総合論文

カルコゲン元素(S, Se, Te)の新規な異常原子価, ジカチオンの化学

藤原 尚*・古川 尚道*

Chemistry of Dications as a Novel Unusual Valency of Chalcogen Elements (S, Se, Te)

Hisashi FUJIHARA* and Naomichi FURUKAWA*

Dications bonded by two positively charged heteroatoms have received a little attention, and study of their properties is of great interest. This article presents the preparation, structure, and properties of σ -bonded dications from the medium-sized cyclic compounds containing S, Se and Te atoms. Both the oxidation of 1,5-dithiacyclooctane(1,5-DTCO), the related selenium and tellurium derivatives(1,5-DSeCO, 1,5-DTeCO), and their dibenzocyclooctane derivatives using either concd H_2SO_4 or oxidizing agent such as NOBF_4 and the treatment of their monooxide in concd H_2SO_4 or with $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ revealed the formation of dications containing transannular bond between two heteroatoms. The structures of the dication salts of 1,5-DTCO and 1,5-DSeCO were determined by X-ray crystallographic analysis. These dications act as an oxidant or as an electrophile depending on the added reagents. These new species are of particular interest and become attractive if one could prepare the analogous derivatives bearing multiheteroatoms. As typical example, inspection of the spectrum of the dication of the tris-sulfide, 1,11-(methanthiomethano)-5*H*, 7*H*-dibenzo[*b, g*][1,5] dithiocin, and its oxides in concd D_2SO_4 indicated that the central sulfur atom should have a hypervalent bonding structure composed of two sulfur and two carbon ligands *i. e.*, 10-S-4(C_2S_2).

Key words : Heteroatom; Cation radical; Dication; Hypervalent; Unusual valency; Transannular interaction; Electrochemical oxidation; Cyclic trissulfide; Cyclic bisselelide; Cyclic bistelluride.

1. はじめに

分子内にヘテロ原子(N, S)を2個含む中員環状化合物, 特に8員環では1,5-位の原子同士での渡環相互作用(Transannular interaction)の強いことが知られている^{1,2)}。例えば, 硫黄原子間の渡環相互作用によるカチオン種の安定化が1,5-ジチアシクロオクタン(1,5-DTCO:1)の電極酸化に見られる。即ち1,5-DTCOのサイクリックボルタノグラム(CV)には, ひとつの酸化ピークのみが観測され, 酸化電位は+0.34 V (Ag/0.1 M AgNO_3)と一般のスルフィドよりも約0.8~1

Vも低く, その酸化還元過程は可逆である³⁾。通常ジアルキルスルフィドの電極酸化は不可逆である。この1,5-DTCOに見られる電極酸化の異常性は次のように考えられる。即ち, 1,5-位の硫黄原子同士の lone-pair lone-pair 相互作用の強いことは光電子スペクトル(photoelectron spectrum)より明らかで, 1,5-DTCOは酸化され易くなっており, 一電子酸化により生じたカチオンラジカル(1,5-DTCO^{•+})は二中心三電子結合(2-center 3-electron bond)を形成し安定化をうけるが, さらに電極表面で酸化が進み安定な二中心二電子結合(2-center 2-electron bond)をもつジカチオン(1,5-DTCO²⁺)を生成

* 筑波大学化学系()

* Department of Chemistry, University of Tsukuba, ()

Fig. 1

する(スキーム1)(図1)。1,5-DTCOのCVの詳細な解析より1,5-DTCO^{•+}と1,5-DTCO²⁺との電位差は約20 mVである。これは1,5-DTCOから1,5-DTCO^{•+}への電子移動よりも1,5-DTCO^{•+}から1,5-DTCO²⁺への電子移動がより容易であることを示す。これらのカチオンラジカルおよびジカチオン塩は一電子酸化剤(NOBF₄)を用いる一電子および二電子酸化により得られる⁴⁾。1,5-DTCOの二中心三電子結合については、水溶液のバルラジオリシス法を用いて、OHラジカルによる一電子酸化で生成するジアルキルスルフィドのカチオンラジカルの性状が詳しく研究されており、この結合は2個のσ電子と1個のσ*電子からなり、そのエネルギー状態は図1のように示され、UV吸収バンドはσ-σ*遷移に対応することが知られている⁵⁾。

ところで、1,5-DTCO誘導体(スルホキシド、スルフィリミン、スルホニウム塩)のX線回折の結果は硫黄-硫黄原子間渡環相互作用の存在を示す(表1)。表からわかるように1位の硫黄原子に電子吸引性基が置換するとS₁-S₂の距離が硫黄原子のvan der Waals接触距離(3.7Å)より短く、X...S...Sの角度はほぼ180°と直線を示しS₁の立体配置はhypervalent構造が示唆される⁶⁾。1,5-DTCOのモノスルホキシド(2)と濃硫酸との反応では、¹H、¹³C-NMRスペクトルおよび同位体実験より、ジチアジカチオンの生成を確認し、濃硫酸溶液を無水ジエチルエーテルで処理することによりジチアジカチオン塩を白色の粉末状結晶として得た(スキーム2)⁷⁻⁹⁾。

Table 1 Transannular S...S interaction in 1,5-DTCO derivatives.

X	S...S (Å)	X-S...S (°)
NTs ^{a)}	3.143	177.8
CH ₃ ^{b)}	3.259	174.0
O ^{c)}	3.175	176.9

a) Sulfilimine b) Sulfonium salt c) Sulfoxide

Scheme 2

以上述べたようにS-S間でσ結合形成するジチアジカチオンは二電子酸化(スキーム1)または硫黄原子上での置換反応(スキーム2または下記に述べるスキーム3)により得ることができる。ところがこれらのジカチオン塩(アニオンがBF₄⁻, HSO₄⁻)は、X線回折を行うことができなかった。最近筆者らは、スルホキシド2とトリフルオロメタンスルホン酸無水物、(CF₃SO₂)₂O、との反応により安定な結晶を得、X線結晶解析により、硫黄-硫黄原子間でσ結合を持つジカチオン塩の構造を初めて明らかにした¹⁰⁾。このジカチオン塩は隣接するヘテロ原子同士がカチオンという今までにない構造のもので、ひとつの異常原子価(unusual valency)である。なお、セレン、テルル原子についてはその存在すら提唱されていなかった。本稿は、第16族元素である硫黄、セレン、テルルのジカチオン生成、構造および反応性について、筆者らの最近の研究結果を主に紹介する。

2. ジチアジカチオン(>S⁺-S⁺<)

2.1. 1,5-DTCO ジカチオン塩の生成と構造 1,5-DTCOの安定なジチアジカチオン塩(3)は無水塩化メチレン中-20℃でスルホキシド2と(CF₃SO₂)₂Oとの反応により無色の結晶として得られる(スキーム3)¹¹⁾。この

Scheme 3

反応は中間体にトリフルオロメタンスルホニルオキシスルホニウム塩が生じ5位の硫黄原子による渡環反応によりジカチオン生成へと進行し、CF₃SO₃⁻の塩基性が非常に弱いためσ位のプロトン引き抜きは起こらず、転位生成物は全く得られない。一方、2と無水酢酸との反応ではPummerer転位生成物を与える(スキーム4)¹²⁾。

Fig. 2

Scheme 4

ジカチオン塩 3{1,5-dithioniabicyclo[3.3.0]octane bis(trifluoromethanesulfonate)} の X 線結晶構造は¹³⁾、図 2 に示すように、S(1)-S(2)の距離は 2.12 Å と通常のジスルフィド(RS-SR)の結合距離 2.08 Å より僅かに長いことが明らかに S⁺-S⁺ 結合が形成されている。8 員環の立体配座は非常に歪んだ chair-chair 形である。この塩の興味深い点はジカチオン(S⁺-S⁺)とアニオン(CF₃SO₃⁻)との極めて強い S...O 相互作用にあり、その距離は 2.68 Å と van der Waals 接触距離(3.25 Å)より非常に短く、S⁺-S⁺...O の角度は 176.3° とほぼ直線であり、hypervalent 型硫黄化合物に見られる構造をしている。

2.2. 反応性 ジチアジカチオン塩 3 の反応としては、主に 3 つのタイプが考えられる。i) 求核剤による S⁺ 原子上への置換反応、ii) 塩基等による α-プロトンの引き抜き反応、iii) それらによる電子移動反応である。実際、ジカチオン塩 3 は親電子剤または酸化剤として作用することが判った^{14, 15, 18)}。

3 の反応で最も興味深いのは塩基との反応である。通常スルホニウム塩は塩基との反応でイリドを生じることは良く知られている(スキーム 5)¹⁶⁾。ところが驚くべき

Scheme 5

ことに、3 とフルオレニルアニオン(4)との反応では、α-位のプロトン引き抜き反応は起こらず、酸化還元反応による生成物を得た(スキーム 6)¹⁷⁾。本反応は 9-メチルフルオレニルリチウム(5)と 3 との反応により、9-

Scheme 6

メチルフルオレニルラジカルの生成を UV スペクトルにより検出し、カルバニオン 4 から 3 への一電子移動により進行していることが判った。即ちフルオレニルアニオン 4 は塩基としてではなく電子供与体として作用している。このような塩基による 3 の還元反応は NaOMe, KOBu^t, LiBu^t, LiNPr₂-i を用いたときにも見られ、3 の α 位を重水素化した 3a との反応においても還元生成物 1a に H-D 交換は全く見られず(スキーム 7)、本反応も電子移動過程を経て進行していると考えられる。

Scheme 7

3. 環状トリスルフィドのジカチオン

中員環状ビススルフィドの渡環反応(transannular reaction)より誘起されるジカチオン生成は multicenter での S-S 相互作用に興味をもたれるが、筆者らの研究までその報告例はなかった¹⁹⁾。

3.1. 非環状トリスルフィドにおける S-S-S 相互作用 2,6-ビス(メチルチオメチル)フェニルフェニルスルフィド(6)を合成し、6 および類似体の電極酸化を

CV を用いたところ, 6 の酸化電位(E_p vs. SCE)は分子内 S-S-S 相互作用により他のスルフィド 7, 8, 9 より低い[E_p : 6: 1.15 V, 7: 1.34 V, 8: 1.55 V, 9: 1.82 V]²⁰⁾。

化合物 6 のスルホキシド(10)は X 線結晶解析より S(1)と S(2)の距離が 3.47 Å と S-S van der Waals 半径の和より短く相互作用し易い位置にある(図 3)²¹⁾。10 の濃硫酸溶液の ¹H-NMR スペクトルはジカチオン 11 の生成を示し, 後に加水分解すると, ベンジル側の硫黄原子が酸化されたスルホキシド(12), ビススルホキシド(13)およびスルフィド 6 がほぼ定量的に生成比 6:1:1 で得られる(スキーム 8)²⁰⁾。また, スルホキシド 12 の濃硫酸溶液も同様の結果を示す。

Scheme 8

Fig. 3

3.2. 芳香環を有する環状トリスルフィドのジカチオン 分子内硫黄原子 3 個の相互作用をより明確にするために, ジチア[3.3]メタシクロファンのベンゼン環を硫黄原子で架橋した, 1, 11-(メタノチアメタノ)-5*H*, 7*H*-ジベンゾ[*b*, *g*][1, 5]ジチオシン(14)を合成した²²⁾。14 の X 線結晶解析より 8 員環は chair-chair 形である

(図 4)²¹⁾。また, 14 の重クロロホルム中の ¹H-NMR スペクトルはメチレンプロトンが δ 3.89, 4.94($J=14$ Hz)に一組の AB カルテットとして現れ chair-chair 形を示す。

スルホキシド(15)の ¹H-NMR(CDCl₃)はメチレンプロトンが δ 3.87, 4.93($J=14$ Hz)と δ 4.29, 5.54($J=12$ Hz)に 2 組の AB カルテットとして観測され立体配座は chair-chair 形である。ところが, 15 の濃硫酸(concd. D₂SO₄)溶液の NMR スペクトルを測定したところ, クロロホルム溶液のスペクトルとは異なり, ¹H-NMR はメチレンプロトンが boat-boat 形構造を示す 1 組の AB カルテットとして δ 4.11, 4.63($J=17$ Hz)に現れ, ¹³C-NMR においてはメチレン炭素が δ 40.1, 64.9(CDCl₃)から 1 本のピークとして δ 43.6(D₂SO₄)に観測され, S-S-S 相互作用によるジカチオン(14 a)の生成を示した(スキーム 9)²²⁾。15 の濃硫酸溶液を加水分解すると驚くべきことに得られたモノスルホキシドは(16)のみであった。このように 3 個の硫黄原子をベンゼン環で固定すると, 攻撃点がアルキル型硫黄(スキーム 8)からアリール型硫黄原子に変化することが判った。同様のジカチオン生成は

Fig. 4

Scheme 9

スルホキシド 16 の濃硫酸溶液においても確認し、さらに 16 の酸素を ^{18}O で標識し、同様の処理を行うと酸素は完全に ^{16}O に変換しており、16 は濃硫酸中ではプロトン化した後ジカチオン 14a を与えることは明らかである。

ジカチオン塩はスルフィド 14 と濃硫酸との反応溶液をエーテルで沈澱させる方法および NOPF_6 を 2 当量用いる二電子酸化により得られるがいずれもスペクトル測定が困難であり、(スキーム 10) に示す方法により安定なジカチオン塩を得た。これらの塩も加水分解後はスルホキシド 16 のみを与える。

Scheme 10

ところが(スキーム 8)に示す結果、および(スキーム 11)に示すジベンゾジチオシンのスルホキシド(17, 18)の濃硫酸溶液もジカチオン(19)を生成、加水分解後はベンジル側の硫黄原子が酸化されたスルホキシド(18)のみを与える(スキーム 11)⁸⁾。これに反し、ジカチオン 14a

Scheme 11

と水との反応は全て、スルホキシド 16 のみである。これはジカチオン 14a においてアリール型硫黄原子上のスルファン型 hypervalent 結合はベンゼン環の π 電子とほぼ直交した型をとっている。従って 14a は 19 とは異なり固定された構造であり、アリール型の硫黄原子は π 軌道との重なりができないので正電荷がより高くなり、水の攻撃を優先的に受けると考えられる。

ジカチオン 14a の生成は環内にジスルフィド鎖を 2 個持つトリチオニ誘導体(20)と濃硫酸または 2 NOPF_6 との反応においても、2 個の硫黄原子の脱硫を伴う反応として見いだされた(スキーム 12)²³⁾。

Scheme 12

化合物 14 を基本骨格とする化合物群の例として、ジベンゾジチオシンを二重結合で架橋した、1, 11-(エテノ)-5H, 7H-ジベンゾ[b, g][1, 5]ジチオシン(21)を合成した²⁴⁾。21 の X 線結晶解析より 8 員環は chair 形であり、二重結合の C-C 距離は 1.36 Å で通常のオレフィンより僅かに長い(図 5)²⁵⁾。

スルフィド 21 の concd. D_2SO_4 溶液の高分解能 ^1H , ^{13}C -NMR スペクトルは、ジカチオン(22)の生成を示し、

Scheme 13

Fig. 5

Fig. 6

この溶液の加水分解生成物はモノスルホキシド(23)のみである²⁴⁾。23はX線結晶解析より *endo* 体(図6)であることから²⁵⁾, ジカチオン 22 の生成が支持される。

さらにジカチオン 22 は 21 とメタククロ過安息香酸(*m*CPBA)との酸化反応により得られるスルホキシドの *exo* 体-23 あるいは *endo* 体-23 から濃硫酸との反応においても生成するが加水分解生成物はいずれの場合も *endo* 体-23 のみである(スキーム 14)²⁵⁾。一方, 二重結合の無いジベンゾジチオシン 24 は濃硫酸で分解する。これらの結果より, ジカチオン 22 は $p\pi-(S^+-S^+)$ 相互作用により安定化していることが考えられる。

Scheme 14

ジカチオン 14a の中心硫黄原子はスルファン型 hypervalent 結合からなり, アピカル位は硫黄原子である。一般に硫黄原子の超原子価化合物, スルファン(sulfurane)はアピカル位が電気陰性基の酸素原子, トリフルオロメチル基からなるが²⁶⁾, 14a はスルファンとしては新規な構造である。一方, アピカル位が窒素原子から成るジカチオン(25)も得ている(スキーム 15)^{27, 28)}。化合物 26 は *t*-BuOCl との反応で 6 配位有機硫黄化合物(27)を与える(スキーム 16)²⁹⁾。27 のようにアピカル位が窒素原子からなる高配位ジクロロジアザスルファンは

Scheme 15

Scheme 16

初めての例である。

3.3. 脂肪族トリスルフィドのジカチオン 3,7,9-トリチアビシクロ[3.3.1]ノナン(28)の立体配座は, X線結晶解析(図7)および重クロロホルム中での高分解能 ¹H-NMR スペクトルより chair-chair 形であることが

判った³⁰⁾。サイクリックボルタノグラム(CV)より, 28 の酸化電位は 1,4-ジチアシクロヘキサン(29)より 800 mV も低く, 通常のアシルスルフィドや 29 よりも酸化され易い。このことは, 分子内の 3 個の硫黄原子による S-S 相互作用に起因している。高分解能 ¹H,

Fig. 7

^{13}C -NMR スペクトルより 28 は濃硫酸中でジカチオン (30) を生成しこれは 30a と 30b との平衡にあり, 加水分解後はスルホキシド (31) を与える (スキーム 17)³⁰⁾。スルホキシド 31 の α 位を重水素化した 31a の濃硫酸溶液を加水分解するとスルホキシド 31a および 31b を生成比 1:1 で与える (スキーム 18)。一方, ビススルフィド 29 は濃硫酸とは全く反応しないことより, ジカチオン生成に 3 個の硫黄原子が関与していることは明らかである。

Scheme 17

Scheme 18

ノナン系におけるジカチオン塩はスルホキシド 31 とトリフルオロメタンスルホン酸無水物との反応により得られた³¹⁾。

4. 非平面性芳香族ビススルフィドのジカチオン

カルコゲン元素を含む平面性芳香族化合物のカチオンラジカルの生成, 反応については多数報告されているが, ジカチオンに関しては少ない。一方, 含硫黄非平面性芳香族化合物における酸化還元挙動, カチオンラジカルおよびジカチオン生成についての報告例は殆ど見あたらない。筆者らは, 硫黄原子でナフタレン環のペリ位を架橋した, ジナフト-1,5-ジチオシン (32) を合成した³²⁾。32 の電極酸化は可逆で酸化電位は +0.7 V (Ag/Ag^+) である。これとは対照的に, 他の 1,8-ジチオナフタレン誘導体の酸化還元挙動は不可逆である³³⁾。32 の濃硫酸溶液の ESR スペクトル ($g=2.0092$) は, カチオンラジカル (33) の生成を示した。この溶液を加水分解すると, 32 とスルホキシド (35) が生成比 1:1 で得られた (スキーム 19)。これはカチオンラジカル 33 が不均化し 32 とジカチオン 34 が生じ水と反応したものと考えている。

モノスルホキシド 35 は濃硫酸中で安定なジカチオン 34 を生成し, 高分解能 ^1H , ^{13}C -NMR スペクトルおよび同位体実験により確認した。即ち 35 の酸素原子を ^{18}O

Scheme 19

で標識し, その濃硫酸溶液を加水分解すると ^{18}O は全く検出されないことからジカチオン 34 の生成が支持される (スキーム 20)。さらに 35 の α 位を重水素でラベル化した 35a の濃硫酸溶液の加水分解生成物には酸素原子の不均化が 1:1 で見られた (スキーム 20a)。

Scheme 20

Scheme 20 a

32 は歪んだ立体構造をしているため硫黄原子上に生じたカチオン種は, ナフタレン環の π 電子による安定化よりペリ位での S-S 相互作用による安定化の方が大きいと考えられる。チアントレン (Th) はその立体構造

が可動的であることからカチオン種がベンゼン環のみにより安定化していることは対照的である。

ところで, ビススルフィド 32 のセレン誘導体(36)は濃硫酸には安定でカチオンラジカル(37)を生成し, セレノキシド(38)からは濃硫酸中ジカチオン(39)を生成する。一方, スルフィド 32 のクロロホルム溶液は安定であるが, セレニド 36 のクロロホルム溶液は自然光下, 空气中でセレノキシド 38 と数種の生成物を与える。これは 36 の低い酸化電位に依存していると考えている³⁴⁾。

5. ジセレナジカチオン(Se^+-Se^+)

5.1. ジセレナジカチオンの生成と構造 環状ビスセレニド, 1,5-ジセレナシクロオクタン(1,5-DSeCO : 40)を合成し, CV によりその電気化学的挙動を調べた。40 の酸化ピークは+0.25 V (Ag/Ag⁺)にみられ, その酸化還元過程は可逆であるのに対し, *n*-ヘキシルセレニドの酸化還元過程は不可逆でその酸化電位は 40 よりも約 700 mV 高い³⁵⁾。40 の酸化電位の異常な低さおよび可逆性は, アルキルセレニドとしては初めての例であり, 酸化過程で生じる 40 の電子欠損状態が著しく安定であることを示す。即ち 40 は電極酸化の際に 2 個のセレン原子の渡環相互作用により Se-Se 結合を生じカチオン種を安定化すると考えられ, 40 が一段階で二電子酸化を受

け Se-Se 結合を持つジセレナジカチオンを生成することを示している。実際 40 と一電子酸化剤(NOPF₆ または NOBF₄)を 2 当量用いる二電子酸化によりジセレナジカチオン塩(41)を得た(スキーム 21)³⁶⁾。

Scheme 21

⁷⁷Se-NMR(CH₃CN)スペクトルは, セレニド 40 が δ 141.3(シングレット)であるのに対してジカチオン 41 は δ 806.5(シングレット)と非常に低磁場シフトしておりジカチオン構造を支持している。

ジセレナジカチオン塩 41 の X 線結晶解析より Se⁺-Se⁺ 結合距離は 2.38 Å と通常の Se の単結合距離(2.34 Å)であり明らかにジカチオン構造である(図 8)³⁷⁾。また, この 8 員環は Se⁺-Se⁺ に垂直な擬似的な鏡面をもち, chair-boat 形の立体配座をとっている。また, これはジチアジカチオン塩(3)の歪んだ chair-chair 形の立体配座とは異なっている。図 9 にはジカチオンの Se⁺ と BF₄⁻

Fig. 8

Fig. 9

および CH_3CN (再結晶溶媒) の間に見られる van der Waals 半径の和より短い接触を示す。Se⁺ と BF₄⁻ の間で Se...F が 2.68~3.25 Å (van der Waals 距離: 3.37 Å) のものがあり, また, Se⁺ と CH₃CN の間で Se...N が 3.14 Å (van der Waals 距離: 3.45 Å) となっている。ジセレナジカチオン塩として 41 は初めての例である。

他の中員環ビスセレニドからもジカチオン塩(42, 43)を得ることができた。渡環相互作用の弱い6員環の1,4-位間にσ結合を有するヘテロ原子ジカチオンが安定に単離できたのは, 43が初めてである³⁶⁾。

また, ジベンゾジセレナシクロオクタン(44)はCVより酸化還元過程は可逆で, 実際 44 と 2 当量の NOPF₆ との反応によりジカチオン塩(45)を生成する。一方, ジフェニルセレニドとジベンジルセレニドの電極酸化は不可逆であり, 44 の可逆性が異常であり, これは Se-Se 渡環相互作用によると考えている³⁸⁾。

5.2. 反応性 ジセレナジカチオン塩 41 と置換ベンゼンとの反応はジチアジカチオン塩 3 と類似性を示すが, 酸化電位の高いフェノールとは反応しない³⁹⁾。ところが, 水にたいする反応性は著しく異なる。即ちジチアジカチオンは水とただちに反応しスルホキドを定量的に与えるが, 41 は安定で水処理後も酸化剤として働く。

ジカチオン塩 41 が一電子酸化剤として働く例として, フェノチアジン(46)と 41 との反応をアセトニトリル中で行い, UV スペクトルを測定したところ 46 のカチオンラジカル(47)が検出でき, 反応溶液を水処理したところ, フェノチアジン5-オキシド(48)が得られた(スキーム 22)。これは 46 の酸化電位が 40 より低いために 46 が 41 によって一電子酸化された結果である。

Scheme 22

41 とグリニャール試薬, パラトリルマグネシウムブロマイドとの反応では, パラ位置換体のセレニウム塩(49)が好収率で得られた(スキーム 23)⁴⁰⁾。

Scheme 23

ジカチオン塩 41 を H₂O-EtOH 中 NaBD₄ と反応したところ還元生成物 40 が定量的に得られ, H-D 交換は全く見られなかった(スキーム 24)⁴⁰⁾。一方, ヒドラジンジカチオン(50)は NaBD₄ との反応では中間体(51)を経由し α 位が重水素化したアミン(52)を与える脱離-付加反応が進行する(スキーム 25)。なお, 41 と NaBH₄ との還元反応は電子移動反応であると考えている。

Scheme 24

Scheme 25

ジセレナジカチオン塩 41 の電極還元をアセトニトリル中 CV を用い行ったところその還元電位は +0.11 V (Ag/Ag⁺) で可逆性を示した⁴⁰⁾。ヒドラジンジカチオン 50 の電極還元は不可逆であり, 41 にみられる可逆過程はヘテロ原子ジカチオンでは初めての例である。

6. 異種ヘテロ原子間でのσ結合ジカチオン

いままで述べたジカチオンは同種の原子であるが, 二つの異なるヘテロ原子間でのジカチオン生成については殆ど例がない。ここでは新規なジベンゾ-セレナチオシン, -セレナアゾシンについて主に述べる。

6.1. セレナチアジカチオン (Se⁺-S⁺) ジベンゾセレナチオシン 53 の立体配座は, 二種類のコンホマー, 即ち chair 形と boat 形が考えられる。そこで 53 の ¹H-NMR (CDCl₃) を測定したところ, メチレンプロトンは chair 形が AB カルテット (δ 3.87, 5.05, J = 14.5 Hz), boat 形がブロードシングレット (δ 3.72) として現

れ, 積分値より 25°C におけるコンホマーの存在比は, 64(chair) : 36(boat)である。さらに ^{77}Se -NMR を測定したところ δ 357(シングレット)と δ 386(シングレット)に 2 本のピークが観測され, その積分値より ^1H -NMR より求めたコンホマーの存在比と良く一致した⁴¹⁾。

このように 53 は室温で 2 つのコンホマーが存在するが, 53 を濃硫酸に溶解すると立体配座変換を起こし boat 形に変化する。つまり, ^1H -NMR においてメチレンプロトンは非常に収束した AB カルテット(δ 4.96, 5.31, $J=16$ Hz)が低磁場に, ^{13}C -NMR においてもクロロホルム中での 2 本のメチレン炭素(δ 32.8, 42.1)が低磁場シフトした 1 本のピーク(δ 50.5)として現われる。 ^{77}Se -NMR では, 濃硫酸中で δ 944 と, クロロホルム中に比べ約 600 ppm も低磁場シフトして現れた。これは明らかに, セレナチアジカチオン(56)の生成を示している(スキーム 26)⁴¹⁾。また 56 はセレノキシド 54 およびスルホキシド 55 から濃硫酸との反応により生成する。56 は水と反応しスルホキシド 55 のみを与える。これとは対照的に 53 を *m*CPBA で酸化すると 54 と 55 の混合物を与える。

セレナチオシンのジカチオン塩は, 53 と 2 当量の NOPF_6 を用いる二電子酸化または, セレノキシド 54 と $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ との反応により得た。

6.2. セレナアザジカチオン(Se^+-N^+) ジベンゾセレナアゾシンのセレノキシド(57)と, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ との反応ではジカチオン塩(58)が白色結晶として得られる(スキーム 27)。58 は ^{77}Se -NMR(CH_3CN)において, セレノキシド 57 の δ 847 より低磁場シフトし δ 1005 に 1 本のシングレットとして現われる⁴²⁾。この塩は良い酸化剤になる。

7. テルルのジカチオン

テルルの環状化合物は相当する硫黄, セレン化合物より合成が困難であるが, 1,5-ジテルラシクロオクタン(1,5-DTeCO : 59), ジベンゾテルラチオシン(61)を各々合成し, 二電子酸化によりジカチオン塩(60, 62)を単離した。これらの化合物については ^{125}Te -NMR により立体配座およびジカチオン構造を確認した^{43,44)}。

8. おわりに

以上, カルコゲン元素を 2 個以上含む中員環状化合物の渡環相互作用によるカチオン種の安定化, ジカチオン生成を主に概観した。本稿でとりあげたジカチオンはヘテロ原子間で σ 結合を形成しており, 今までにない新規な化学種で, その化学的性質および物性面等まだまだ未開拓の分野である。また, ヘテロ原子間での二中心三電子結合によるカチオンラジカルと二中心二電子結合のジカチオンの構造および反応性の違いなど, 今後の研究課題のひとつである。さらに本稿で述べた環状トリスルフィド化合物群は特異な分子構造をしているため, 新規な超原子価(hypervalent)化合物および高配位化合物の合成も可能である。現在, 筆者らは multi-center ヘテロ原子間でのポリカチオン生成および異常原子価について研究を進めている。

この新しい分野と関連して, 平成 2 年度から, 文部省科学研究費補助金「重点領域研究」“有機典型元素化合物の異常原子価”が広島大学理学部の秋葉欣哉教授を代表として始まっている。益々の発展と多大の成果が期待できる。

(平成 3 年 2 月 25 日受理)

文 献

- 1) N.J. Leonard, *Acc. Chem. Res.*, 12, 423 (1979)
- 2) R.W. Alder, *ibid.*, 16, 321 (1983)
- 3) G.S. Wilson, D.D. Swanson, J.T. Klug, R.S. Glass, M.D. Ryan, W.K. Musker, *J. Am. Chem.*

- Soc.*, 101, 1040 (1979); M.D. Ryan, D.D. Swanson, R.S. Glass, G.S. Wilson, *J. Phys. Chem.*, 85, 1069 (1981)
- 4) W.K. Musker, T.L. Wolford, P.B. Roush, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6416 (1978); W.K. Musker, *Acc. Chem. Res.*, 13, 200 (1980)
- 5) K.-D. Asmus, *Acc. Chem. Res.*, 12, 436 (1979)
- 6) F. Iwasaki, N. Furukawa, *Acta Crystallogr.*, C 43, 80 (1987); S.M. Johnson, C.A. Maier, I.C. Paul, *J. Chem. Soc., B*, 1970, 1603; W.K. Musker, M.M. Olmstead, M.H. Goodraw, *Acta Crystallogr.*, C 39, 887 (1983)
- 7) N. Furukawa, A. Kawada, T. Kawai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1151
- 8) H. Fujihara, A. Kawada, N. Furukawa, *Heterocycles*, 24, 17 (1986)
- 9) H. Fujihara, A. Kawada, N. Furukawa, *J. Org. Chem.*, 52, 4254 (1987)
- 10) H. Fujihara, N. Furukawa, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 186, 261 (1989)
- 11) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 930
- 12) H. Fujihara, A. Kawada, N. Furukawa, *Gazz. Chim. Ital.*, 119, 617 (1989)
- 13) F. Iwasaki, Y. Toyoda, R. Akaishi, H. Fujihara, N. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 2563 (1988)
- 14) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *Chem. Lett.*, 1988, 709
- 15) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, unpublished results
- 16) A.W. Johnson, "Ylid Chemistry", Academic Press, New York, chap. 9, (1966)
- 17) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 147
- 18) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62, 616 (1989)
- 19) H. Fujihara, N. Furukawa, "Sulfur-centered Reactive Intermediates in Chemistry and Biology" NATO-ASI Series, Life Sciences, C. Chatgililoglu, K.-D. Asmus, eds., Plenum Press, London, New York, 193, (1990)
- 20) H. Fujihara, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1986, 1359
- 21) F. Iwasaki, N. Toyoda, N. Yamazaki, H. Fujihara, N. Furukawa, *Acta Cryst.*, C 46, 2154 (1990)
- 22) H. Fujihara, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1280 (1988)
- 23) H. Fujihara, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 30, 7441 (1989)
- 24) H. Fujihara, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *ibid.*, 30, 2805 (1989)
- 25) H. Fujihara, J.-J. Chiu, N. Furukawa, unpublished results.
- 26) R.A. Hayes, J.C. Martin, "Sulfurane Chemistry", in "Organic Sulfur Chemistry, Theoretical and Experimental Advances", eds., F. Bernardi, I.G. Csizmadia, A. Mangini, Elsevier, Amsterdam, Chap. 8 (1985)
- 27) H. Fujihara, N. Oi, R. Akaishi, T. Kawai, N. Furukawa, *Heterocycles*, 29, 441 (1989)
- 28) H. Fujihara, N. Oi, N. Furukawa, unpublished results
- 29) H. Fujihara, N. Oi, T. Erata, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 31, 1019 (1990)
- 30) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *ibid.*, 30, 4399 (1989)
- 31) H. Fujihara, N. Nakata, R. Akaishi, N. Furukawa, unpublished results
- 32) H. Fujihara, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *Chem. Lett.*, 1990, 2217
- 33) R.S. Glass, S.W. Andruski, J.L. Broeker, H. Firouzabadi, L.K. Steffen, G.S. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 4036 (1989)
- 34) H. Fujihara, M. Yabe, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, in press
- 35) H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, *Chem. Lett.*, 1990, 549
- 36) H. Fujihara, R. Akaishi, T. Erata, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 1789; H. Fujihara, R. Akaishi, N. Furukawa, unpublished results
- 37) F. Iwasaki, M. Morimoto, M. Yasui, R. Akaishi, H. Fujihara, N. Furukawa, *Acta Cryst.*, in press
- 38) H. Fujihara, Y. Ueno, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, in press
- 39) H. Fujihara, A. Nakamura, R. Akaishi, N. Furukawa, *Chem. Lett.*, 1990, 393
- 40) H. Fujihara, R. Akaishi, A. Nakamura, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, 31, 6375 (1990)
- 41) H. Fujihara, H. Mima, J.-J. Chiu, N. Furukawa, *ibid.*, 31, 2307 (1990)
- 42) H. Fujihara, H. Mima, T. Erata, N. Furukawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1991, 98
- 43) H. Fujihara, T. Ninoi, R. Akaishi, T. Erata, N. Furukawa, *Tetrahedron Lett.*, in press
- 44) H. Fujihara, Y. Takaguchi, J.-J. Chiu, T. Erata, N. Furukawa, submitted