

ビシクロ [1.1.0] ブタンと遷移金属化合物の相互作用に関する研究

A Study on the Reactions of Bicyclo [1.1.0] butane with Transition Metal Complexes

山 川 仁

Masashi YAMAKAWA

1. 緒言

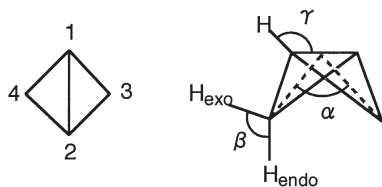
ビシクロ [1.1.0] ブタンは、大きなひずみエネルギーをもち、最も反応性の高い炭化水素化合物の一つである。また、その反応性はきわめて多様であり、これまでに多くの研究が行われてきた¹⁾。ビシクロブタンの構造は、二つのシクロプロパンが融着した構造であり、中央の C1-C2 結合部分にひずみが集中している。表 1 に b3lyp/6-311++G(d,p)法で最適化したビシクロ [1.1.0] ブタン(1)の構造とマイクロ波による実験値を示した。結合角と結合距離ともに計算値と実験値はよい一致を示しており、この計算の精度が十分高いことがわかる。sp³混成の炭素-炭素結合の標準的な値は1.54 Åであるが、ビシクロブタンのそれはかなり短くなっている。これは結合

の歪みが原因と考えられる。また、炭素-水素結合も標準値よりいくらか短くなっている。標準の sp³混成の原子の結合角は109.5°であるが、ビシクロブタンの角 C2-C1-C3 は60°である。その結果、結合 C1-C3, C2-C3, C2-C4, C4-C1 が開裂しやすい。

反応性の指標であるフロンティア分子軌道の最高被占軌道は C1-C3 において結合性である。また、炭素原子 C1 および C3 の反対側にも大きな拡がりをもっている。一方、最低空軌道は C1-C3 において反結合性である。

ビシクロブタンの中央の C1-C2 結合の性質については、多くの報告がある。シクロプロパンの炭素-炭素結合の p 性は86%であるのに対し、ビシクロブタンの C1-C2 結合の p 性は96%である³⁾。核磁気共鳴スペクトルにおける C1-C2 の J_{cc} 値はきわめて小さく (-5.4~-17.5Hz)、この結合の s 性は約11%と見積られている⁴⁾。また、C1-C2 結合の電子密度は結合軸から45~30.8°外側にふくらんでいる⁵⁾。また、この結合がπ性を有することが UV スペクトルや実験によって確かめられている⁶⁾。ビシクロブタンのひ

表 1 ビシクロ [1.1.0] ブタン(1)の構造



method	α	β	γ	C1-C2	C1-C3	C1-H	C2-H _{exo}	C2-H _{endo}
b3lyp	122.0	114.3	129.2	1.493	1.500	1.078	1.087	1.091
microwave ²⁾	122.7	115.6	128.4	1.497	1.497	1.071	1.093	1.093

Angles are given in degrees, bond lengths in Å

ずみエネルギーは64kcal/molと推定されている。この値はシクロプロパンの27.5kcal/molと比較してきわめて大きい。

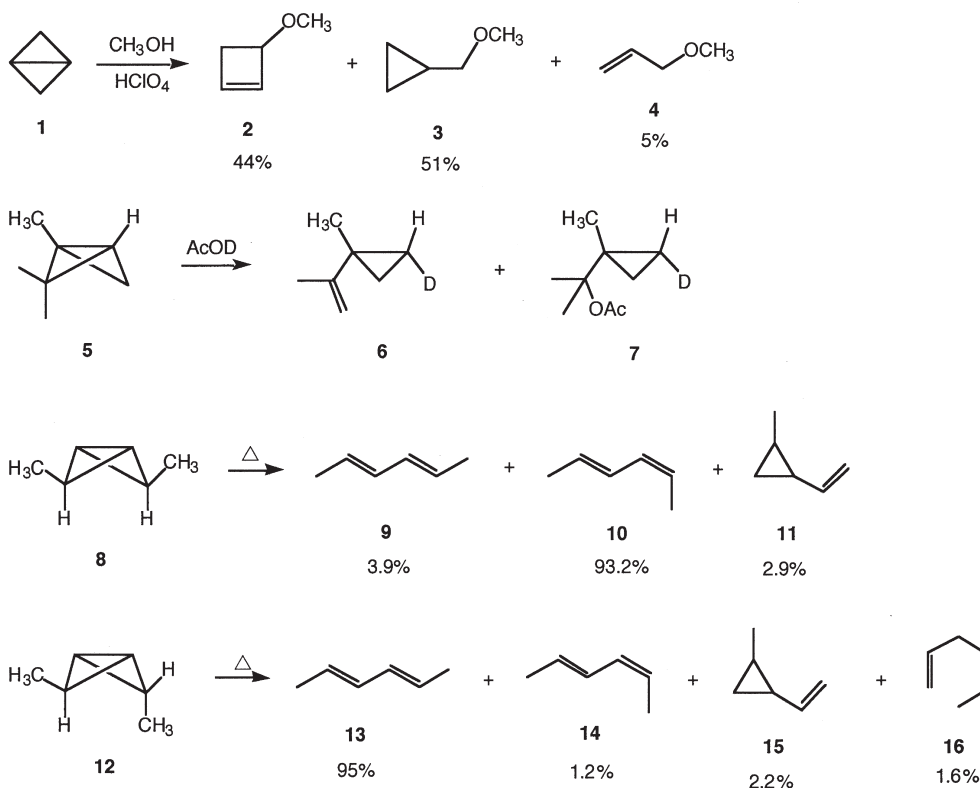
酸性 (pH<4) 条件下において、ビスクロ [1.1.0] ブタンは開環反応を行なう。この反応では、先にHがビスクロブタンに付加し、環開裂が起こる。カチオン性生成物とメタノールとが反応し、**2** (44%) と **3** (51%) が得られる。また、この反応ではシクロブチル陽イオンやシクロプロピル陽イオン中間体が安定に生成する⁷⁾。

ビスクロブタン誘導体 **5** への AcOD の付加反応は立体選択的に進行する。生成物 **2** と **7** においてシクロプロパン環に結合しているメチル基と重水素がトランスに結合していることから、この反応における最初の重水素陽イオンの攻撃は「side attack」で起きていることがわかる。シアノ基のような電子吸引

性の置換基をもつビスクロブタンでは、求核試薬は endo 側から攻撃する。

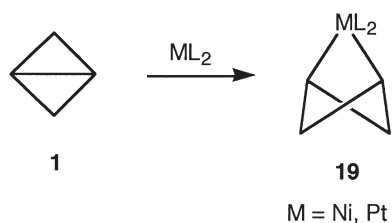
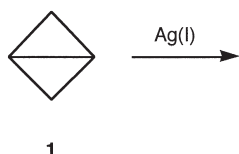
ビスクロブタンの C1-C2 結合はπ性をもつため、不飽和化合物と付加反応を行なう。このとき、不飽和化合物はビスクロブタンの endo 側から反応し、環の反転が起きる。また、この反応は協奏的でなく、段階的に進行すると思われる。

二種類のジメチルビスクロブタンを用いた熱反応は立体選択的に開環する。exo,exo-ジメチルビスクロブタン(**8**)の開裂反応では cis,trans-2,4-ヘキサジエン(**10**)が主生成物である。また、exo,endo-ジメチルビスクロブタン(**12**)の開裂反応では trans,trans-2,4-ヘキサジエン(**13**)が主生成物である⁹⁾。従って、この反応はσ2s+σ2aの「conrotatory」プロセスで協奏的に進行する。また、この反応の活性化エネルギーは40.6kcal/molである。



理論計算では、協奏的反応の活性化エネルギーは90kcal/mol、一方、二段階のシクロプロピルカルビニルラジカル中間体を経由する反応は43.6kcal/molである¹⁰⁾。

カチオン性の強い金属化合物、 AgBF_4 、 ZnI_2 、 HgBr_2 等はビスクロブタンの異性化反応を促進し、ブタジエン(17)を与える。また、少量ではあるが、シクロブテン(18)も得られる。一方、酸化的付加反応を行なう傾向が強い $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ と $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{PdCl}]_2$ は、 AgBF_4 等の反応とは異なる反応機構でビスクロブタンの結合開裂を促進し、最終的にブタジエンを与える。この反応では最初にC1-C2結合に金属が酸化的付加した中間体が生成すると考えられる。実際に、Rh(I)やPd(II)より電子供与性の強い、Pt(0)やNi(0)錯体は19のような付加体を生成する。本研究において、カチオン性の遷移金属としてAg(I)、電子供与性の金属の代表として、Ni(0)錯体を選び、ビスクロブタンとの反応を検討したので報告する。



2. 計算方法

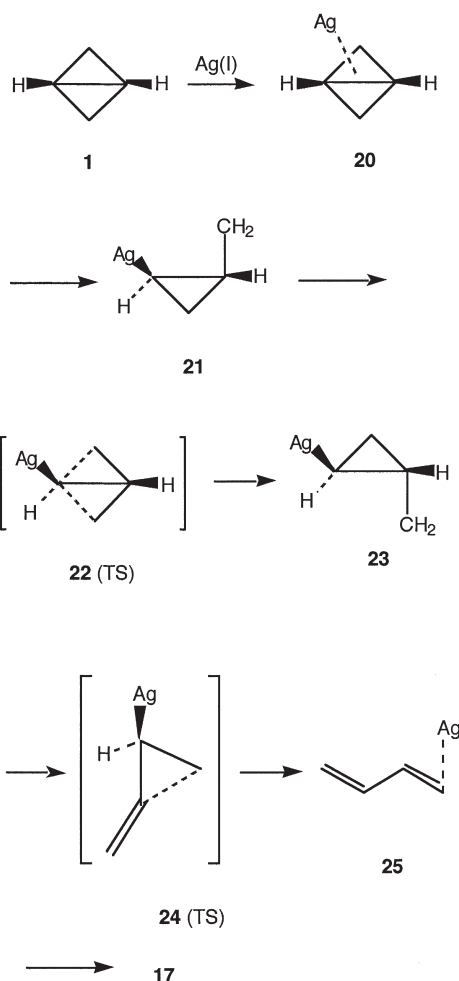
すべての計算は Gaussian 03¹²⁾プログラムを用い、密度汎関数法 (B3LYP) あるいは CAS-SCF 法を用いて行なった。基底関数は、Ag には擬ポテンシャル SDD 基底関数、P と Ni に6-311++G 基底関数、炭素原子と水素原子には6-311++G(d,p)基底関数を用いた。構造最適化は、対称性を利用せず、すべての構造パラメーターを最適化した。ニッケル(0)錯体のビスクロブタンへの付加の遷移状態の構造の CAS-SCF 計算は活性空間とその電子数を変えて試みた。最適化構造は図-1に、結合距離は表-1と2に示した。

3. 結果と考察

Ag(I)の触媒作用によって、ビスクロブタンはブタジエン(17)あるいはシクロブテン(18)に異性化する。この反応の機構を密度汎関数法による計算で検証した。ビスクロブタンから、ブタジエンが生成する経路とシクロブテンが生成する二つの経路が存在するが、これらの反応の活性化エネルギー、遷移状態、中間体の構造を計算し比較検討した。さらに、ニッケル(0)錯体のビスクロブタンへの酸化的付加反応の遷移状態を CAS-SCF 計算法によって計算し、その構造を明らかにした。

Ag(I)によるビスクロ [1.1.0] ブタンのブタジエンへの異性化

Ag(I)はビスクロブタンのC1-C2にエキソ側から弱く配位し、錯体20を生成する。Ag(I)は水素イオンに似た性質をもっているためこのような π 相互作用は小さいと予測されるが、20ではビスクロブタンの最高空軌道と π 相互作用をもっていると考えられる。Ag-C1 および Ag-C2 結合はほぼ同じで、2.548 (2.549) Åである。つぎに、Ag(I)がC1に強く結合すると21が生成する。21の

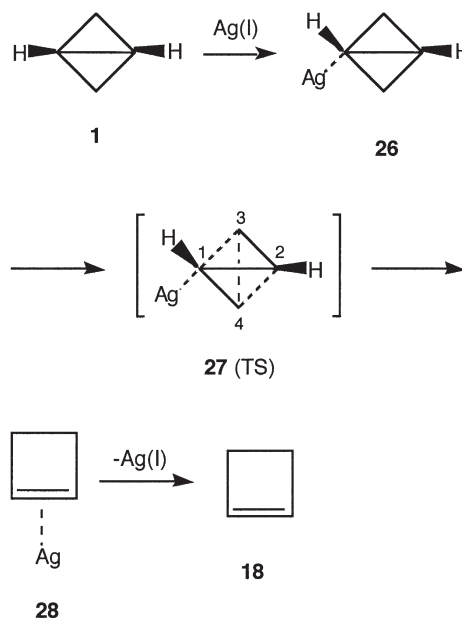


Ag-C1結合は2.137 Åで、**20**のそれより14%短くなっている。本研究で、**20**から**21**へ至る遷移状態を見出すことができなかった。**21**ではC1-C3結合が「conrotatory」に開列している。これは、熱によるビスシクロブタンの分解と同じ様式である¹³⁾。**21**はC1-C4結合が開列した中間体**23**と平衡に存在する。この遷移状態は**22 (TS)**である。**3**から**3'**への異性化の活性化エネルギーは5.5kcal/molである。したがって、室温付近では非常に早い異性化反応が起きていると考えられる。**21**あるいは**23**は遷移状態**24 (TS)**を経由してブ

タジエンの末端炭素原子に Ag(I)の配位した生成物**25**を与える。この反応の活性化エネルギーは2.5kcal/molである。**20**と比べて**25**は46.3kcal/mol安定である。このように、ビスシクロブタンからブタジエンへの異性化は、3段階で進行するが、いずれも活性化エネルギーは低く、容易に進行する。

Ag(I)によるビスシクロ [1.1.0] ブタンのシクロブテンへの異性化

Ag(I)がビスシクロブタンの横側から反応すると中間体**26**が生成する。次に遷移状態**27**を経由して銀-シクロブテン錯体**28**が生成する。この反応では、C1-C3、C2-C4結合の開裂とC3-C4結合の生成が同時に起こり、一段階の反応でシクロブテン**18**が生成する。この**26**から**28**への反応の活性化エネルギーは17.0kcal/molである。遷移状態**27**では開裂するC1-C3結合は2.473 Åで、中間体**26**と比較して56%伸長し、C2-C4結合は1.713 Åで18%伸びている。一方、生成するC3-C4結合は2.080 Åである。したがって、この遷



移状態はかなり生成物寄りである。従来、この反応は段階的に進行すると考えられていた。すなわち、Ag(I)がC1炭素原子に結合するとともにC1-C2結合が開裂し、シクロブチル陽イオンが生成する。つぎに、プロトンが転位してシクロブテンが生成する反応機構が提唱されていた。本研究で明らかとなった一段階の反応機構とは全く異なる。また、この反応の活性化エネルギーはビスクロブタンからブタジエンが生成する過程のそれより大きく、ビスクロブタンのAg(I)による異性化の主生成物はブタジエンであることと一致する。

生成物 **28** のシクロブテン部分はAg(I)が二重結合に配位することによって、遊離のシクロブテンと比べ、C1-C2結合とC1-C4 (C2-C3)結合はそれぞれ、3.2%および0.3%長くなっている。しかし、C3-C4結合は0.2%短くなっている。これは、Ag(I)の配位によって二重結合は弱まり、四員環のひずみが解消されることにより、C3-C4結合が標準値 (1.54 Å) に近づくためと考えられる。

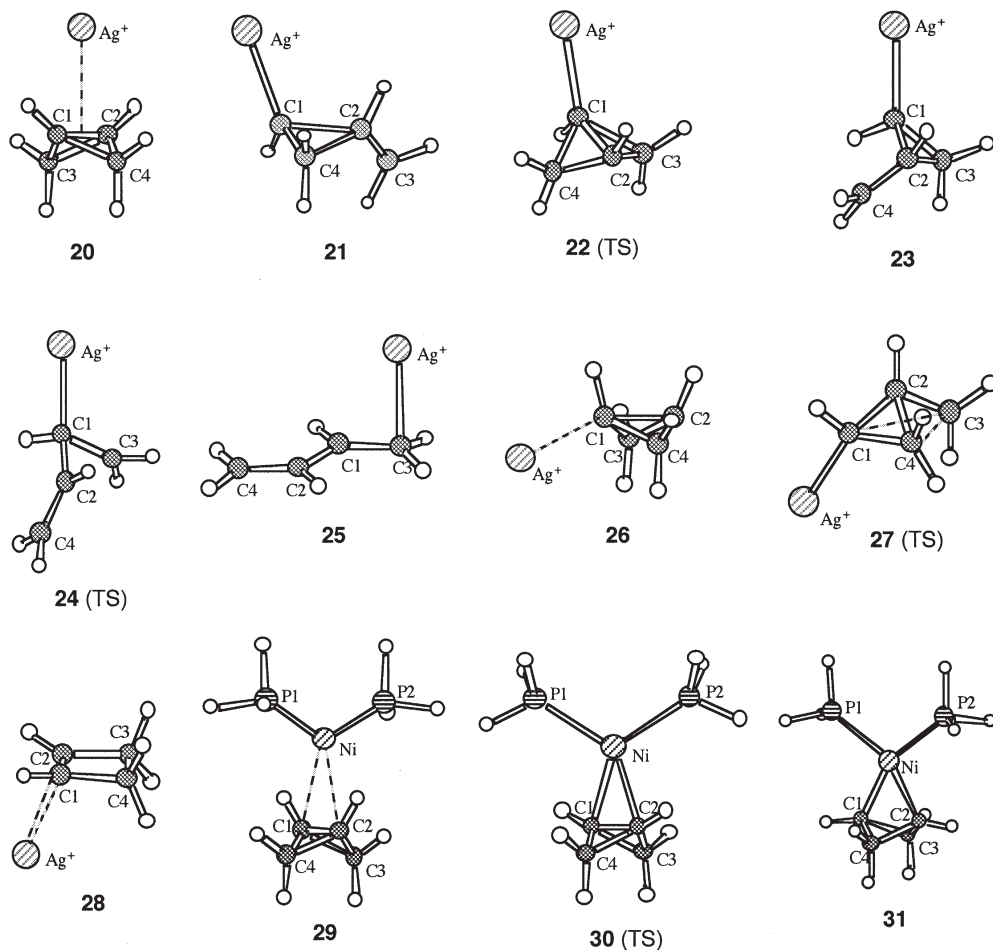


図1 Ag(0)錯体(20~28)およびNi錯体(29~31)の最適化構造

表2 Ag(0)錯体(20~28)の結合距離

化合物	Ag-C1	Ag-C2	Ag-C3	C1-C2	C1-C3	C1-C4	C2-C3	C2-C4	C3-C4
20	2.548	2.549	—	1.577	1.504	1.504	1.505	1.505	—
21	2.126	—	—	1.783	—	1.434	1.352	1.574	—
22 (TS)	2.137	—	—	1.655	1.703	1.703	1.420	1.420	—
23	2.126	—	—	1.783	1.434	—	1.574	1.352	—
24 (TS)	2.176	—	—	1.544	1.402	—	1.990	1.348	—
25	—	—	2.280	1.443	1.384	—	—	1.344	—
26	2.203	—	—	1.633	1.588	1.589	1.452	1.452	—
27 (TS)	2.142	—	—	1.484	2.473	1.507	1.379	1.713	2.080
28	2.396	2.396	—	1.382	—	1.523	1.523	—	1.570

ニッケル(0)錯体のビスクロ [1.1.0] ブタンへの酸化的付加

ニッケル(0)錯体のモデルとして、ニッケルビスホスフィン $[\text{Ni}(0)(\text{PH}_3)_2]$ を選び、ビスクロブタンへの酸化的付加反応の機構を検討した。ビスクロブタンと $\text{Ni}(0)(\text{PH}_3)_2$ の弱い π 錯合体 **29** では、ニッケル原子のまわりの構造は四面体構造である。これは、このニッケル原子が 0 価であることを示している。Ni-C1 結合と Ni-C2 結合はそれぞれ、 2.419 \AA と 2.436 \AA であり、 0.017 \AA の差がみられる。この差はこれらの結合が非常に弱いことを示している。**29** の C1-C2 結合 (1.503 \AA) は遊離のビスクロブタンのそれ (1.493

 \AA) と比べ、わずかに伸長している。

ビスクロブタンの C1-C2 が $\text{Ni}(0)(\text{PH}_3)_2$ に酸化的付加したニッケル(II)錯体**31**は、P1, P2, Ni, C1, C2 の 5 原子がほぼ同一平面上に存在する。このことは、ニッケル原子が +2 価であることを示している。**31** はビスクロブタンの歪みがほぼ解消されている。その結果、等価な 4 本の C-C 結合は 1.544 \AA で、これは $\text{C}(\text{sp}^3)-\text{C}(\text{sp}^3)$ 結合の標準値に近い。この歪みの解消が酸化的付加の起き易い原因と考えられる。

ニッケル(0)錯体 **29** からニッケル(II)錯体 **31** への遷移状態 **30** においては、ニッケル原子の d^8 と d^{10} の電子配置が交差しているので通常の B3LYP 法では計算できない。そこで、CAS-SCF 法によって計算した。活性空間は 8、活性空間内の電子数は 8 に設定して、構造の最適化を行なったところほぼ収束した。しかし、この計算の再現性は非常に悪かった。遷移状態 **30** のニッケル原子のまわりの構造は四面体構造と平面四角形の間である。つまり、図-3 に示すように、C1-C2 結合は P1-Ni-P2 面に対し、 42° になっている。この様に、ニッケル(0)錯体のビスクロブタンへの酸化的付加反応は、遷移状態において電子配置の交差が起きる。しかし、構造は連続的に変化して反応が進行している。

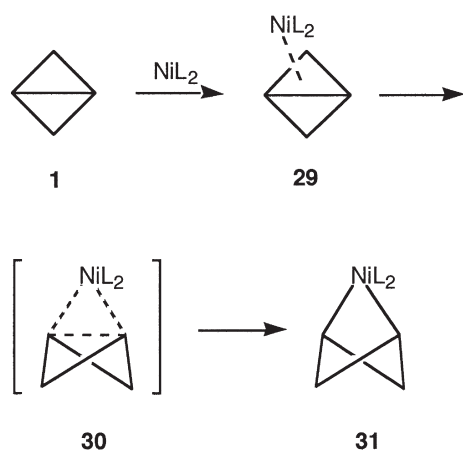


表3 Ni錯体(29~31)の各結合の結合距離(Å)

化合物	Ni-P1	Ni-P2	Ni-C1	Ni-C2	C1-C2	C1-C3	C1-C4	C2-C3	C2-C4
29	2.191	2.192	2.419	2.436	1.503	1.504	1.504	1.504	1.504
30 (TS)	2.324	2.320	2.175	2.174	1.600	1.505	1.500	1.500	1.505
31	2.272	2.272	1.967	1.967	—	1.544	1.544	1.544	1.544

4. まとめ

ビシクロ [1.1.0] ブタンの遷移金属錯体による異性化反応を密度汎関数法および CAS-SCF 法によって検討した。その結果、カチオン性の強い Ag(I) によるブタジエンへの異性化は、3段階で進行し、いずれも活性化エネルギーは低く、容易に進行することが明らかになった。また、Ag(I) によるシクロブテンへの異性化は一段階で進行し、活性化エネルギーは17.0kcal/molであった。この反応の活性化エネルギーはビシクロブタンからブタジエンが生成する過程のそれよりかなり大きく、Ag(I) による異性化の主生成物がブタジエンであることと一致する。

最も酸化的付加を起こし易いニッケル(0)錯体のビシクロブタンへの酸化的付加反応は、遷移状態において電子配置の交差が起きる。また、この反応の遷移状態のニッケル原子のまわりの構造は四面体構造と平面四角形の中間であることが解った。

5. 文献

- 1) Walczak, M. A. *Research Topic Seminar*, Feb. 12, 2005.
- 2) (1)Harmony, M. D.; Cox, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 5049. (2) Cox, K. *et. al. J. Chem. Phys.* 1969, 50, 1976.
- 3) Shulman, J. M.; Newton, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 6295.
- 4) Pomeranz, M.; Hillenbrand, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 5809.
- 5) Shulman, J. M.; Fisanick, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1970, 92, 6653.

- 6) Moor, W. R.; Costin, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 4910.
- 7) Dauben, W. G.; Smith, J. H.; Saltiel, J. J. *Org. Chem.* 1969, 34, 261.
- 8) Pomerantz, M.; Gruber, G. W.; Wilke, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 5040.
- 9) Closs, G. L.; Pfeffer, P. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90, 2452.
- 10) Davis, S. R.; Nguyen, K. A.; Lammertsma, K.; Mattern, D.; Walker, J. E. *J. Phys. Chem. A* 2003, 107, 198.
- 11) Bishop III, K. C. *Chem. Rev.* 1976, 76, 461.
- 12) Gaussian 03, Revision D.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara,

- A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.;
Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.;
Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc.,
Wallingford CT, 2004.
- 13) Lutz, J. J.; Piecuch, P. *J. Chem. Phys.*
2008, 128, 154116.