
			C(21*)	0.5458(2)	-0.2185(6)	0.1461(3)	5.0(1)	1
			H(6*)	0.5424	-0.1195	0.4071	4.1183	1
			H(8*)	0.6314	-0.1195	0.2951	5.9494	1
			H(9*)	0.5540	-0.3381	0.1868	4.6476	1
			H(10*)	0.5130	-0.2177	0.1315	4.6476	1
			H(11*)	0.5594	-0.2162	0.0727	4.6476	1

Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	(C ₁₁ H ₁₂ P)(C ₁₈ H ₁₁ N ₅ S ₂)
Formula Weight	487.52
Crystal Color	black, needle
Crystal Dimensions	0.75 × 0.05 × 0.05 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	C-centered
Lattice Parameters	a = 29.372(8) Å b = 6.5579(9) Å c = 11.502(2) Å β = 92.69(1)° V = 2213.1(7) Å ³
Space Group	C2/m (#12)
Z value	4
Calc.	1.463 g/cm ³
F ₀₀₀	

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Rigaku RAXIS-4
Radiation	MoKα (λ = 0.71070 Å)
Temperature	-55°C
2θ _{max}	51.3°
No. of Reflections	1879

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS-86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(F _o - F _c) ²
Least Square Weights	1/a
No. of Observation	1355 (I > 3σ(I))
No. of Variables	197
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R : R ^w	0.034 ; 0.051
S ²	0.83

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)	Occ.
S(1)	0.25164(4)	0.0000	0.57727(9)	2.18(3)	0.5
S(2)	0.19798(4)	0.0000	1.28873(9)	2.21(3)	0.5
P(1)	0.56192(5)	0.0000	0.2280(1)	2.64(3)	0.5
N(1)	0.1965(1)	0.0000	0.5630(3)	1.98(8)	0.5
N(2)	0.2581(1)	0.0000	0.7177(3)	1.93(8)	0.5
N(3)	0.2531(1)	0.0000	1.2990(3)	1.87(8)	0.5

Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	N(1)	1.621(4)	C(1)	C(13)	1.417(6)
S(1)	N(2)	1.618(3)	C(2)	C(3)	1.451(5)
S(2)	N(3)	1.618(4)	C(3)	C(4)	1.466(6)
S(2)	N(4)	1.622(3)	C(4)	C(5)	1.408(6)
P(1)	C(19)	1.777(6)	C(4)	C(7)	1.449(5)
P(1)	C(20)	1.750(7)	C(5)	C(6)	1.389(5)
P(1)	C(21)	1.767(4)	C(7)	C(8)	1.401(6)
P(1)	C(21*)	1.767(4)	C(7)	C(12)	1.462(6)
N(1)	C(2)	1.337(6)	C(8)	C(9)	1.387(6)
N(2)	C(3)	1.336(6)	C(9)	C(10)	1.418(6)
N(3)	C(11)	1.338(6)	C(10)	C(11)	1.432(6)
N(4)	C(12)	1.343(6)	C(10)	C(16)	1.420(6)
N(5)	C(14)	1.150(6)	C(11)	C(12)	1.451(5)
N(6)	C(15)	1.158(7)	C(13)	C(14)	1.425(6)
N(7)	C(17)	1.156(7)	C(13)	C(15)	1.418(7)
N(8)	C(18)	1.157(6)	C(16)	C(17)	1.422(7)
C(1)	C(2)	1.433(6)	C(16)	C(18)	1.424(6)
C(1)	C(6)	1.420(6)			

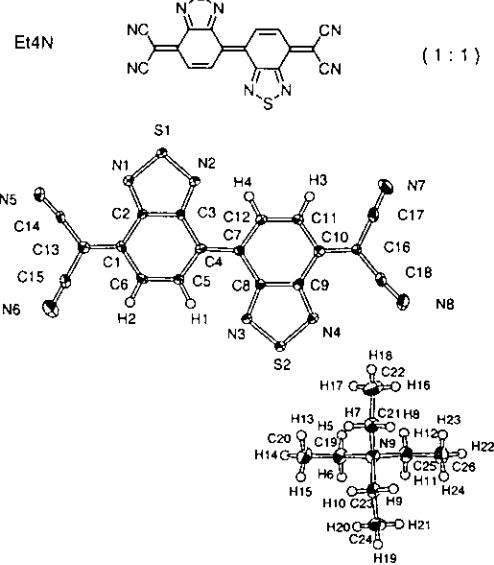
Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
------	------	------	-------	------	------	------	-------

N(1)	S(1)	N(2)	99.8(2)	C(1)	C(6)	C(5)	123.0(4)
N(3)	S(2)	N(4)	100.1(2)	C(4)	C(7)	C(8)	121.9(4)
C(19)	P(1)	C(20)	109.0(3)	C(4)	C(7)	C(12)	124.5(4)
C(19)	P(1)	C(21)	110.3(2)	C(8)	C(7)	C(12)	113.6(4)
C(19)	P(1)	C(21)	110.3(2)	C(7)	C(8)	C(9)	125.5(4)
C(20)	P(1)	C(21)	109.4(2)	C(8)	C(9)	C(10)	122.9(5)
C(20)	P(1)	C(21)	109.4(2)	C(9)	C(10)	C(11)	114.4(4)
C(21)	P(1)	C(21)	108.4(3)	C(9)	C(10)	C(16)	119.9(5)
S(1)	N(1)	C(2)	107.1(3)	C(11)	C(10)	C(16)	125.6(4)
S(1)	N(2)	C(3)	107.9(3)	N(3)	C(11)	C(10)	124.0(4)
S(2)	N(3)	C(11)	107.1(3)	N(3)	C(11)	C(12)	113.4(4)
S(2)	N(4)	C(12)	107.6(3)	C(10)	C(11)	C(12)	122.6(4)
C(2)	C(1)	C(6)	114.4(4)	N(4)	C(12)	C(7)	127.2(4)
C(2)	C(1)	C(13)	124.2(4)	N(4)	C(12)	C(11)	111.9(4)
C(6)	C(1)	C(13)	121.4(5)	C(7)	C(12)	C(11)	120.9(4)
N(1)	C(2)	C(1)	124.0(4)	C(1)	C(13)	C(14)	125.6(5)
N(1)	C(2)	C(3)	113.2(4)	C(1)	C(13)	C(15)	120.3(4)
C(1)	C(2)	C(3)	122.9(4)	C(14)	C(13)	C(15)	114.1(4)
N(2)	C(3)	C(2)	112.0(4)	N(5)	C(14)	C(13)	172.4(5)
N(2)	C(3)	C(4)	127.3(4)	N(6)	C(15)	C(13)	178.9(5)
C(2)	C(3)	C(4)	120.7(4)	C(10)	C(16)	C(17)	119.1(4)
C(3)	C(4)	C(5)	113.7(3)	C(10)	C(16)	C(18)	125.9(5)
C(3)	C(4)	C(7)	122.8(4)	C(17)	C(16)	C(18)	115.0(4)
C(5)	C(4)	C(7)	123.5(4)	N(7)	C(17)	C(16)	177.9(5)
C(4)	C(5)	C(6)	125.4(4)	N(8)	C(18)	C(16)	173.9(5)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.



Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	(C ₁₈ H ₂₀ N)(C ₁₈ H ₁₄ N ₂ S ₂)
Formula Weight	526.66
Crystal Color	black, needle
Crystal Dimensions	0.75 × 0.10 × 0.03 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 18.321(5) Å b = 7.096(1) Å c = 19.481(4) Å β = 106.26(2)° V = 2431.5(9) Å ³
Space Group	P2 ₁ /n (#14)
Z value	4
D _{calc}	1.439 g/cm ³
F ₀₀₀	1100

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Rigaku RAXIS-4
Radiation	MoKα (λ = 0.71070 Å)
Temperature	-55°C
2θ _{max}	51.5°
No. of Reflections	total:3385

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS-86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(F _o - F _c) ²
Least Square Weights	la)
No. of Observation	2004 (I > 3σ(I))
No. of Variables	335
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R : R ^w	0.032 : 0.040
S ²	0.60

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.31881(5)	0.2268(1)	-0.22955(4)	1.64(2)
S(2)	0.62181(5)	0.2528(1)	0.18236(4)	1.56(2)
N(1)	0.2615(2)	0.1478(4)	-0.1864(1)	1.48(6)
N(2)	0.3945(2)	0.2554(4)	-0.1642(1)	1.46(6)

N(3)	0.5457(2)	0.2173(3)	0.1178(1)	1.45(6)	N(9)	C(21)	1.519(5)	C(16)	C(17)	1.426(5)		
N(4)	0.6767(2)	0.3389(4)	0.1388(1)	1.49(6)	N(9)	C(23)	1.524(4)	C(16)	C(18)	1.425(5)		
N(5)	0.0865(2)	-0.0014(4)	-0.1880(2)	2.40(7)	N(9)	C(25)	1.518(4)	C(19)	C(20)	1.504(5)		
N(6)	0.1514(2)	-0.1133(5)	0.0342(2)	3.54(9)	C(1)	C(2)	1.441(5)	C(21)	C(22)	1.521(5)		
N(7)	0.7724(2)	0.6103(4)	-0.0900(2)	2.89(8)	C(1)	C(6)	1.410(4)	C(23)	C(24)	1.510(5)		
N(8)	0.8500(2)	0.5065(4)	0.1368(2)	2.74(8)	C(1)	C(13)	1.407(5)	C(25)	C(26)	1.512(6)		
N(9)	-0.0789(2)	-0.5026(4)	-0.2000(1)	1.81(7)	C(2)	C(3)	1.427(5)					
C(1)	0.2704(2)	0.0740(4)	-0.0611(2)	1.17(7)								
C(2)	0.3013(2)	0.1409(4)	-0.1170(2)	1.16(7)								
C(3)	0.3781(2)	0.2036(4)	-0.1032(2)	1.04(7)								
C(4)	0.4299(2)	0.2063(4)	-0.0314(2)	1.26(8)								
C(5)	0.3974(2)	0.1351(4)	0.0206(2)	1.31(7)								
C(6)	0.3233(2)	0.0734(4)	0.0072(2)	1.45(7)								
C(7)	0.5067(2)	0.2737(4)	-0.0150(2)	1.09(7)								
C(8)	0.5603(2)	0.2768(4)	0.0566(2)	1.10(7)								
C(9)	0.6360(2)	0.3458(4)	0.0695(2)	1.22(7)								
C(10)	0.6650(2)	0.4183(4)	0.0128(2)	1.31(7)								
C(11)	0.6114(2)	0.4135(4)	-0.0552(2)	1.41(7)								
C(12)	0.5389(2)	0.3454(4)	-0.0676(2)	1.44(7)								
C(13)	0.1955(2)	0.0085(4)	-0.0719(2)	1.70(8)								
C(14)	0.1373(2)	0.0065(5)	-0.1379(2)	1.65(8)								
C(15)	0.1711(2)	-0.0584(5)	-0.0130(2)	1.97(8)								
C(16)	0.7384(2)	0.4888(4)	0.0221(2)	1.34(7)								
C(17)	0.7584(2)	0.5561(5)	-0.0392(2)	1.88(8)								
C(18)	0.7980(2)	0.4944(4)	0.0874(2)	1.74(8)								
C(19)	-0.0403(2)	-0.6103(5)	-0.2477(2)	2.18(8)								
C(20)	-0.0781(3)	-0.7914(5)	-0.2788(2)	2.98(10)								
C(21)	-0.1616(2)	-0.4619(5)	-0.2390(2)	2.41(9)								
C(22)	-0.1739(3)	-0.3353(6)	-0.3042(2)	3.8(1)								
C(23)	-0.0798(2)	-0.6199(4)	-0.1347(2)	2.04(8)								
C(24)	-0.0028(2)	-0.6677(5)	-0.0849(2)	2.76(9)								
C(25)	-0.0341(2)	-0.3219(5)	-0.1781(2)	2.33(9)								
C(26)	-0.0635(3)	-0.1971(5)	-0.1288(2)	3.18(10)								
H(1)	0.4294	0.1293	0.0701	1.3703	N(1)	C(2)	C(3)	113.9(3)	C(14)	C(13)	113.6(3)	
H(2)	0.3084	0.0245	0.0473	1.4335	C(1)	C(2)	C(3)	122.4(3)	N(5)	C(14)	174.3(4)	
H(3)	0.6256	0.4633	-0.0957	1.5115	N(2)	C(3)	C(2)	111.6(3)	N(6)	C(15)	C(13)	179.6(4)
H(4)	0.5072	0.3426	-0.1168	1.4280	N(2)	C(3)	C(4)	126.5(3)	C(10)	C(16)	C(17)	118.3(3)
H(5)	-0.0381	-0.5291	-0.2864	2.0426	C(2)	C(3)	C(4)	121.9(3)	C(10)	C(16)	C(18)	126.4(3)
H(6)	0.0104	-0.6381	-0.2203	2.0426	C(3)	C(4)	C(5)	113.3(3)	C(17)	C(16)	C(18)	115.3(3)
H(7)	-0.1871	-0.5821	-0.2557	2.7277	C(3)	C(4)	C(7)	123.6(3)	N(7)	C(17)	C(16)	178.0(4)
H(8)	-0.1869	-0.4084	-0.2073	2.7277	C(5)	C(4)	C(7)	123.1(3)	N(8)	C(18)	C(16)	173.9(4)
H(9)	-0.1082	-0.5504	-0.1075	2.2512	C(4)	C(5)	C(6)	124.7(3)	N(9)	C(19)	C(20)	115.8(3)
H(10)	-0.1068	-0.7344	-0.1502	2.2512	C(1)	C(6)	C(5)	124.0(3)	N(9)	C(21)	C(22)	115.1(3)
H(11)	0.0184	-0.3552	-0.1551	2.5261	N(9)	C(23)	C(24)	115.6(3)				
H(12)	-0.0337	-0.2536	-0.2213	2.5261	N(9)	C(25)	C(26)	114.4(3)				
H(13)	-0.1283	-0.7708	-0.3080	2.7473								
H(14)	-0.0497	-0.8489	-0.3097	2.7473								
H(15)	-0.0783	-0.8804	-0.2428	2.7473								
H(16)	-0.1491	-0.2154	-0.2890	3.7492								
H(17)	-0.1481	-0.3889	-0.3372	3.7492								
H(18)	-0.2246	-0.3157	-0.3280	3.7492								
H(19)	-0.0061	-0.7368	-0.0455	2.9000								
H(20)	0.0261	-0.7357	-0.1111	2.9000								
H(21)	0.0249	-0.5512	-0.0688	2.9000								
H(22)	-0.0348	-0.0831	-0.1169	3.2669								
H(23)	-0.1160	-0.1599	-0.1523	3.2669								
H(24)	-0.0636	-0.2608	-0.0861	3.2669								

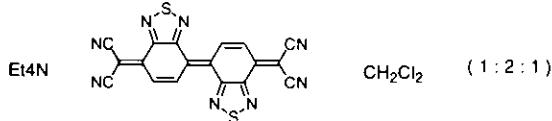
Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(1)	S(1)	N(2)	99.9(1)	C(4)	C(7)	C(8)	124.8(3)
N(3)	S(2)	N(4)	100.4(1)	C(4)	C(7)	C(12)	122.7(3)
N(5)	S(1)	N(1)	106.8(2)	C(8)	C(7)	C(12)	112.4(3)
N(9)	S(1)	N(2)	107.8(2)	N(3)	C(8)	C(7)	125.9(3)
N(9)	S(2)	N(3)	107.2(2)	N(3)	C(8)	C(9)	111.9(3)
N(9)	S(2)	N(4)	106.9(2)	C(7)	C(8)	C(9)	122.2(3)
N(9)	C(19)	N(9)	111.0(3)	N(4)	C(9)	C(8)	113.7(3)
N(9)	C(19)	N(9)	110.6(3)	N(4)	C(9)	C(10)	124.0(3)
N(9)	C(25)	N(9)	106.8(3)	C(8)	C(9)	C(10)	122.3(3)
N(9)	C(21)	N(9)	106.2(3)	C(9)	C(10)	C(11)	113.6(3)
N(9)	C(21)	N(9)	111.4(3)	C(9)	C(10)	C(16)	125.0(3)
N(9)	C(23)	N(9)	111.0(3)	C(11)	C(10)	C(16)	121.4(3)
N(9)	C(2)	C(1)	113.6(3)	C(10)	C(11)	C(12)	123.9(3)
N(9)	C(2)	C(1)	124.7(3)	C(7)	C(12)	C(11)	125.5(3)
N(9)	C(6)	C(13)	121.7(3)	C(1)	C(13)	C(14)	126.3(3)
N(9)	C(3)	C(4)	123.7(3)	C(1)	C(13)	C(15)	120.1(3)
N(9)	C(2)	C(3)	113.9(3)	C(14)	C(13)	C(15)	113.6(3)
N(9)	C(1)	C(2)	122.4(3)	N(5)	C(14)	C(13)	174.3(4)
N(9)	C(2)	C(3)	111.6(3)	N(6)	C(15)	C(13)	179.6(4)
N(9)	C(2)	C(3)	126.5(3)	C(10)	C(16)	C(17)	118.3(3)
N(9)	C(4)	C(5)	121.9(3)	C(10)	C(16)	C(18)	126.4(3)
N(9)	C(5)	C(4)	113.3(3)	C(17)	C(16)	C(18)	115.3(3)
N(9)	C(7)	C(6)	123.6(3)	N(7)	C(17)	C(16)	178.0(4)
N(9)	C(7)	C(6)	123.1(3)	N(8)	C(18)	C(16)	173.9(4)
N(9)	C(6)	C(5)	124.7(3)	N(9)	C(19)	C(20)	115.8(3)
N(9)	C(6)	C(5)	124.0(3)	N(9)	C(21)	C(22)	115.1(3)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

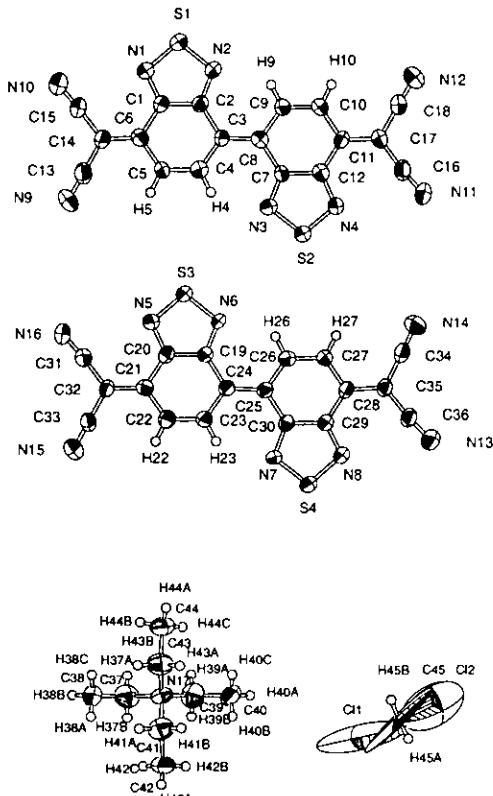
Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	N(1)	1.617(3)	C(3)	C(4)	1.454(4)
S(1)	N(2)	1.611(3)	C(4)	C(5)	1.405(5)
S(2)	N(3)	1.614(3)	C(4)	C(7)	1.435(5)
S(2)	N(4)	1.607(3)	C(5)	C(6)	1.380(5)
N(1)	C(2)	1.346(4)	C(7)	C(8)	1.463(4)
N(2)	C(3)	1.355(4)	C(7)	C(12)	1.412(5)
N(3)	C(8)	1.360(4)	C(8)	C(9)	1.426(5)
N(4)	C(9)	1.349(4)	C(9)	C(10)	1.446(5)
N(5)	C(14)	1.145(4)	C(10)	C(11)	1.412(4)
N(6)	C(15)	1.148(5)	C(10)	C(16)	1.399(5)
N(7)	C(17)	1.154(5)	C(11)	C(12)	1.370(5)
N(8)	C(18)	1.152(4)	C(13)	C(14)	1.421(5)
N(9)	C(19)	1.522(5)	C(13)	C(15)	1.423(5)



Refinement
 Function minimized
 Least Square Weights
 No. of Observation
 No. of Variables
 All non-hydrogen atoms
 Hydrogen atoms
 $R : R_w^{(2)}$
 $S^{(3)}$

Full-matrix least-squares
 $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$
 1a)
 5463 ($I > 3\sigma(I)$)
 618
 anisotropic
 calcd., no refinement
 0.095 : 0.254
 1.07



Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	$(\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}) (\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2)_2 (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Formula Weight	1008.00
Crystal Color	black, needle
Crystal Dimensions	0.60 × 0.15 × 0.05 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	$a = 16.334(4)\text{\AA}$ $b = 19.400(9)\text{\AA}$ $c = 7.159(2)\text{\AA}$ $\alpha = 100.35(3)^\circ$ $\beta = 91.93(2)^\circ$ $\gamma = 101.08(4)^\circ$ $V = 2184(1)\text{\AA}^3$
Space Group	$\overline{P} \bar{1}$ (#2)
Z value	2
Calc.	1.531 g/cm ³
F ₀₀₀	1034

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Rigaku RAXIS-4
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71070\text{\AA}$)
Temperature	-50°C
$2\theta_{\max}$	51.5°
No. of Reflections	5474

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS-86)
--------------------	----------------------------

Atomic coordinates ($\times 10^{-4}$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

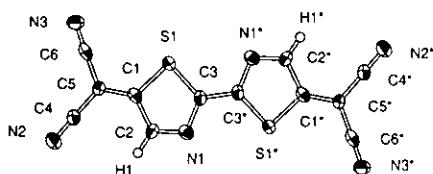
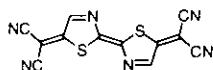
atom	x	y	z	$U(\text{eq})$	Occ.
C1(1)	9796(14)	5028(26)	4612(41)	749(30)	0.5
C1(2)	10005(15)	4799(10)	8514(30)	431(13)	0.5
C(45)	9404(27)	4462(21)	6271(55)	837(45)	0.5
S(1)	-1983(1)	10906(1)	686(2)	50(1)	1
S(2)	2397(1)	9748(1)	4546(3)	51(1)	1
S(3)	-3146(1)	12300(1)	-1448(2)	48(1)	1
S(4)	-6488(1)	8279(1)	-3391(2)	45(1)	1
N(1)	-1370(3)	11686(3)	939(7)	47(1)	1
N(2)	-1337(3)	10435(3)	1340(7)	44(1)	1
N(3)	1758(3)	10217(3)	3874(7)	47(1)	1
N(4)	1794(3)	8973(3)	4299(7)	46(1)	1
N(5)	-3963(3)	12561(3)	-2200(7)	46(1)	1
N(6)	-3528(3)	11448(3)	-1561(7)	41(1)	1
N(7)	-6125(3)	9130(3)	-3264(7)	42(1)	1
N(8)	-5670(3)	8031(3)	-2569(7)	43(1)	1
N(9)	0.51438(5)	13876(4)	2649(11)	82(2)	1
N(10)	-1165(5)	13387(4)	784(11)	80(2)	1
N(11)	1606(5)	7269(4)	4515(10)	72(2)	1
N(12)	-981(5)	6762(4)	2622(11)	80(2)	1
N(13)	-4791(4)	6707(4)	-1451(9)	64(2)	1
N(14)	-2449(4)	8161(4)	503(10)	69(2)	1
N(15)	-7155(4)	12506(4)	-5218(9)	66(2)	1
N(16)	-4750(4)	13882(4)	-3137(9)	65(2)	1
N(17)	6943(3)	4903(3)	2092(7)	49(1)	1
C(1)	-626(4)	11598(3)	1600(8)	41(2)	1
C(2)	-595(4)	10873(3)	1817(8)	39(2)	1
C(3)	184(4)	10674(3)	2165(8)	38(1)	1
C(4)	872(4)	11275(4)	2826(9)	49(2)	1
C(5)	844(4)	11966(4)	2637(9)	45(2)	1
C(6)	105(4)	12187(4)	2014(9)	46(2)	1
C(7)	1021(4)	9780(3)	3424(8)	40(2)	1
C(8)	244(4)	9974(4)	2704(8)	43(2)	1
C(9)	-448(4)	9370(3)	2348(8)	42(2)	1
C(10)	-419(4)	8682(4)	2557(9)	46(2)	1
C(11)	326(4)	8168(3)	3208(8)	41(2)	1
C(12)	1036(4)	9050(4)	3669(9)	45(2)	1
C(13)	847(5)	13441(4)	2300(10)	60(2)	1
C(14)	101(5)	12891(4)	1868(9)	50(2)	1
C(15)	-617(5)	13158(4)	1264(10)	55(2)	1
C(16)	1063(5)	7517(4)	4020(10)	55(2)	1
C(17)	342(4)	7762(4)	3410(9)	47(2)	1
C(18)	-392(5)	7207(4)	2948(10)	54(2)	1
C(19)	-4337(4)	11326(3)	-2208(8)	38(1)	1
C(20)	-4578(4)	11968(3)	-2592(8)	41(2)	1
C(21)	-5418(4)	11985(3)	-3336(8)	41(2)	1
C(22)	-5964(4)	11295(4)	-3629(8)	45(2)	1
C(23)	-5737(4)	10679(4)	-3244(8)	41(2)	1
C(24)	-4926(4)	10627(3)	-2556(8)	39(1)	1
C(25)	-4735(4)	9971(3)	-2200(8)	38(1)	1
C(26)	-3934(4)	9932(4)	-1435(8)	44(2)	1
C(27)	-3691(4)	9321(3)	-1044(8)	42(2)	1
C(28)	-4239(4)	8631(3)	-1385(8)	40(2)	1
C(29)	-5070(4)	8634(3)	-2157(8)	40(2)	1
C(30)	-5315(4)	9277(3)	-2564(7)	36(1)	1
C(31)	-5132(5)	13297(4)	-3589(10)	53(2)	1
C(32)	-5657(4)	12595(3)	-3810(9)	44(2)	1
C(33)	-6484(5)	12519(4)	-4595(9)	49(2)	1
C(34)	-3122(5)	8093(4)	-147(9)	49(2)	1

C(35)	-3963(4)	8018(3)	-952(9)	43(2)	1	C(27)	C(28)	1.434(8)	C(28)	C(35)	1.431(9)								
C(36)	-4455(4)	7305(4)	-1247(9)	47(2)	1	C(28)	C(29)	1.449(9)	C(29)	C(30)	1.455(9)								
C(37)	6157(5)	4986(5)	3261(12)	79(3)	1	C(31)	C(32)	1.443(10)	C(32)	C(33)	1.427(10)								
C(38)	6355(6)	5424(5)	5197(10)	74(3)	1	C(34)	C(35)	1.443(10)	C(35)	C(36)	1.434(9)								
C(39)	6596(6)	4461(5)	188(12)	81(3)	1	C(37)	C(38)	1.480(11)	C(39)	C(40)	1.608(12)								
C(40)	7337(6)	4323(5)	-1166(11)	80(3)	1	C(41)	C(42)	1.561(11)	C(43)	C(44)	1.596(12)								
C(41)	7472(6)	4532(5)	3173(13)	81(3)	1	angles [deg]													
C(42)	7059(6)	3756(4)	3378(12)	73(2)	1	atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle						
C(43)	7431(6)	5628(5)	2025(13)	83(3)	1	C(1)(1)	C(45)	C(1)(2)	108(2)	N(1)	S(1)	N(2)	100.7(3)						
C(44)	6965(6)	6078(4)	836(12)	72(2)	1	N(4)	S(2)	N(3)	101.2(3)	N(5)	S(3)	N(6)	100.7(3)						
H(45A)	9458(27)	3974(21)	5786(55)	1004	1	N(7)	S(4)	N(8)	100.8(3)	C(1)	N(1)	S(1)	105.4(5)						
H(45B)	8817(27)	4466(21)	6430(55)	1004	1	H(22)	-6510(4)	11259(4)	-4113(8)	54	1	C(2)	N(2)	S(1)	107.5(4)	C(7)	N(3)	S(2)	106.9(5)
H(4)	1386(4)	11191(4)	3225(9)	59	1	H(23)	-6149(4)	10265(4)	-3451(8)	50	1	C(12)	N(4)	S(2)	106.2(5)	C(20)	N(5)	S(3)	105.7(5)
H(5)	1334(4)	12311(4)	2931(9)	54	1	H(27)	-3148(4)	9361(3)	-538(8)	50	1	C(19)	N(6)	S(3)	107.1(4)	C(30)	N(7)	S(4)	108.0(4)
H(9)	-961(4)	9450(3)	1933(8)	50	1	H(37A)	5788(5)	5200(5)	2558(12)	95	1	C(29)	N(8)	S(4)	105.3(4)	C(43)	N(17)	C(39)	114.7(6)
H(10)	-909(4)	8336(4)	2285(9)	55	1	H(37B)	5856(5)	4514(5)	3365(12)	95	1	C(43)	N(17)	C(41)	108.4(6)	C(39)	N(17)	C(41)	112.6(7)
H(22)	-6510(4)	11259(4)	-4113(8)	54	1	H(38A)	6690(32)	5201(18)	5935(29)	111	1	C(43)	N(17)	C(37)	108.7(6)	C(39)	N(17)	C(37)	105.2(6)
H(23)	-6149(4)	10265(4)	-3451(8)	50	1	H(38B)	5845(6)	5465(28)	5797(34)	111	1	C(41)	N(17)	C(37)	106.9(6)	N(1)	C(1)	C(2)	114.9(6)
H(26)	-3535(4)	10355(4)	-1171(8)	53	1	H(38C)	6658(35)	5892(12)	5114(12)	111	1	N(1)	C(1)	C(6)	122.2(6)	C(2)	C(1)	C(6)	122.8(6)
H(27)	-3148(4)	9361(3)	-538(8)	50	1	H(39A)	6228(6)	4708(5)	-412(12)	97	1	N(2)	C(2)	C(1)	111.4(6)	N(2)	C(2)	C(3)	126.4(6)
H(37A)	5788(5)	5200(5)	2558(12)	95	1	H(39B)	6270(6)	4007(5)	361(12)	97	1	C(1)	C(2)	C(3)	122.2(6)	C(8)	C(3)	C(4)	124.0(6)
H(37B)	5856(5)	4514(5)	3365(12)	95	1	H(40A)	7102(7)	4038(29)	-2370(34)	121	1	C(8)	C(3)	C(2)	124.2(6)	C(4)	C(3)	C(2)	111.8(6)
H(38A)	6690(32)	5201(18)	5935(29)	111	1	H(40B)	7698(23)	4076(30)	-576(43)	121	1	C(5)	C(4)	C(3)	126.2(7)	C(4)	C(5)	C(6)	124.2(6)
H(38B)	5845(6)	5465(28)	5797(34)	111	1	H(40C)	7652(25)	4773(5)	-1360(73)	121	1	C(14)	C(4)	C(5)	122.3(6)	C(14)	C(6)	C(1)	124.9(7)
H(38C)	6658(35)	5892(12)	5114(12)	111	1	H(41A)	7621(6)	4818(5)	4438(13)	98	1	C(5)	C(6)	C(1)	112.8(6)	N(3)	C(7)	C(12)	112.8(6)
H(42A)	7434(14)	3571(12)	4126(68)	110	1	H(41B)	7986(6)	4514(5)	2542(13)	98	1	N(3)	C(7)	C(8)	126.0(6)	C(12)	C(7)	C(8)	121.1(6)
H(42B)	6943(33)	3456(8)	2139(13)	110	1	H(42A)	7434(14)	3571(12)	4126(68)	110	1	C(3)	C(8)	C(9)	124.1(6)	C(3)	C(8)	C(7)	124.1(6)
H(42C)	6547(18)	3763(6)	3994(71)	110	1	H(42B)	6943(33)	3456(8)	2139(13)	110	1	C(9)	C(8)	C(7)	111.8(6)	C(10)	C(9)	C(8)	126.0(7)
H(43A)	7956(6)	5578(5)	1472(13)	100	1	H(42C)	6547(18)	3763(6)	3994(71)	110	1	C(9)	C(10)	C(11)	123.9(6)	C(17)	C(11)	C(12)	123.8(6)
H(43B)	7562(6)	5894(5)	3317(13)	100	1	H(43A)	7956(6)	5578(5)	1472(13)	100	1	C(17)	C(11)	C(10)	122.9(6)	C(12)	C(11)	C(10)	113.3(6)
H(44A)	7354(10)	6494(16)	642(70)	109	1	H(44B)	6514(23)	6224(26)	1525(39)	109	1	N(4)	C(12)	C(11)	123.4(6)	N(4)	C(12)	C(7)	112.8(6)
H(44B)	6514(23)	6224(26)	1525(39)	109	1	H(44C)	6748(31)	5788(11)	-375(34)	109	1	C(11)	C(12)	C(7)	123.7(6)	N(9)	C(13)	C(14)	179.7(8)
H(44C)	6748(31)	5788(11)	-375(34)	109	1	Bond lengths [Å]						C(6)	C(14)	C(13)	121.6(7)	C(6)	C(14)	C(15)	125.7(7)

Bond lengths [Å]

atom	atom	distance	atom	atom	distance	atom	atom	atom	atom	atom	atom
C(1)(1)	C(45)	1.793(11)	C(1)(2)	C(45)	1.80(2)	C(19)	C(20)	C(21)	C(23)	C(21)	C(22)
S(1)	N(1)	1.622(6)	S(1)	N(2)	1.632(6)	C(23)	C(22)	C(21)	C(24)	C(21)	C(20)
S(2)	N(4)	1.609(6)	S(2)	N(3)	1.625(6)	C(23)	C(24)	C(25)	C(22)	C(23)	C(24)
S(3)	N(5)	1.624(6)	S(3)	N(6)	1.638(5)	C(25)	C(24)	C(19)	C(23)	C(24)	C(19)
S(4)	N(7)	1.628(5)	S(4)	N(8)	1.630(6)	C(26)	C(25)	C(30)	C(26)	C(25)	C(24)
N(1)	C(1)	1.342(8)	N(2)	C(2)	1.334(8)	C(27)	C(26)	C(25)	C(26)	C(27)	C(28)
N(3)	C(7)	1.321(8)	N(4)	C(12)	1.348(8)	C(27)	C(28)	C(27)	C(21)	C(35)	C(28)
N(5)	C(20)	1.354(8)	N(6)	C(19)	1.347(8)	C(27)	C(28)	C(29)	N(8)	C(29)	C(28)
N(7)	C(30)	1.358(8)	N(8)	C(29)	1.353(8)	N(8)	C(29)	C(30)	115.4(6)	C(28)	C(29)
N(9)	C(13)	1.141(10)	N(10)	-C(15)	1.143(9)	N(7)	C(30)	C(29)	110.5(5)	N(7)	C(30)
N(11)	C(16)	1.161(9)	N(12)	C(18)	1.150(9)	C(29)	C(30)	C(25)	121.9(6)	N(16)	C(31)
N(13)	C(36)	1.165(8)	N(14)	C(34)	1.153(9)	C(21)	C(32)	C(33)	120.1(6)	C(21)	C(32)
N(15)	C(33)	1.151(9)	N(16)	C(31)	1.170(9)	C(33)	C(32)	C(31)	114.0(6)	N(15)	C(33)
N(17)	C(43)	1.488(9)	N(17)	C(39)	1.501(9)	N(14)	C(34)	C(35)	179.2(8)	N(14)	C(34)
N(17)	C(41)	1.503(10)	N(17)	C(37)	1.573(9)	C(28)	C(35)	C(34)	119.5(6)	C(28)	C(35)
C(1)	C(2)	1.452(9)	C(1)	C(6)	1.466(9)	N(13)	C(36)	C(35)	174.1(8)	C(38)	C(37)
C(2)	C(3)	1.482(9)	C(3)	C(8)	1.419(9)	N(17)	C(39)	C(40)	110.8(7)	N(17)	C(41)
C(3)	C(4)	1.435(9)	C(4)	C(5)	1.381(9)	N(17)	C(43)	C(44)	114.3(7)	N(17)	C(44)
C(5)	C(6)	1.439(9)	C(6)	C(14)	1.390(9)	angles [deg]					
C(7)	C(12)	1.462(9)	C(7)	C(8)	1.497(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(8)	C(9)	1.443(9)	C(9)	C(10)	1.379(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(10)	C(11)	1.447(9)	C(11)	C(17)	1.407(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(11)	C(12)	1.438(9)	C(13)	C(14)	1.440(10)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(14)	C(15)	1.452(10)	C(16)	C(17)	1.435(10)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(17)	C(18)	1.433(10)	C(19)	C(20)	1.446(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(19)	C(24)	1.479(9)	C(20)	C(21)	1.462(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(21)	C(32)	1.407(9)	C(21)	C(22)	1.435(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(22)	C(23)	1.388(9)	C(23)	C(24)	1.425(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(24)	C(25)	1.430(9)	C(25)	C(26)	1.423(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom
C(25)	C(30)	1.464(9)	C(26)	C(27)	1.390(9)	atom	atom	atom	angle	atom	atom

C(5)	0.3384(9)	0.3122(6)	-0.223(1)	2.1(1)
C(6)	0.5357(10)	0.3202(6)	-0.040(1)	2.4(1)
H(1)	-0.0413	0.2527	-0.5156	2.3825



Intramolecular Distances

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	C(1)	1.731(6)	C(1)	C(2)	1.470(8)
S(1)	C(3)	1.721(6)	C(1)	C(5)	1.363(8)
N(1)	C(2)	1.265(8)	C(2)	H(1)	0.963
N(1)	C(3)	1.381(8)	C(3)	C(3*)	1.41(1)
N(2)	C(4)	1.147(8)	C(4)	C(5)	1.428(8)
N(3)	C(6)	1.137(8)	C(5)	C(6)	1.448(8)

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(1)	S(1)	C(3)	89.0(3)	S(1)	C(3)	N(1)	115.7(4)
C(2)	N(1)	C(3)	110.2(5)	S(1)	C(3)	C(3)	124.4(6)
S(1)	C(1)	C(2)	107.7(4)	N(1)	C(3)	C(3)	120.0(7)
S(1)	C(1)	C(5)	125.8(5)	N(2)	C(4)	C(5)	178.8(6)
C(2)	C(1)	C(5)	126.4(5)	C(1)	C(5)	C(4)	120.3(5)
N(1)	C(2)	C(1)	117.4(5)	C(1)	C(5)	C(6)	121.0(5)
N(1)	C(2)	H(1)	121.90	C(4)	C(5)	C(6)	118.7(5)
C(1)	C(2)	H(1)	120.68	N(3)	C(6)	C(5)	178.0(7)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	C ₁₂ H ₂ N ₆ S ₂
Formula Weight	294.31
Crystal Color	black, cube
Crystal Dimension	0.80 × 0.07 × 0.02 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 6.499(1) Å b = 9.458(2) Å c = 5.589(1) Å α = 91.13(2) $^\circ$ β = 104.26(1) $^\circ$ γ = 75.42(1) $^\circ$ V = 322.14(1) Å ³
Space Group	P̄1 (#2)
Z value	1
Density	1.517 g/cm ³
Fo ₀₀	148

◆ Intensity Measurement

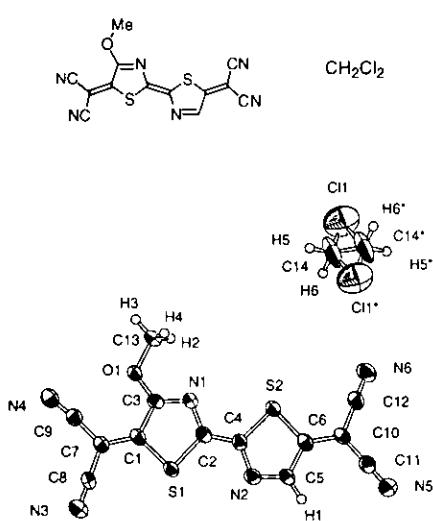
Diffractometer	Rigaku RAXIS-IV
Radiation	MoK α (λ = 0.71070 Å)
Temperature	23°C
2 θ _{max}	51.3°
No. of Reflections	1088

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS-86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	$\Sigma w(F_0 - F_c)^2$
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	1001 ($I > 3\sigma(I)$)
No. of Variables	91
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R : R ^{w2}	0.085 : 0.153
S ⁹	2.93

Positional parameters and B(eq) for

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.2605(2)	0.1164(1)	0.0818(2)	2.35(4)
N(1)	-0.0773(8)	0.1113(5)	-0.2891(8)	2.5(1)
N(2)	0.2361(9)	0.4590(6)	-0.6376(10)	3.2(1)
N(3)	0.6923(8)	0.3221(6)	0.1045(9)	3.0(1)
C(1)	0.2111(9)	0.2253(6)	-0.1820(10)	2.3(1)
C(2)	0.0139(9)	0.2017(6)	-0.356(1)	2.2(1)
C(3)	0.0354(9)	0.0527(6)	-0.055(1)	2.1(1)
C(4)	0.2817(9)	0.3949(6)	-0.452(1)	2.3(1)



Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	$(C_{13}H_{11}ON_6S_2)(CH_2Cl_2)_0.5$
Formula Weight	366.80
Crystal Color	black, plate
Crystal Dimensions	0.25 × 0.25 × 0.05 mm
Crystal System	triclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 9.941(5) Å b = 10.304(3) Å c = 9.101(3) Å α = 105.50(1) $^\circ$ β = 93.71(3) $^\circ$ γ = 115.75(3) $^\circ$ V = 791.4(6) Å^3
Space Group	P1 (#2)
Z value	2
D _{calc}	1.539 g/cm ³
F ₀₀₀	370
◆ Intensity Measurement	
Diffractometer	Rigaku RAXIS-4
Radiation	MoK α (λ = 0.71070 Å)
Temperature	-100°C
2 θ _{max}	51.6°
No. of Reflections	total: 2222

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SHELXS-86)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	$\Sigma w(F_o - F_c)^2$
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	1498 ($1 > 3\sigma(I)$)
No. of Variables	218
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R ; R ^w	0.073 ; 0.098
S ²	1.56

Positional parameters and B(eq)

atom	x	y	z	B(eq)
C1(1)	0.9090(5)	0.4468(5)	0.3386(6)	11.8(2)
S(1)	0.5102(2)	0.6909(2)	0.3209(2)	2.93(5)
S(2)	0.4422(2)	0.2191(2)	0.1841(2)	2.97(5)
O(1)	0.8093(5)	0.7202(5)	0.0637(6)	3.0(1)

N(1)	0.6328(6)	0.5349(6)	0.1499(7)	2.7(1)
N(2)	0.3236(7)	0.3794(7)	0.3529(7)	3.1(2)
N(3)	0.6184(8)	1.1062(8)	0.4238(9)	4.1(2)
N(4)	0.9315(8)	1.0855(8)	0.1240(9)	4.3(2)
N(5)	0.0134(8)	-0.1430(8)	0.3988(9)	4.1(2)
N(6)	0.3221(8)	-0.1974(8)	0.0870(9)	4.5(2)
C(1)	0.6548(7)	0.7837(8)	0.2322(9)	2.8(2)
C(2)	0.5251(8)	0.5224(8)	0.2393(9)	2.8(2)
C(3)	0.7005(8)	0.6723(9)	0.1425(9)	2.8(2)
C(4)	0.4319(8)	0.3895(8)	0.2640(9)	2.8(2)
C(5)	0.2482(8)	0.2414(8)	0.3554(9)	2.9(2)
C(6)	0.2934(8)	0.1309(8)	0.2712(9)	2.9(2)
C(7)	0.7142(8)	0.9370(8)	0.2481(9)	2.8(2)
C(8)	0.6591(8)	1.0310(9)	0.3455(10)	2.8(2)
C(9)	0.8354(8)	1.0121(9)	0.1759(9)	3.1(2)
C(10)	0.2276(8)	-0.0234(8)	0.2550(9)	2.7(2)
C(11)	0.1089(9)	-0.0896(9)	0.3348(10)	3.4(2)
C(12)	0.2804(9)	-0.1208(9)	0.1631(1)	3.4(2)
C(13)	0.8637(9)	0.6117(9)	-0.009(1)	3.5(2)
C(14)	1.041(3)	0.490(5)	0.444(5)	-13(1)
H(1)	0.1670	0.2128	0.4167	3.2886
H(2)	0.7825	0.5208	-0.0790	3.5180
H(3)	0.9415	0.6554	-0.0640	3.5180
H(4)	0.9077	0.5873	0.0703	3.5180
H(5)	1.0632	0.3941	0.4391	11.4925
H(6)	1.1405	0.5587	0.4316	11.4925
C(14*)	0.959(3)	0.510(5)	0.556(5)	13(1)
C(11*)	1.0910(5)	0.5532(5)	0.6614(6)	11.8(2)
H(5*)	0.9368	0.6059	0.5609	11.4925
H(6*)	0.8595	0.4413	0.5684	11.4925

Intramolecular Distances Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	distance	ADC(*)	atom	atom	distance
C(11)	C(14)	1.39(3)	I	N(4)	C(9)	1.153(9)
C(11)	C(14)	1.88(4)	76602	N(5)	C(11)	1.155(9)
S(1)	C(11)	1.732(7)	I	N(6)	C(12)	1.14(1)
S(1)	C(2)	1.772(7)	I	C(1)	C(3)	1.48(1)
S(2)	C(4)	1.762(8)	I	C(1)	C(7)	1.386(9)
S(2)	C(6)	1.735(7)	I	C(2)	C(4)	1.369(9)
O(1)	C(3)	1.324(8)	I	C(5)	C(6)	1.45(1)
O(1)	C(13)	1.469(9)	I	C(6)	C(10)	1.391(9)
N(1)	C(2)	1.369(9)	I	C(7)	C(8)	1.45(1)
N(1)	C(3)	1.300(8)	I	C(7)	C(9)	1.43(1)
N(2)	C(4)	1.372(9)	I	C(10)	C(11)	1.44(1)
N(2)	C(5)	1.295(9)	I	C(10)	C(12)	1.43(1)
N(3)	C(8)	1.13(1)	I	C(14)	C(14*)	1.40(7)

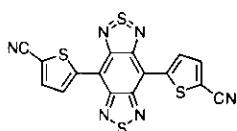
Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles Involving the Nonhydrogen Atoms

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
C(14)	C(11)	C(14)	48(2)	N(2)	C(5)	C(6)	116.8(7)
C(1)	S(1)	C(2)	88.7(4)	S(2)	C(6)	C(5)	109.3(5)
C(4)	S(2)	C(6)	88.1(3)	S(2)	C(6)	C(10)	123.6(6)
C(3)	O(1)	C(13)	116.2(5)	C(5)	C(6)	C(10)	127.0(7)
C(2)	N(1)	C(3)	110.1(6)	C(1)	C(7)	C(8)	120.6(6)
C(4)	N(2)	C(5)	110.6(6)	C(1)	C(7)	C(9)	122.8(7)
S(1)	C(1)	C(3)	108.3(5)	C(8)	C(7)	C(9)	116.5(6)
S(1)	C(1)	C(7)	123.7(6)	N(3)	C(8)	C(7)	178.7(8)
C(3)	C(1)	C(7)	128.0(7)	N(4)	C(9)	C(7)	173.1(8)
S(1)	C(2)	N(1)	115.6(5)	C(6)	C(10)	C(11)	121.5(7)
S(1)	C(2)	C(4)	120.9(6)	C(6)	C(10)	C(12)	121.0(7)
N(1)	C(2)	C(4)	123.5(7)	C(11)	C(10)	C(12)	117.5(7)
O(1)	C(3)	N(1)	124.8(7)	N(5)	C(11)	C(10)	179.9(9)
O(1)	C(3)	C(1)	117.9(6)	N(6)	C(12)	C(10)	178.7(9)
N(1)	C(3)	C(1)	117.3(6)	C(1)	C(14)	C(1)	132(2)
S(2)	C(4)	N(2)	115.2(5)	C(1)	C(14)	C(14)	85(2)

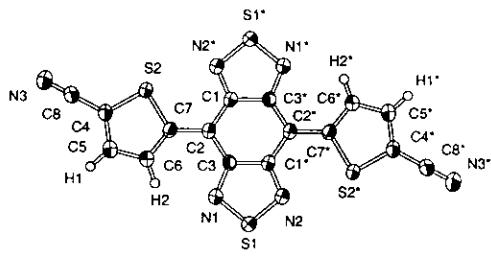
S(2) C(4) C(2) 122.4(5) Cl(1) C(14) C(14) 47(3)
 N(2) C(4) C(2) 122.4(7)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.



	atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.2748(3)	0.8296(1)	0.51782(7)	3.53(3)	
S(2)	1.0079(2)	0.4664(1)	0.31768(6)	2.96(3)	
N(1)	0.4794(8)	0.7703(4)	0.4584(2)	3.18(8)	
N(2)	0.2057(8)	0.6959(4)	0.5669(2)	3.05(8)	
N(3)	1.410(1)	0.5397(5)	0.1418(3)	4.8(1)	
C(1)	0.6559(8)	0.4080(4)	0.4624(3)	2.56(8)	
C(2)	0.6669(8)	0.5436(4)	0.4338(2)	2.50(8)	
C(3)	0.5056(8)	0.6346(4)	0.4740(2)	2.57(8)	
C(4)	1.1066(9)	0.5913(5)	0.2540(3)	3.02(9)	
C(5)	1.002(1)	0.7162(5)	0.2704(3)	3.50(10)	
C(6)	0.8416(10)	0.7118(5)	0.3350(3)	3.27(9)	
C(7)	0.8222(8)	0.5835(4)	0.3677(2)	2.60(8)	
C(8)	1.276(1)	0.5627(5)	0.1915(3)	3.45(9)	
H(1)	1.0191	0.7970	0.2364	3.6698	
H(2)	0.7363	0.7883	0.3503	3.2053	

Intramolecular Distances



atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	N(1)	1.597(4)	C(2)	C(3)	1.414(6)
S(1)	N(2)	1.601(4)	C(2)	C(7)	1.456(5)
S(2)	C(4)	1.721(4)	C(4)	C(5)	1.372(6)
S(2)	C(7)	1.740(4)	C(4)	C(8)	1.429(6)
N(1)	C(3)	1.363(5)	C(5)	C(6)	1.400(6)
N(2)	C(1*)	1.350(5)	C(5)	H(1)	0.979
N(3)	C(8)	1.133(7)	C(6)	C(7)	1.380(6)
C(1)	C(2)	1.418(6)	C(6)	H(2)	0.965
C(1)	C(3*)	1.450(5)			

Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	C ₁₆ H ₁₄ N ₆ S ₄
Formula Weight	408.49
Crystal Color	deep blue, plate
Crystal Dimension	0.25 × 0.07 × 0.07 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 4.8860(2) Å b = 9.8511(3) Å c = 16.2386(7) Å β = 98.361(4)° V = 773.29(5) Å ³
Space Group	P2 ₁ /n (#14)
Z value	2
D _{calc}	1.754 g/cm ³
F ₀₀₀	412

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	CuKα (λ = 1.54178 Å)
Temperature	23°C
2θ _{max}	148.4°
No. of Reflections	Total: 1866 Unique: 1669 (R _{int} = 0.021)

◆ Structure Solution and Refinement

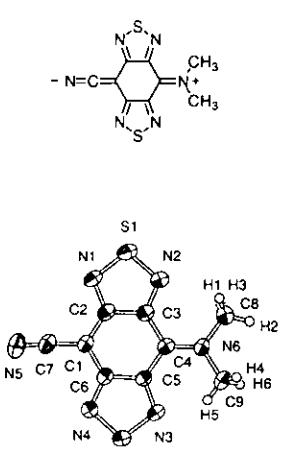
Structure Solution	Direct Methods (SIR92)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(F _o - F _c) ²
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	1332 (I > 3σ(I))
No. of Variables	119
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R ; R ^w	0.071 ; 0.109
S ²	2.37

Positional parameters and B(eq) for

Intramolecular Bond Angles

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(1)	S(1)	N(2)	101.3(2)	S(2)	C(4)	C(5)	112.3(3)
C(4)	S(2)	C(7)	91.0(2)	S(2)	C(4)	C(8)	121.9(3)
S(1)	N(1)	C(3)	107.3(3)	S(1)	C(5)	C(4)	125.8(4)
S(1)	N(2)	C(1)	107.1(3)	C(4)	C(5)	C(6)	123.5(4)
N(2)	C(1)	C(2)	123.6(4)	C(4)	C(5)	H(1)	123.80
N(2)	C(1)	C(3)	112.6(4)	C(6)	C(5)	H(1)	123.28
C(2)	C(1)	C(3)	123.8(4)	C(5)	C(6)	C(7)	113.2(4)
C(1)	C(2)	C(3)	113.3(4)	C(5)	C(6)	H(2)	123.20
C(1)	C(2)	C(7)	123.0(4)	C(7)	C(6)	H(2)	123.15
C(3)	C(2)	C(7)	123.6(4)	S(2)	C(7)	C(2)	121.9(3)
N(1)	C(3)	C(1)	111.7(4)	S(2)	C(7)	C(6)	110.9(3)
N(1)	C(3)	C(2)	125.4(4)	C(2)	C(7)	C(6)	127.1(4)
C(1)	C(3)	C(2)	122.9(4)	N(3)	C(8)	C(4)	179.7(6)

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.



Experimental details

◆ Crystal Data

Formula	C ₉ H ₆ N ₆ S ₂
Formula Weight	262.31
Crystal Color	deep blue, needle
Crystal Dimension	0.55 × 0.15 × 0.10 mm
Crystal System	monoclinic
Lattice Type	Primitive
Lattice Parameters	a = 7.3892(4) Å b = 16.906(1) Å c = 8.3779(5) Å β = 94.810(5) V = 1042.9(1) Å ³

Space Group

Z value

Calc

F₀₀₀

P2₁/n (#14)

4

1.670 g/cm³

536

◆ Intensity Measurement

Diffractometer	Enraf-Nonius CAD4
Radiation	CuKα (λ = 1.54178 Å)
Temperature	23°C
2θ _{max}	148.4°
No. of Reflections	Total: 2380 Unique: 2212 (R _{int} = 0.012)

◆ Structure Solution and Refinement

Structure Solution	Direct Methods (SIR88)
Refinement	Full-matrix least-squares
Function minimized	Σω(F _o - F _c) ²
Least Square Weights	1a)
No. of Observation	1442 (I > 3σ(I))
No. of Variables	155
All non-hydrogen atoms	anisotropic
Hydrogen atoms	calcd., no refinement
R : R _w	0.082 : 0.122
S ²	2.41

C(2)	0.8295(7)	-0.0063(3)	0.6639(6)	3.1(1)
C(3)	0.7609(7)	0.0700(3)	0.6093(6)	3.0(1)
C(4)	0.6818(7)	0.0842(3)	0.4471(6)	2.9(1)
C(5)	0.6766(7)	0.0144(3)	0.3484(6)	2.8(1)
C(6)	0.7473(7)	-0.0610(3)	0.4067(6)	3.0(1)
C(7)	0.8997(8)	-0.1474(4)	0.6118(7)	3.8(1)
C(8)	0.601(1)	0.2229(4)	0.4979(8)	5.2(2)
C(9)	0.579(1)	0.1728(4)	0.2237(8)	5.4(2)
H(1)	0.7129	0.2355	0.5548	4.8260
H(2)	0.5534	0.2670	0.4401	4.8260
H(3)	0.5154	0.2096	0.5778	4.8260
H(4)	0.6554	0.2151	0.1931	5.8999
H(5)	0.5908	0.1288	0.1612	5.8999
H(6)	0.4537	0.1927	0.2070	5.8999

Intramolecular Distances

atom	atom	distance	atom	atom	distance
S(1)	N(1)	1.617(5)	C(1)	C(6)	1.408(7)
S(1)	N(2)	1.598(5)	C(1)	C(7)	1.421(7)
S(2)	N(3)	1.594(5)	C(2)	C(3)	1.447(7)
S(2)	N(4)	1.605(5)	C(3)	C(4)	1.453(7)
N(1)	C(2)	1.354(6)	C(4)	C(5)	1.439(7)
N(2)	C(3)	1.351(7)	C(5)	C(6)	1.447(7)
N(3)	C(5)	1.361(6)	C(8)	H(1)	0.944
N(4)	C(6)	1.355(7)	C(8)	H(2)	0.941
N(5)	C(7)	1.147(8)	C(8)	H(3)	0.984
N(6)	C(4)	1.333(6)	C(9)	H(4)	0.958
N(6)	C(8)	1.460(8)	C(9)	H(5)	0.918
N(6)	C(9)	1.472(7)	C(9)	H(6)	0.985
C(1)	C(2)	1.398(8)			

Distances are in angstroms. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Intramolecular Bond Angles

atom	atom	atom	angle	atom	atom	atom	angle
N(1)	S(1)	N(2)	101.0(2)	C(3)	C(4)	C(5)	113.1(4)
N(3)	S(2)	N(4)	101.1(2)	N(3)	C(5)	C(4)	125.8(5)
S(1)	N(1)	C(2)	106.5(4)	N(3)	C(5)	C(6)	111.7(5)
S(1)	N(2)	C(3)	107.5(4)	C(4)	C(5)	C(6)	122.5(5)
S(2)	N(3)	C(5)	107.6(4)	N(4)	C(6)	C(1)	124.2(5)
S(2)	N(4)	C(6)	107.0(4)	N(4)	C(6)	C(5)	112.6(4)
C(4)	N(6)	C(8)	124.0(5)	C(1)	C(6)	C(5)	123.2(5)
C(4)	N(6)	C(9)	123.2(5)	N(5)	C(7)	C(1)	176.7(7)
C(8)	N(6)	C(9)	112.8(5)	N(6)	C(8)	H(1)	110.24
C(2)	C(1)	C(6)	115.7(5)	N(6)	C(8)	H(2)	111.99
C(2)	C(1)	C(7)	123.8(5)	N(6)	C(8)	H(3)	109.32
C(6)	C(1)	C(7)	120.4(5)	H(1)	C(8)	H(2)	110.72
N(1)	C(2)	C(1)	124.7(5)	H(1)	C(8)	H(3)	107.08
N(1)	C(2)	C(3)	112.7(5)	H(2)	C(8)	H(3)	107.32
C(1)	C(2)	C(3)	122.5(5)	N(6)	C(9)	H(4)	109.46
N(2)	C(3)	C(2)	112.2(5)	N(6)	C(9)	H(5)	111.17
N(2)	C(3)	C(4)	124.7(5)	N(6)	C(9)	H(6)	109.37
C(2)	C(3)	C(4)	123.0(5)	C(2)	C(3)	C(9)	111.57
N(6)	C(4)	C(3)	123.6(5)	H(4)	C(9)	H(6)	105.98
N(6)	C(4)	C(5)	123.4(5)	H(5)	C(9)	H(6)	109.14

Angles are in degrees. Estimated standard deviations in the least significant figure are given in parentheses.

Positional parameters and B(eq) for

atom	x	y	z	B(eq)
S(1)	0.8792(2)	0.08450(10)	0.8811(2)	4.15(4)
S(2)	0.6248(2)	-0.07975(9)	0.1370(2)	4.01(4)
N(1)	0.9008(6)	-0.0051(3)	0.8181(5)	3.6(1)
N(2)	0.7839(7)	0.1259(3)	0.7245(6)	3.8(1)
N(3)	0.6020(6)	0.0093(3)	0.1946(5)	3.38(10)
N(4)	0.7258(7)	-0.1188(3)	0.2948(6)	3.6(1)
N(5)	0.9584(9)	-0.2088(3)	0.6428(8)	5.4(2)
N(6)	0.6219(7)	0.1546(3)	0.3944(5)	3.38(10)
C(1)	0.8261(7)	-0.0726(3)	0.5639(6)	3.1(1)