

反応活性種ベンザインの付加反応機構の解明

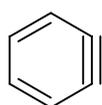
Mechanistic Investigation for Addition Reaction of Reactive Intermediate Benzyne

プロジェクト代表者:長谷川登志夫(理工学研究科・助教授)

Toshio Hasegawa (Graduate School of Science and Engineering, Associate Professor)

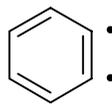
1. 序

不安定化学種の一つであるベンザインの構造については、多くの物理化学的研究によって三重結合構造であるとの結論がなされ、定説になっている。ベンザインの化学反応性についても多数の研究が報告されており、ジエン類とディールス・アルダー型の反応を示すことから、ベンザインの三重結合性が信じ得られてきた。私は、ベンザインの環化付加反応について検討した結果、定説を打ち破る事実を得た。環化付加反応において従来の定説であるベンザインの三重結合性は否定され、ベンザインのラジカル性を示す実験結果を得た。以下得られた結果の概要を述べる。



(A)

三重結合構造

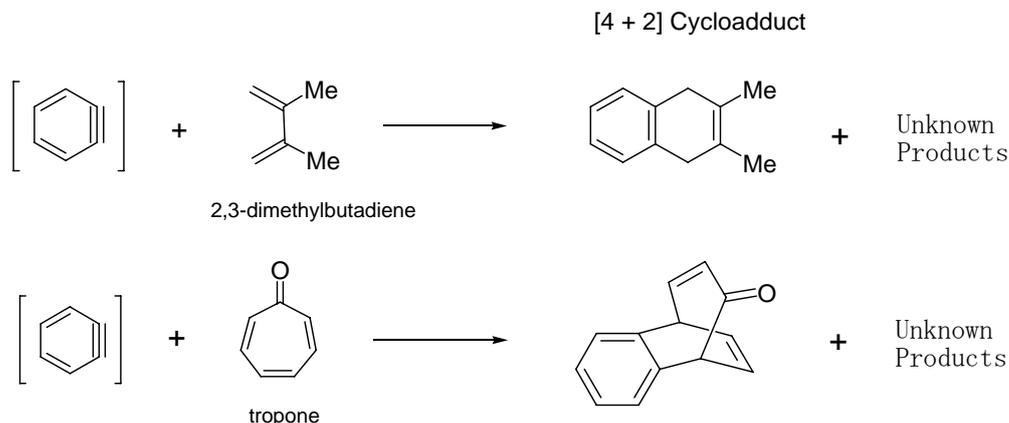


(B)

ラジカル構造

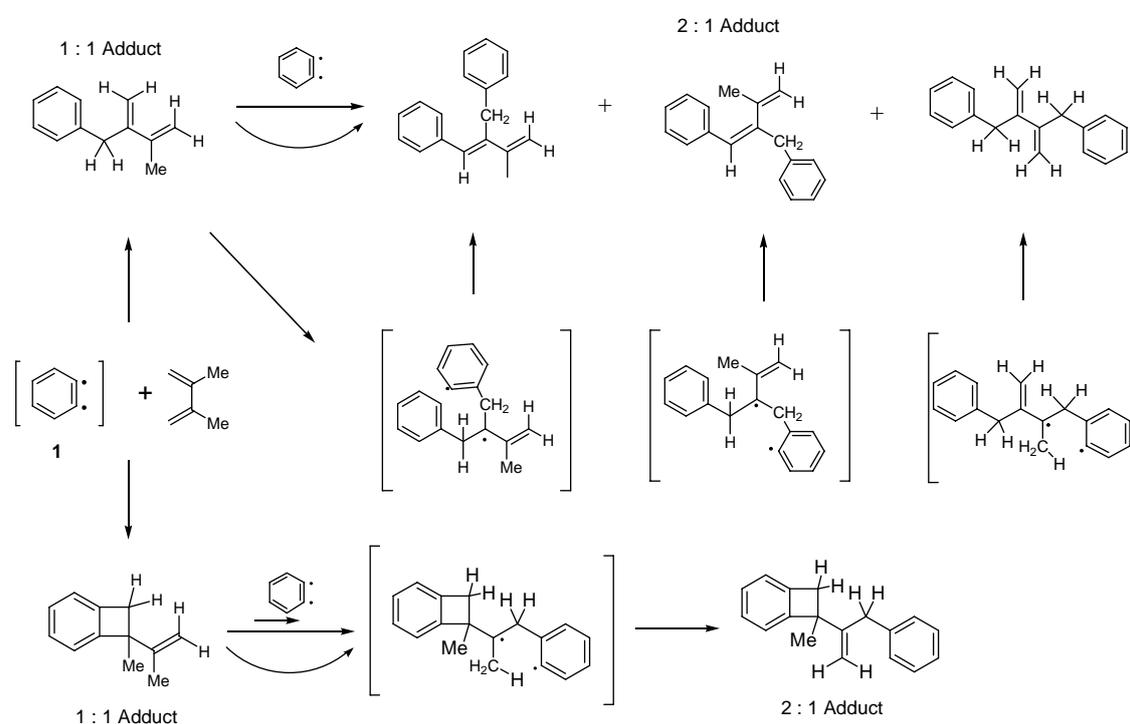
2. 結果

ベンザインとの環化付加反応の検討を行う反応相手として、2,3-ジメチルブタジエンおよび共役ケトン化合物であるトロポンを用いた。ベンザインに対してこれらの反応体は、ディールス・アルダー型の付加反応を示すことが報告されている。しかし、その反応においては、かなりの副生成物の生成がみられているが、詳細は不明のままである。これらのベンザインの反応過程についてHPLC及びNMRによる詳細な解析をおこなった。種々の反応条件下(溶媒, 当量関係, 温度, 濃度等)において、ベンザインと2,3-ジメチルブタジエンおよびトロポンとの反応を再検討した。



<ベンザインと2,3-ジメチルブタジエンとの反応>

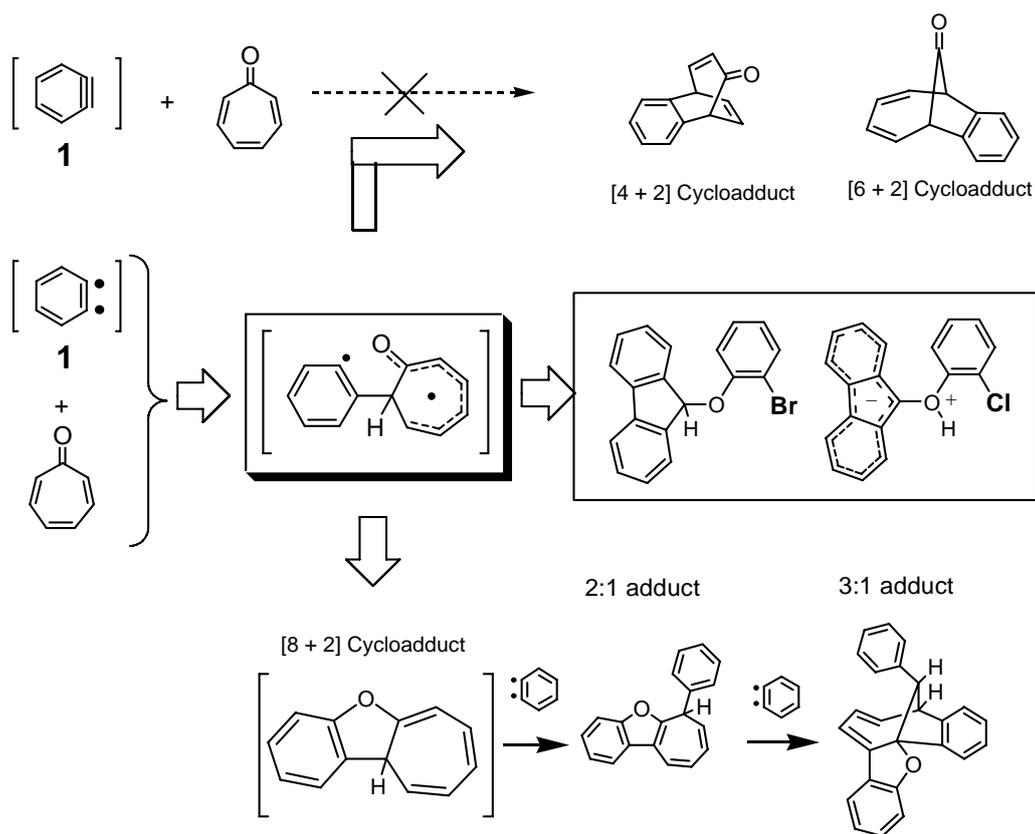
ベンザインと2,3-ジメチルブタジエンとの反応について再検討した。従来報告されているディールス・アルダー型の1:1付加体以外に、かなりの生成量（HPLC分析で約10%の生成）の2:1付加体の生成がみられた。この2:1付加体は、ベンザインの等量の増大によってその生成量が増大した。詳細に反応過程について検討した。まず、反応初期にディールス・アルダー型以外のタイプの1:1付加体がかなり生成する。これら1:1付加体はいずれも、ベンザインが2,3-ジメチルブタジエンにラジカル付加した結果生成したものと考えられる生成物である。反応の経過にしたがって、これら1:1付加体にさらにもう1分子のベンザインがラジカル付加し、2:1付加体を生成していることが判明した。このような2:1付加体の生成、とくにビフェニル構造を有する付加体が得られたことは明らかにベンザインのラジカル反応性を示している。



以上のベンザインと2,3-ジメチルブタジエンとの反応についての検討から、付加環化反応において、ベンザインはラジカル的な振る舞いを示すことが判明した。このベンザインのラジカル性についてさらに検討するため、ベンザインと共役ケトン化合物トロポンとの反応について検討した。

<ベンザインとトロポンとの反応>

ベンザインとトロポンとの反応においても、反応初期に生成した1:1付加体に、反応の経過にしたがってさらにベンザインがもう1分子ラジカル付加し2:1付加体を生成し、さらにもう1分子ベンザインが付加して3:1付加体を生成していることが判明した。本反応生成物について精査したところ、反応溶媒としてジクロロメタンさらにジブロモエタンを用いた場合、反応溶媒からの塩素原子または臭素原子引き抜き反応による生成物が得られてきた。これらの結果は、ベンザインのラジカル反応性をあらわに示している。



3. まとめ

以上のベンザインと2,3-ジメチルブタジエンおよびトロポンとの反応についての検討からベンザインのラジカル性を示す以下の結果が得られた。

- (1) ベンザインがラジカル付加したことにより生成したと考えられる種々の1:1付加体を生成した。
- (2) ベンザインのラジカル反応性を示す2:1付加体および3:1付加体を生成した。
- (3) 反応溶媒のジクロロメタンやジブロモエタンからのハロゲン引き抜き反応による生成物が得られた。

