

## 希土類光還元系の開発



研究ノート

小川 昭 弥\*

Development of New Photoinduced Reduction System  
by Use of Rare Earth Compounds

Key Words : photoactivation, samarium diiodide, ytterbium diiodide, reduction

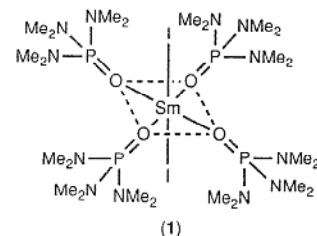
周期表3族のスカンジウム(Sc), イットリウム(Y), およびランタン(La)からルテチウム(Lu)に至る15元素からなるランタノイドを総称して希土類と呼ぶ。厳密にはランタニドとは、周期表中でランタンに続く14の元素であり、ランタンの電子配置( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^1$ )に4f電子が順次加えられていくときの元素群を意味しているが、通常はランタンを含めてランタノイドと呼ばれることが多い。これらの希土類元素は電気陽性が高く、このうちサマリウム(Sm), ユウロピウム(Eu), イッテルビウム(Yb)の3元素は2価および3価のイオンとして、またセリウム(Ce)は3価および4価のイオンとして安定であり、それ以外のものは通常3価の酸化状態をとる。一般に、3価の希土類イオンは優れたルイス酸性を有し、一方2価の希土類イオンは適度な還元能力を有する( $\text{Ln}^{2+}/\text{Ln}^{3+} = -1.55\text{V}(\text{Sm}); -1.15\text{V}(\text{Yb}); -0.43\text{V}(\text{Eu})$ )。

1977年にKaganらによりヨウ化サマリウムの簡便な調製法(式1)が報告されて以来<sup>1)</sup>, ヨウ化サマリウムはテトラヒドロフラン(THF)

などの有機溶媒に可溶な一電子還元剤として近年広く有機合成に利用されている。



ヨウ化サマリウムは単独でも、アルデヒド、ケトン、アルキルプロミドおよびヨージド、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボニル化合物、エポキシドなど多くの官能基を還元することが可能であるが<sup>2)</sup>, 添加剤としてヘキサメチルホスホリックトリアミド(HMPA)を加えることにより、ヨウ化サマリウムの還元能力が大きく高められ、上記の官能基などの還元が短時間で完結するだけでなく、ヨウ化サマリウム単独では還元が困難であった官能基についても良好に還元が進行することが明らかとなっている<sup>3)</sup>。最近、ヨウ化サマリウムのHMPA錯体のX線構造解析がなされ、正八面体のエカトリアル位を4つのHMPAが、アピカル位を2つのヨウ素アニオンが占めた構造(1)が示された<sup>4)</sup>。これは、ヨウ化サマリウ



\*Akiya OGAWA

1957年4月1日生

大阪大学大学院工学研究科後期課程, 応用精密化学専攻修了  
現在, 大阪大学大学院工学研究科, 物質化学専攻, 助教授, 工学博士, 有機合成化学

TEL 06-879-7414

FAX 06-879-7415

E-Mail ogawa@ap.chem.eng.

osaka-u.ac.jp



ムによる1級炭素ラジカルの還元において、ヨウ化サマリウムに対し4~5当量のHMPAを添加した場合に、最も還元の色度が高いという報告<sup>5)</sup>と矛盾せず、有機溶媒中においても4つのHMPAの配位がサマリウムの電荷密度を高め、ひいては高い還元能力を誘起するものと考え

えられる。さらに、嵩高いHMPAの配位によりサマリウムのまわりの配位環境が規制され、立体選択性の高次制御が達成されている。この様に、高配位数を有するサマリウムに対して配位子を工夫することにより、ヨウ化サマリウムの新しい反応性や選択性を開発することが可能と考えられ、HMPA以外にも、酸や塩基<sup>6)</sup>、または水<sup>7)</sup>を添加した反応系が報告されている。

これに対して、われわれは配位以外の手段によるヨウ化サマリウムの新活性化法について詳細に検討したところ、ヨウ化サマリウムに可視光を照射するとその還元能力が著しく向上することを見出し、新しい希土類光還元系(SmI<sub>2</sub>-*hν*系)の開発に成功した<sup>8)</sup>。

ヨウ化サマリウムのTHF溶液は濃青色を呈し、565 nmと617 nmに4f<sup>6</sup>→4f<sup>5</sup>5d<sup>1</sup>の遷移<sup>9)</sup>に基づく極大吸収を有している(図1)。そこで、

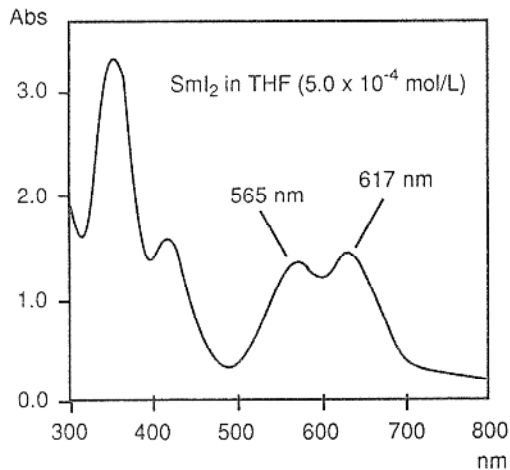
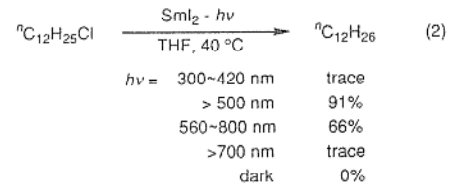


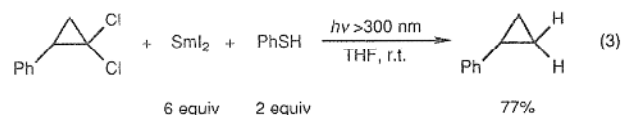
図1 ヨウ化サマリウムの紫外-可視スペクトル

ヨウ化サマリウムに可視光を照射することにより、励起ヨウ化サマリウム種が発生するならば、基底状態のヨウ化サマリウムと何か異なる還元挙動を示すのではないかという期待のもとに、光照射下でのヨウ化サマリウムの還元挙動を詳細に検討した。ヨウ化サマリウム単独では還元が困難なクロロドデカンを選択に、フィルターで波長を区切って光を照射することにより、ヨウ化サマリウムによる還元を行った結果、500~700 nmの波長の光照射により、ヨウ化サマリウムの還元能力が著しく高められることが明らかとなった(式2)<sup>8)</sup>。同様に、光照射条件

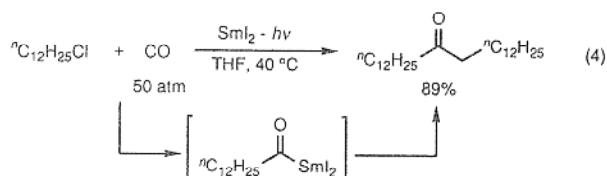


下2級および3級アルキルクロリド、ならびに芳香族クロリドの還元も良好に進行した<sup>10)</sup>。光の役割に対する1つの可能な説明として、光照射により生成した励起ヨウ化サマリウム種からの電子移動が基底状態のヨウ化サマリウムに比べて速いことが考えられる。最近、これを強く示唆する速度論的研究が示された<sup>11)</sup>。

ヨウ化サマリウム-光系によるアルキルクロリド(RCl)の還元では、中間にアルキルラジカル(R·)とアルキルサマリウム(RSmI<sub>2</sub>)の生成が考えられる。ヨウ化サマリウム-光系における炭素ラジカルの還元速度について、5-ヘキセニルラジカルのラジカルクロック系を利用して求めると、1級炭素ラジカルの還元速度は、約10<sup>6</sup>s<sup>-1</sup>(40℃)のオーダーと推測される<sup>12)</sup>。この値はヨウ化サマリウム-HMPA系での還元速度<sup>5)</sup>に比べて5~70倍遅い。すなわち、ヨウ化サマリウム-光系では、還元能力のより高い励起ヨウ化サマリウム種がアルキルクロリドへの一電子移動を行うが、これにより生成したアルキルラジカルは濃度的に有利な基底状態のヨウ化サマリウムにより主として還元されるものと推測される。このことは光照射系がラジカル種をより制御し易い反応系であることを示唆している。上記の速度定数から推察すると、炭素ラジカルによる水素引き抜き速度が10<sup>7</sup>M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>のオーダーであるチオールをヨウ化サマリウム-光系に組み込んだ還元系が、有効なラジカル的水素化法となることが期待される。そこで、通常のヨウ化サマリウム還元系では脱クロロ化が困難なgem-ジクロロシクロプロパンを基質に選び、ヨウ化サマリウム-光-チオール系で還元を試みた結果、2つのクロロ基が水素化されたシクロプロパンが選択的に得られることが明らかとなった(式3)<sup>12)</sup>。



さらに、ヨウ化サマリウム-光系により、1級クロリドから生成させた1級炭素ラジカルの一酸化炭素によるカルボニル化が試みられた<sup>8,13)</sup>。光が透過できるガラス窓を有するオートクレーブを用いて一酸化炭素加圧条件下で1級クロリドの還元反応を行うと、カルボニル化生成物として非対称ケトンが高収率で生成することが明らかとなった(式4)<sup>8)</sup>。反応経路としては、鍵



中間体としてアシルサマリウム種が生成し、これの二量化と続く還元により非対称ケトンを与えるものと考えられる。

ヨウ化イッテルビウムはヨウ化サマリウムに比べて還元能力が低く、また有機溶媒に対する溶解性も悪い。このため、ヨウ化イッテルビウムを有機合成に活用した例はかなり限定されている。もし、ヨウ化イッテルビウムについても光照射により潜在的な還元能力を引き出すことが可能ならば、有用な還元試剤として利用できるものと期待される。ヨウ化イッテルビウムの極大吸収(307, 342, 390 nm)が存在する近紫外から可視領域の光照射により、還元能力が著しく増大し、アルキルヨード、プロミド、およびトシラートの還元が良好に進行することが明らかとなった<sup>14)</sup>。

今後、さらに詳細に希土類光還元系の基質適用範囲、還元を選択性、および還元の過程などについて調べるとともに、既存の触媒系<sup>15)</sup>を参考に希土類試薬の触媒系の構築に努力したい。

#### 参 考 文 献

- 1) J. L. Namy, P. Girard, and H. B. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 5 (1977).
- 2) P. Girard, J. L. Namy, and H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980).
- 3) J. Inanaga, M. Ishikawa, and M. Yamaguchi, *Chem. Lett.*, 1485 (1987); J. Inanaga, *Rev. Heteroat. Chem.*, **3**, 75 (1990).
- 4) Z. Hou and Y. Wakatsuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1205 (1994).
- 5) E. Hasegawa and D. P. Curran, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 1717 (1993).
- 6) Y. Kamochi and T. Kudo, *Tetrahedron*, **48**, 4301 (1992); Y. Kamochi and T. Kudo, *Rev. Heteroat. Chem.*, **11**, 165 (1994); A. Studer and D. P. Curran, *Synlett*, 255 (1996); T. L. Fevig, R. L. Elliott, and D. P. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5064 (1988); D. P. Curran and R. L. Wolin, *Synlett*, 317 (1991).
- 7) E. Hasegawa and D. P. Curran, *J. Org. Chem.*, **58**, 5008 (1993); Y. Kamochi and T. Kudo, *Chem. Lett.*, 1495 (1993).
- 8) A. Ogawa, Y. Sumino, T. Nanke, S. Ohya, N. Sonoda, and T. Hirao, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2745 (1997).
- 9) Y. Okaue and T. Isobe, *Inorg. Chem. Acta*, **144**, 143 (1988).
- 10) 関連する報告として、今本恒雄, 俵山吉智, 楠本哲生, 横山正孝, *有機合成化学協会誌*, **42**, 143 (1984).
- 11) W. G. Skene, J. C. Scaiano, and F. L. Cozens, *J. Org. Chem.*, **61**, 7918 (1996).
- 12) A. Ogawa, S. Ohya, and T. Hirao, *Chem. Lett.*, 275 (1997).
- 13) 参考文献: I. Ryu and N. Sonoda, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1050 (1996).
- 14) A. Ogawa, S. Ohya, Y. Sumino, N. Sonoda, and T. Hirao, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 9017 (1997).
- 15) T. Hirao, T. Hasegawa, Y. Muguruma, and I. Ikeda, *J. Org. Chem.*, **61**, 366 (1996); T. Hirao, K. Hirano, T. Hasegawa, Y. Ohshiro, and I. Ikeda, *J. Org. Chem.*, **58**, 6529 (1993); R. Nomura, T. Matsuno, and T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11666 (1996); A. Ogawa, *化学*, **52**, 70 (1997).