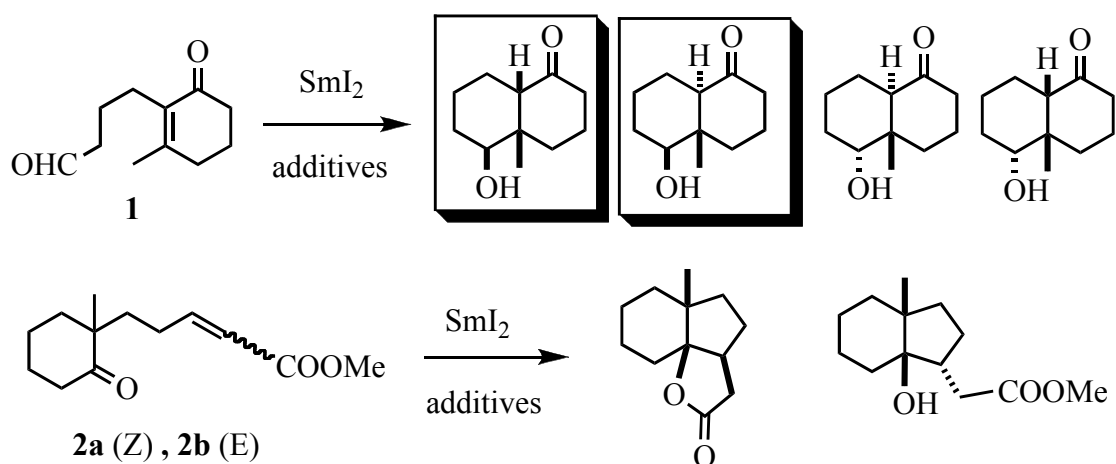


ヨウ化サマリウムの一電子還元反応機構の ESR による証明

(分析化学) ○宗野真和, 花村新一, 通 元夫

当研究室では、環化前駆体として様々なタイプのジカルボニル化合物を合成し、ヨウ化サマリウム (SmI_2) を用いた分子内閉環反応を検討してきた。 SmI_2 は、各種官能基を温和な条件で一電子還元し、対応するアニオンラジカルを発生する優れた反応剤である。一方、一電子還元反応において、電子不足型のカルボニル化合物は、その官能基特有の還元電位で還元され、生成したアニオンラジカル同士がカップリングすることで炭素-炭素結合を形成する。一般に、ラジカル反応は制御が困難であると考えられがちであるが、中間体のラジカルは電荷的に中性で、極性反応に比べて溶媒などの影響を受けにくく官能基特異性が高いという長所を持っている。これまでにおこなったエノン-アルデヒド体 **1** およびケト-不飽和エステル **2a, b** を用いた反応では、添加物の存在や反応条件で立体選択性が大きく変化するなど、その反応機構の解明が大きな課題となっていた。¹



反応機構を確認する目的で、まずアニオン中間体の捕捉をもくろみ、本環化反応の系内に重水素をプロトン源として添加し、その生成物への取り込みを検討した。一方、ラジカル中間体の捕捉については、反応系内に galvinoxyl を添加しておこなったところ、その環化反応が阻止されたことによりラジカル中間体が関与することを確認した。さらなるラジカル種の証明は ESR スペクトルにより可能である。当初、反応系を直接 ESR スペクトルで測定したが、特有のシグナルを観測することができなかった。そこで、各種のラジカルトラップ剤を、 SmI_2 を用いた反応系内に添加し、スピントラップ法による間接的手法で ESR スペクトルの測定をおこなったところ、該当する炭素ラジカル中間体の存在が明らかとなった。これらの結果およびメカニズムの考察について報告する。