



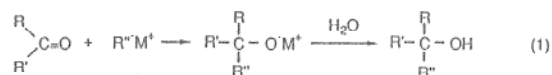
研究ノート

## 有機化学反応における一電子移動

山高 博\*

光を受けてクロロフィル（葉緑素）が励起されると、獲得されたエネルギーは、一電子移動反応によって電子伝達系を経て運ばれ、光合成のエネルギー源として利用される。このように、電子移動は生体内での重要な反応の一つである。これに対して、光励起種や遷位金属錯体などを含まない通常の有機反応では、これまで一電子移動過程の重要性はほとんど認識されることがなかった。それは、多くの場合にこのような一電子移動過程を考えなくても、イオン反応（極性反応）で反応が説明できたからである。しかし、最近の研究によって、従来から単にイオン反応と見なされてきた反応の中にも、一電子移動過程が重要な役割を果たしている例が明らかになってきた<sup>1)</sup> 本稿では、そのような反応に関する最近のわれわれの研究について述べる。

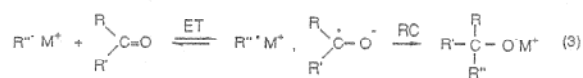
カルボニル化合物への求核置換反応（式1）



は代表的な有機反応であり、反応機構と立体選択的合成への応用の両面から活発な研究が行われている。式1の型の反応は、ほとんど全ての場合、求核種 R''<sup>-</sup> が部分陽電荷を帯びたカルボニル炭素を直接攻撃する、いわゆる極性機構（式2）で進むと考えられてきた。



式1で、R''<sup>-</sup>M<sup>+</sup>がR''MgXのものがGrignard反応である。Grignard反応は、式1の型の反応の中でも、古くから電子移動機構（式3）の可能性が示唆されてきた例外的な反応である<sup>2)</sup>



この反応が電子移動を経て進行していることの推定は、ESRによるラジカルアニオン (RR' C=O<sup>-</sup>) の検出や、R''ラジカルに由来する、ラジカル種に特有な転位反応生成物の検出に基づいて行われた。さて、式3を見ればわかるように、反応が電子移動機構で進んでいると、電子移動 (ET) とラジカル結合 (RC) 過程の2段階反応になる。われわれは、この二つの過程のいずれが全体の速度を決める段階（律速段階）であるかを決定するため、RR' C=Oとして置換ベンゾフェノンを用い、反応速度に対する置換基の効果と、カルボニル炭素-14速度同位体効果を測定した。その結果、置換基効果や同位体効果の大きさはGrignard試剤の種類によって異なることを見いだした<sup>3)</sup> すなわち、(1)MeMgIの場合には、置換基効果の大きさを表すHammettのρ値は約0.54と正の値を示した。(2)オルト置換ベンゾフェノンは対応するパラ置換体比べて反応性が著しく低下した ( $k_o/k_p < 1.0$ )。(3)同位体効果 ( $^{12}k/^{14}k$ ) は1.056とかなり大きな値になった。このことは、律速段階の遷移状態で、カルボニル炭素に関する結合が生成あるいは開裂しつつあることを示している。これに対して、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBrの場合にはρ=-0.02、 $k_o/k_p \sim 1.0$ 、 $^{12}k/^{14}k = 0.999$ となった。これらの実験結果は、MeMgIのときの律速段階がRC過程であるのに対し、CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBrのときはET過程が律速段階になっているとして理解される。図1にMeMgIとCH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBrの反応におけるHammett plotを示したが、この図から両者の反応での置換基効果の様子が全く異なることがわかっていただけたと思う。いくつかの代表的な

\*山高 博 (Hiroshi YAMATAKA), 大阪大学産業科学研究所, 助教授, 理学博士, 有機化学

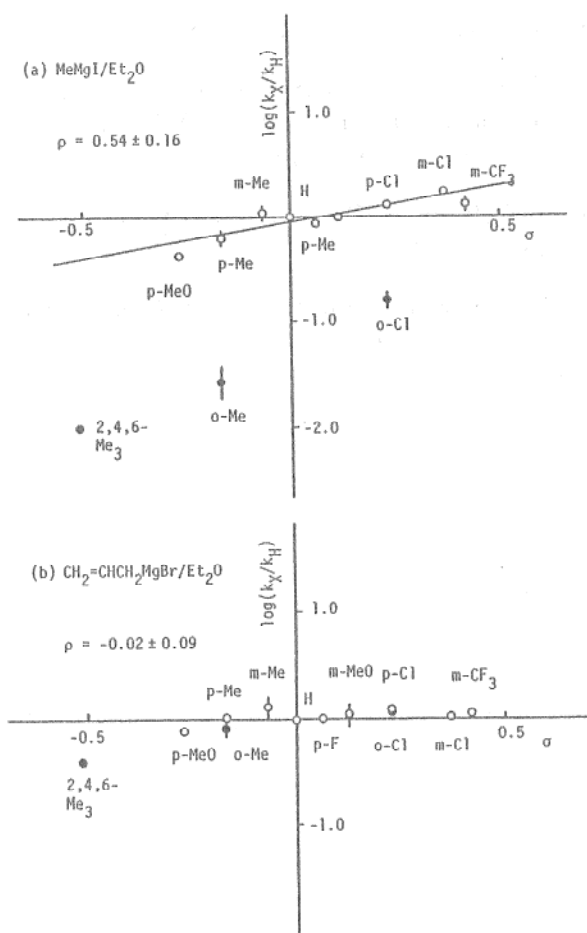
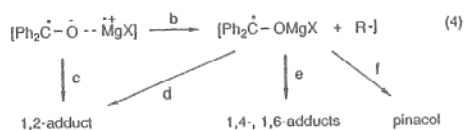


図1. Grignard反応におけるHammett Plot.  
(a) MeMgI. (b) CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>MgBr.

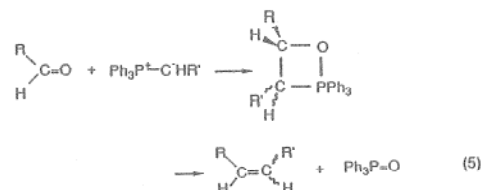
Grignard試剤についての結果を表1にあげた。これらの結果から、それぞれのGrignard試剤の反応が、式4に示したスキームのどの経路を通



って進行し、どの段階が律速段階であるかを決定することができた。このように、一口に

Grignard反応と言っても、試剤の種類によってその機構が違っていることが明らかになった。

次に、同様の実験手段を使って、Wittig反応の機構を調べた結果について述べる。Wittig反応はR-M<sup>+</sup>がリンイリド(Ph<sub>3</sub>P<sup>+</sup>-CHR')の場合にあたり、カルボニル基をC=C 2重結合に変換する、有機合成上重要な反応である。この反応はこれまで、式5のような経路を通して、極性機構で進むと考えられてきた<sup>5)</sup>ここで、



4員環中間体オキサホスフェタンの立体化学(シーストランス)はオレフィン生成物への分解過程で保持されること、またオレフィンの立体化学はイリドの構造に依存し、R'=アルキルの時にはシス体のみが、R'=Phの時にはシーストランスの混合物が生成することが、既にわかっている。さて、最近のわれわれの置換基効果や同位体効果の実験結果は、Wittig反応はこれまで考えられてきたようにいつでも極性機構で進むのではなくて、Wittig試剤の性質と反応条件によって、電子移動機構で進む場合と極性機構で進む場合とがあることを示唆した。このように、電子移動過程は、従来から考えられているよりも有機反応において重要な役割をはたしているのである。また、生成オレフィンのシス体の割合は、電子移動機構で進む割合が多いほど増加する傾向がみられた。このことは、一般にシス体とトランス体の混合物のみを与え、単一な生成物を得ることが困難であるようなWittig反応においても、熱力学的に不安定なシ

表1. ベンゾフェノンのGrignard反応における置換基効果、同位体効果および反応経路<sup>a)</sup>

試剤/溶媒	<sup>12</sup> k/ <sup>14</sup> k	ρ 値	反応経路	律速段階
MeMgI / Et <sub>2</sub> O	1.056±0.002	0.54±0.16	a → c	c
MeMgBr / THF	1.056±0.011	0.90±0.11	a → c	c
PhMgBr / Et <sub>2</sub> O	1.056±0.004	0.59±0.10	a → c	c
allyl-MgBr / Et <sub>2</sub> O	0.999±0.003	-0.02±0.09	a → c	a
t-BuMgCl / Et <sub>2</sub> O	1.007±0.003	3.0 <sup>b)</sup>	a → b → (d, e, f)	b

a) 0℃での値。b) 文献4。

## 生産と技術

ス体を優先的に得るための反応条件を設定することができるのではないかと予想させる。現在われわれは、この点について検討中である。

### 参 考 文 献

- 1) L. Ebersson, "Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry", Springer-Verlag, Berlin (1987).
- 2) 山高 博, 化学, 43, 725,(1988).
- 3) H. Yamataka, T. Matsuyama, and T. Hanafusa, Chem. Lett., 647 (1987). J. Am. Chem. Soc., 111, 4912 (1989).
- 4) T. Holm and I. Crossland, Acta Chem. Scand., 25, 569 (1971).
- 5) B.E. Maryanoff and A.B. Reitz, Chem. Rev., 89, 863 (1989).

