

# ニッケル(0)錯体によるビスクロ[1.1.0]ブタンと アクリル酸メチルの付加反応の機構

Mechanism of the Addition Reaction of Bicyclo[1.1.0]butane and  
Methylacrylate

山 川 仁  
Masashi YAMAKAWA

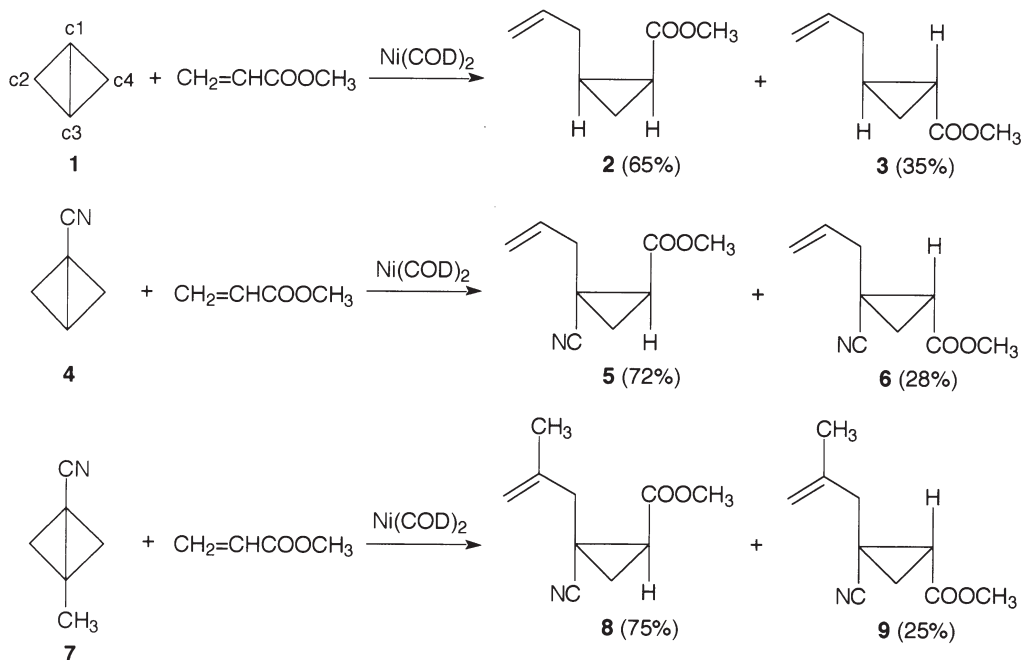
## 1. 緒 言

野依らはニッケル(0)錯体がビスクロ[1.1.0]ブタン誘導体とアクリロニトリルやアクリル酸メチルのような電子欠損性オレフィンとの分子間付加反応を接触し、アリルシクロプロパン体が高効率で得られることを初めて見出した<sup>1, 2)</sup>。基本的炭化水素であるビスクロ[1.1.0]ブタン(1)のアクリル酸メチルとの接触反応はビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0) [Ni(COD)<sub>2</sub>]によってきわめて速やかに進行し、中間体とされているアリルカルベン-ニッケル錯体がアクリル酸メチルで捕捉された形の生成物であるアリルシクロプロパンカルボン酸エステル2と3(生成比65:35)が高効率で得られる。また、1-シアノビスクロ[1.1.0]ブタン(4)から同様の反応条件下で、シアノ基がカルベン炭素に置換した形の生成物5と6(生成比72:28)が高効率で得られる。さらに、1-シアノ-3-メチルビスクロ[1.1.0]ブタン(7)も同様の反応条件下で、メチル基ではなくシアノ基がカルベ

ン炭素に置換した形の生成物8と9(生成比75:25)を高効率で与える。

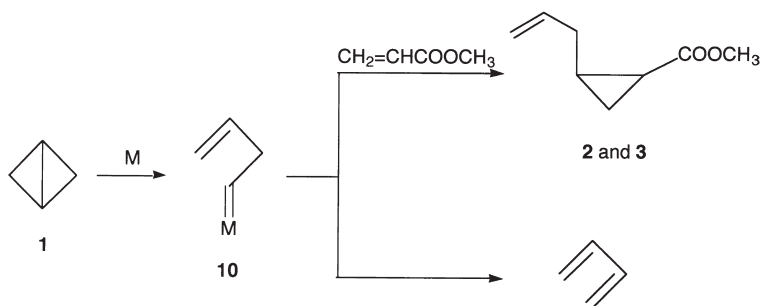
このように1, 4, 7の接触反応においてはC1-C2とC1-C3の二つのσ結合が開裂する。中間体であるニッケルカルベノイドのカルベン炭素は二つの橋頭位炭素C1とC3のうち電子吸引性の基をもつC1炭素に由来している。つまり環開裂はカルベン炭素に電子吸引性の基を取り込む様な様式で起きている。

遷移金属錯体あるいは遷移金属錯体イオンの存在下にビスクロ[1.1.0]ブタン(1)とその誘導体は多様な異性化反応を行うことが知られている<sup>3)</sup>。なかでも、中央の結合とそれに隣接する四つの結合の一つが同時に開裂する反応は1の接触反応に特異的なものであり、その反応機構は発見当時からたいへん興味もたれてきた<sup>4)</sup>。この反応はスキーム1に示すようにアリルカルベン金属錯体(10)を経由して進行すると仮定することによってうまく説明される。



Dauben と正宗らはトリシクロ [4.1.0.0<sup>2,7</sup>]ヘプタンとパラジウム (II) 錯体からなる反応系を <sup>1</sup>H-NMR 観測することにより、中間体としてパラジウム-カルベン錯体が生成すると主張した<sup>5)</sup>。また、高谷と宮下らは 1-シアノビシクロ [1.1.0]ブタンと白金錯体との反応においてアリルシアノカルベン-白金錯体を単離し、このものはさらにアクリル酸メチルに付加し、アリルシクロプロパン誘導体を

与えることを示した<sup>6)</sup>。この他にも各種の化学的根拠からカルベン-金属錯体が介在することが証明されている。たとえば、1 とロジウム (I) 錯体の反応で得られるある種のロジウムカルベノイドは分子内の二重結合に付加したり、あるいは、炭素-水素結合に挿入反応する<sup>7)</sup>。また、ニッケル (0)<sup>2)</sup> やロジウム (I)<sup>4b)</sup> とビシクロブタン誘導体との反応に電子欠損性オレフィンを共存させると、アリルカルベ



スキーム 1

ンがオレフィンに分子間で付加した形式の生成物であるアリルシクロプロパン誘導体(2と3)が得られる。他の遷移金属とビスクロブタン誘導体の反応で得られる金属カルベノイドは通常1,2-水素移動を伴って1,3-ジエンを与える(スキーム1)。

ビスクロ[1.1.0]ブタン→アリルカルベン変換反応に対して、これまでに段階的機構と協奏的機構の二つが提唱されている。Gassmanはロジウム(I)触媒によるビスクロブタンの反応を詳細に検討し、二段階反応機構を提唱した。この機構ではシクロプロピル陽イオン中間体の存在が仮定されている<sup>8)</sup>。2結合開裂生成物はここでは金属に配位したカルベンとカルボカチオンの共鳴混成で表されている。この反応機構によれば、環開裂の位置選択性は律速段階である最初のロジウム(I)錯体がビスクロブタン環を攻撃し、カチオン種が生成する段階で決定される。Gassmanらの提唱したこれらの反応機構は彼等自身の実験結果をうまく説明することはできるが、著者らのニッケル(0)触媒による

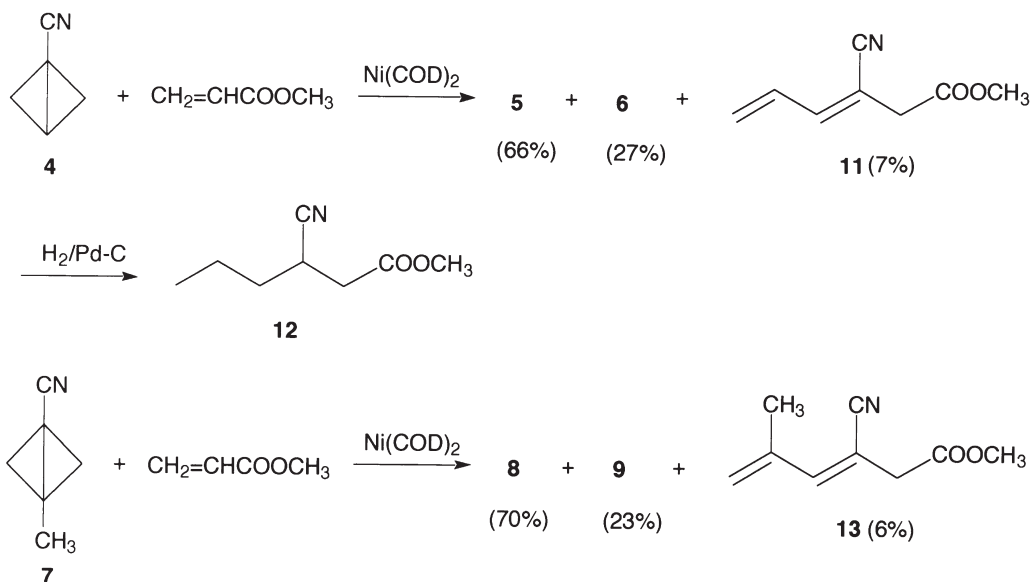
ビスクロブタン1とアクリル酸メチルの反応結果を説明できない。

著者は遷移金属錯体による1→アリルカルベン変換反応の詳細な機構を解明するために、密度汎関数法を用いてニッケル(0)錯体を触媒に用いたビスクロブタンとアクリル酸メチルの反応を詳細に検討した。また、本触媒反応の生成物を検討し、中間体として生成したアリルカルベン-ニッケル錯体とオレフィンとからアリルシクロプロパンが生成する反応機構を明らかにした。

## 2. 実験

ニッケル(0)錯体による1-シアノビスクロ[1.1.0]ブタン(4)および1-シアノ-3-メチルビスクロ[1.1.0]ブタン(7)とアクリル酸メチルとの反応におけるメタセシス型副生成物の単離

著者は先に報告されたビス(シクロオクタジエン)ニッケル(0) [Ni(COD)<sub>2</sub>]による1-シアノビスクロ[1.1.0]ブタン4, 7とアクリル酸メチルの反応の生成物を詳細に検討した。



Ni(COD)<sub>2</sub>の存在下に**4**とアクリル酸メチルのベンゼン溶液を35°Cに48時間保ったところ、1対1付加体**5**と**6**に加え、これらよりメチレンが1個だけ少ない生成物である3-シアノヘキサ-3,5-ジエン酸メチル(**11**) (生成比66:27:7)が合計56%の収率で得られた。**11**の構造は水素添加して3-シアノヘキサ酸メチル(**12**)に変換することにより決定した。

ニッケル(0)錯体による**7**とアクリル酸メチルとの反応においても付加体**8**と**9**に加え、これらよりメチレンが1個だけ少ない生成物である5-メチル-3-シアノヘキサ-3,5-ジエン酸メチル(**13**) (生成比45:15:4)が収率64%で得られた。この**13**の構造は先の**11**とスペクトルを比較することにより決定した。

1,3-ジエン**11**と**13**の生成は後に述べるように、ニッケルカルベノイド中間体からアクリル酸メチルとの反応でシクロプロパン誘導体が得られる機構について重要な知見を与えるものである。

一般に、ニッケル原子が関与するメタセシス型の環開裂反応は、カルベン炭素がアルキル置換基をもたないような構造において起こりやすい。また、このような環開裂の位置選択性がタングステンによるオレフィンのメタセシス反応においても観察された<sup>9)</sup>。なお、本反応においてメチレン-カルベン錯体のゆくえは不明である。

### 3. 計算

すべての計算はGaussian 03<sup>10)</sup>プログラムを用い、密度汎関数法(B3LYP)を用いて行った。基底関数はPとNi原子に6-311++G基底関数を用い、C、O、H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。遷移状態は振動解

析を行い、ただ一つの虚数の振動数をもつことを確認した。また、IRC計算により、各遷移状態はそれぞれ対応する中間体に移行することを確認した。計算の複雑化を避けるために、モデル構造では反応に関与しないアクリル酸メチル配位子をホスフィン(PH<sub>3</sub>)に変えて計算した。トリフェニルホスフィンを加えても本反応は進行するのでこのモデル化は妥当である。最適化構造は図1と2に、主要な結合距離は表1と2に示した。また、反応中間体と遷移状態の相対エネルギーを表3に示した。

### 4. 結果と考察

B3LYP法を用いて中間体と遷移状態の構造を計算することにより、ニッケル(0)錯体を触媒に用いたビシクロ[1.1.0]ブタン(**1**)とアクリル酸メチルの付加反応の機構を検討した。その結果、次に述べる機構で進行することを明らかにした。

#### 1とアクリル酸メチルの付加の反応機構

計算によって求めた本接触の付加の反応機構をスキーム2に示した。始めに触媒であるNi(0)(PH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>3</sub>)(**11**)がビシクロブタンのC1-C3結合に弱く配位し、**12**が生成する。この過程は5.2kcal/molの発熱を伴って進行する。**12**の構造は図1に示した。Ni-C1とNi-C3の結合距離は一般的なNi-C結合距離1.9Åより約30%長い。ニッケル原子の立体配座は四面体構造であるのでニッケル原子は0価である。

次に、酸化的付加が起こり中間体**13**が生成する。この反応は8.6kcal/molの吸熱である。この反応の遷移状態は先に報告した<sup>11)</sup>。C1とC3に電子吸引力の置換基をもたないビシクロブタン**1**の反応においてはこの中間体がきわめて不安定である。**13**はメタセシ

ニッケル(0)錯体によるビスクロ[1.1.0]ブタンとアクリル酸メチルの付加反応の機構(山川 仁)

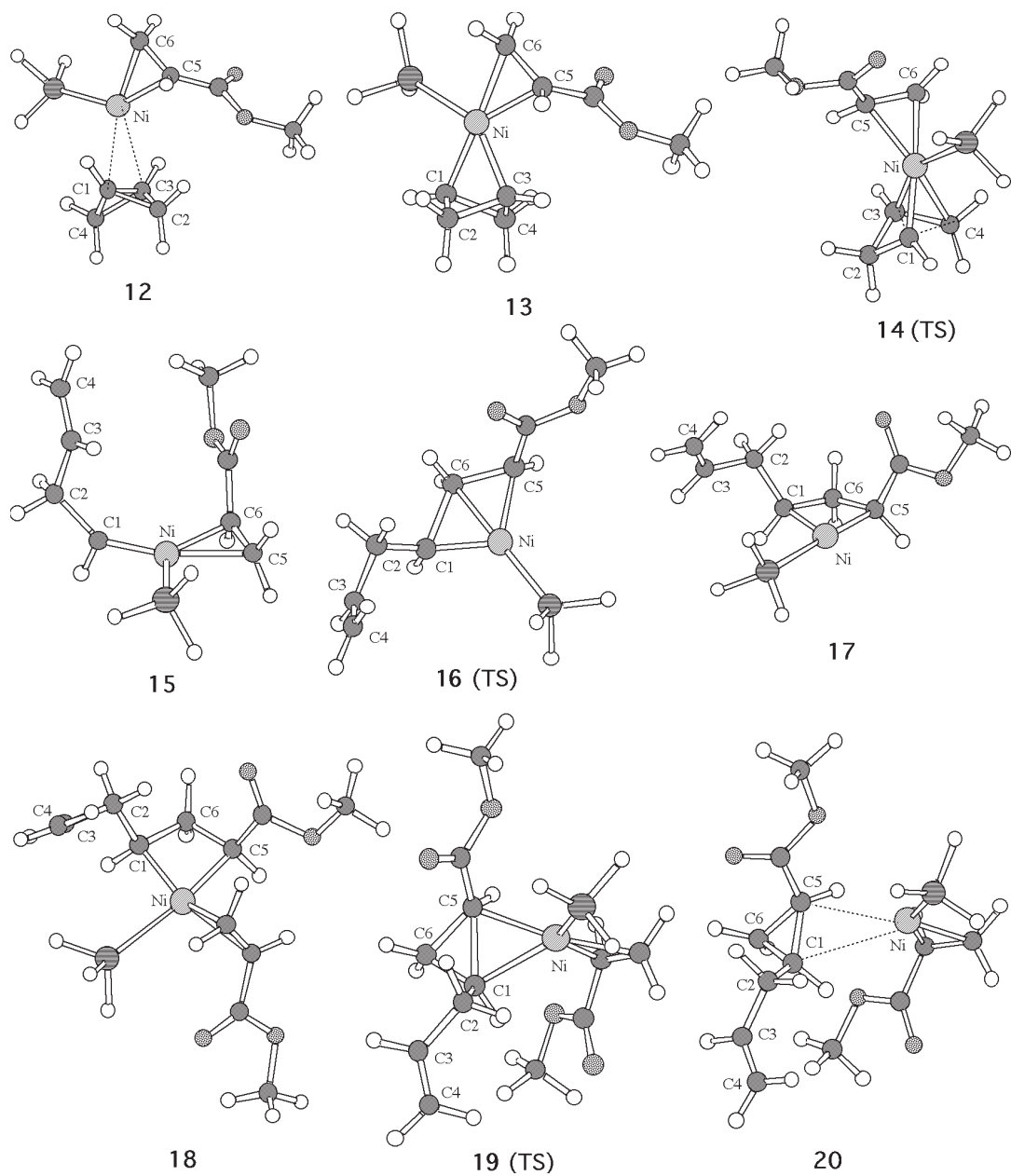


図1 B3LYP法によるNi錯体12~20の最適化構造

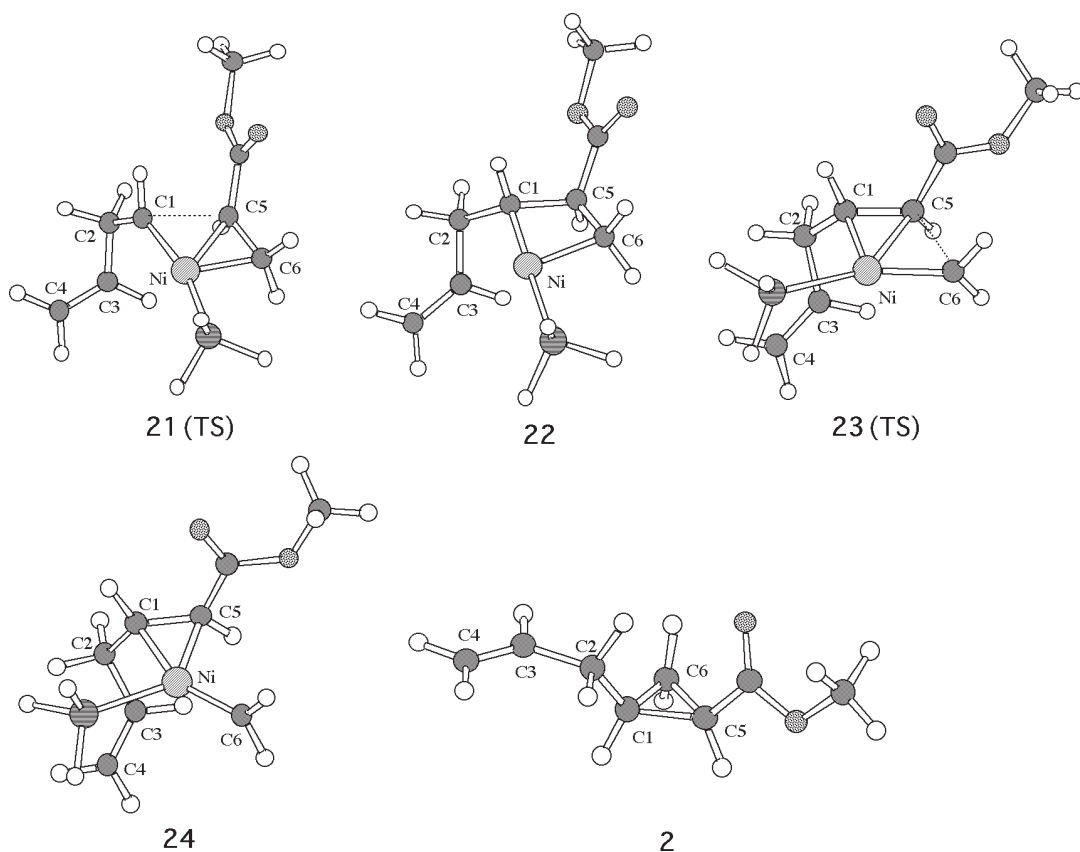


図2 B3LYP法によるNi錯体21～24および生成物2の最適化構造

表1 Ni錯体12～14の主要な結合距離(Å)

化合物	Ni-C1	Ni-C3	Ni-C4	C1-C2	C1-C3	C1-C4	C2-C3	C3-C4
12	2.445	2.470	-	1.504	1.505	1.505	1.505	1.504
13	1.996	2.012	-	1.538	-	1.537	1.535	1.537
14(TS)	1.866	1.989	2.173	1.521	-	1.994	1.524	1.452

表2 付加生成物2およびNi錯体15~24の主要な結合距離(Å)

化合物	Ni-C1	Ni-C5	Ni-C6	C1-C5	C1-C6	C5-C6
<b>2</b>	—	—	—	1.534	1.494	1.518
<b>15</b>	1.779	2.058	1.980	—	—	1.411
<b>16(TS)</b>	1.824	1.965	2.056	—	2.132	1.433
<b>17</b>	1.931	1.929	—	—	1.518	1.537
<b>18</b>	1.975	1.995	—	—	1.523	1.528
<b>19(TS)</b>	2.131	2.100	—	1.903	1.491	1.509
<b>20</b>	3.013	2.632	—	1.546	1.488	1.524
<b>21(TS)</b>	1.871	2.214	1.927	2.087	—	1.438
<b>22</b>	1.911	—	1.914	1.553	—	1.515
<b>23(TS)</b>	1.933	2.123	1.850	1.452	—	2.065
<b>24</b>	2.063	2.009	1.776	1.403	—	—

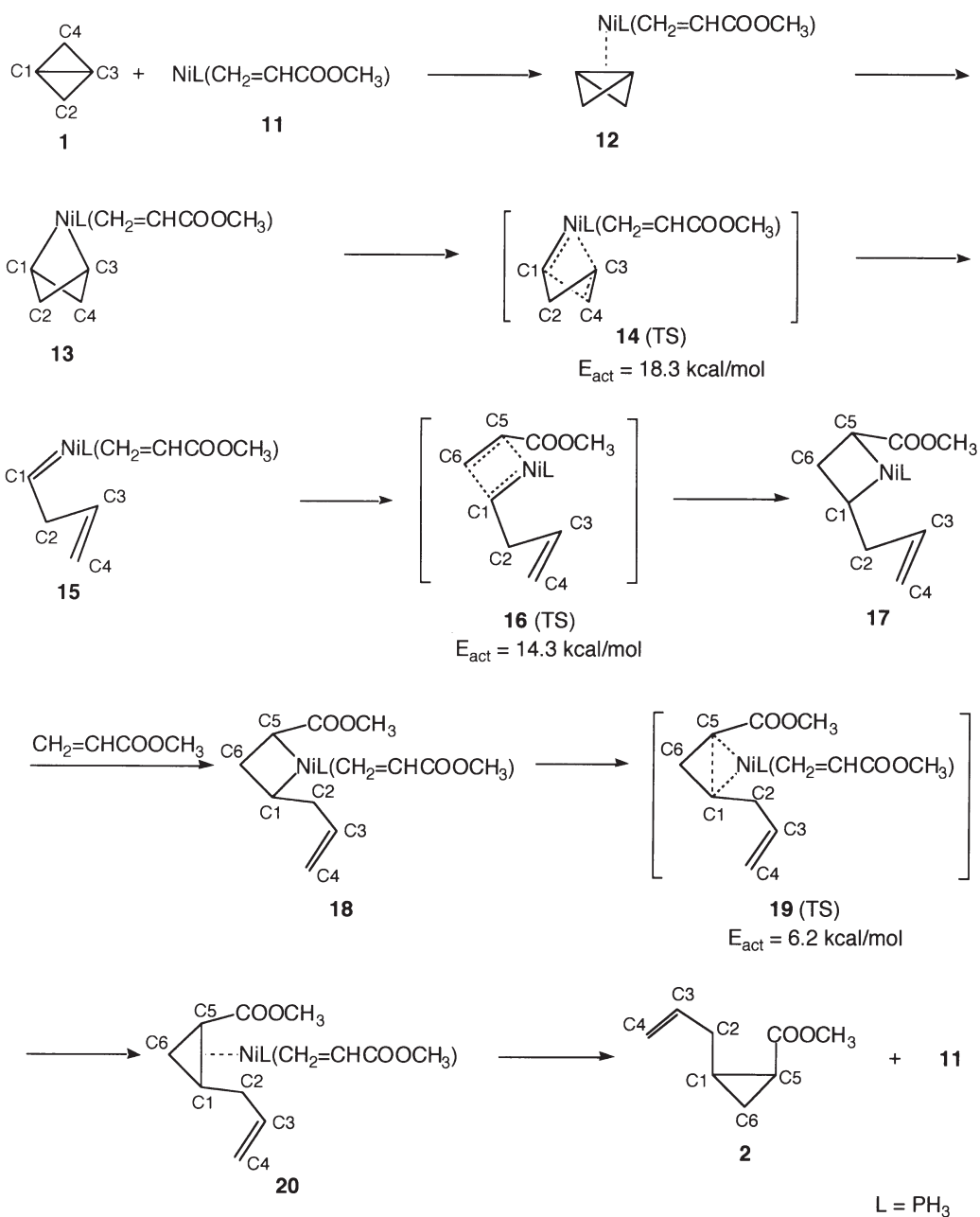
表3 反応中間体および遷移構造の相対エネルギー

化合物	相対エネルギー (kcal/mol)
<b>1 + 11 + MA</b>	0.0
<b>12 + MA</b>	-5.2
<b>13 + MA</b>	3.4
<b>14(TS) + MA</b>	21.7
<b>15 + MA</b>	-13.5
<b>16(TS) + MA</b>	+0.8
<b>17 + MA</b>	-30.6
<b>18</b>	-39.7
<b>19(TS)</b>	-33.5
<b>20</b>	-42.0
<b>2 + 11</b>	-39.6
<b>21(TS) + MA</b>	+3.1
<b>22 + MA</b>	-21.5
<b>23(TS) + MA</b>	+4.6
<b>24 + MA</b>	-4.5

MA : CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>3</sub>

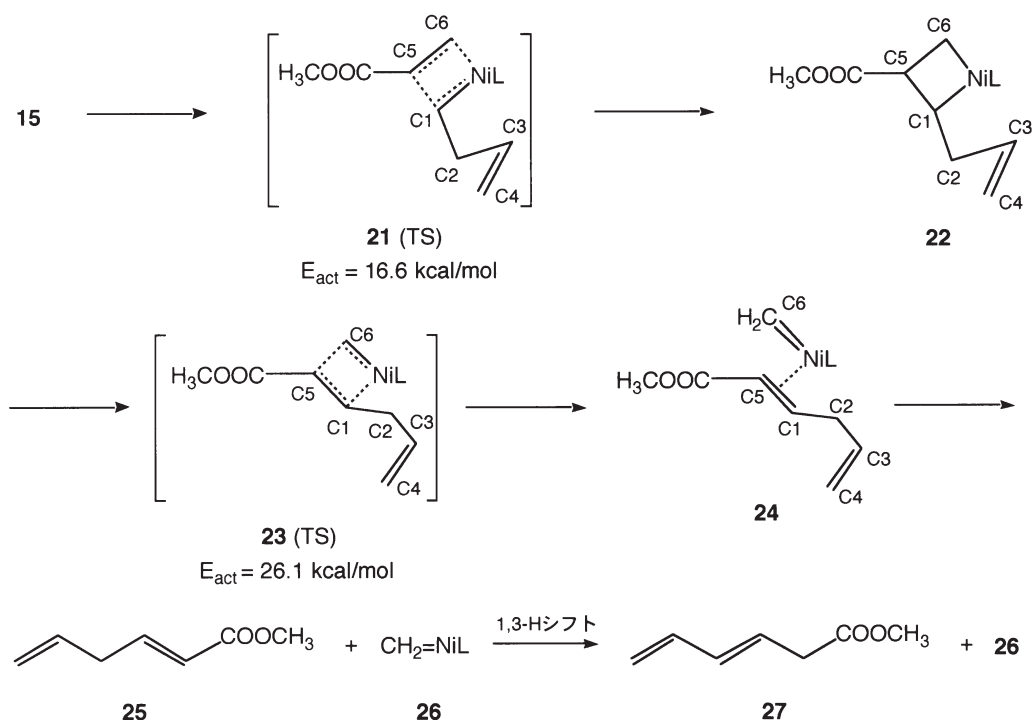
スにより, Ni-C3結合とC1-C4結合が同時に開裂してニッケル-カルベン錯体**15**を生成する。この過程は18.3kcal/molの活性化エネルギー( $E_{act}$ )と16.9kcal/molの発熱で進行する。中間体**15**のニッケル原子は3配位であるが配位的には飽和である。この反応の遷移状態は**14(TS)**である。**14(TS)**の開裂するNi-C3結合は1.989Åである。この結合は開裂するにもかかわらず**13**のそれより1%短くなっている。この原因は反応の進行に伴いC3原子の混成が $sp^3$ から $sp^2$ に変化するためと考えられる。同じく開裂する**14(TS)**のC1-C4結合は1.994Åであり,**13**のそれより30%伸長している。**14(TS)**のNi-C4結合は遷移状態では2.173Åであるが反応の進行に伴って再び開裂する。Ni-C1結合は二重結合性をもつため短くなる。

次に,**15**のニッケル(II)原子に配位しているアクリル酸メチルがNi=C1結合に2+2付加し, ニッケラシクロブタン化合物**17**を与える。このとき, メチルカルボキシル基をもつC5炭素がニッケル原子と結合し, メチ



スキーム2 B3LYP法による1とアクリル酸メチルの付加反応の機構





スキーム 3 B3LYP 法による副生成物の生成機構

レン炭素がカルベン炭素と結合する。この反応は遷移状態 **16** (TS) を経て、わずかに 8.1 kcal/mol の活性化エネルギーと 17.1 kcal/mol の発熱で進行する。**16** (TS) の生成しつつある Ni-C5 結合は 1.963 Å である。また、C1-C6 結合は 1.757 Å である。これらの結合距離は **17** の対応する結合に比べそれぞれ 2% および 16% 長い。**17** はそのニッケル(II) 原子が配位的に不飽和である。

さらに、1 分子のアクリル酸メチルが配位して **18** を与える。**18** はニッケル(0) 錯体が還元的に脱離し、遷移状態 **19** (TS) を経て **20** を生成する。この反応は 2.3 kcal/mol の発熱で進行し、活性化エネルギーは 6.2 kcal/mol である。遷移状態 **19** (TS) のニッケル原子の立体配座は四面体構造である。従ってニッケル原子は 0 価であると推定される。一般に、

ニッケルジアルキル錯体の還元的脱離においては遷移状態の付近でニッケル(II) からニッケル(0) へ電子配置の変化が起きるが、本反応においては電子配置の変化は遷移状態よりかなり早く起きている。**20** から触媒 **11** が脱離するとシクロプロパン誘導体 **2** が得られる。以上の様に、ニッケル(0) 錯体による **1** とアクリル酸メチルの付加反応は全過程で 39.6 kcal/mol の発熱を伴って速やかに進行する。

#### 副生成物 **11** と **13** の生成反応の機構

副生成物 **11** と **13** の生成の機構をモデル分子を用いて検討した。その結果、ヘキサ-3,5-ジエン酸メチルとニッケルメチレン錯体 **26** はスキーム 3 に示すようなメタセシス型の反応機構によって生成することが明かに

なった。

中間体 **15** は遷移状態 **21** (TS) を経由してニッケラシクロブタン誘導體 **22** を生成する。この反応の活性化エネルギー ( $E_{\text{act}}$ ) は 16.6kcal/mol である。また、8.0kcal/mol の発熱反応である。中間体 **22** は **17** と異なりメトキシカルボニル基がニッケル原子の  $\beta$  位に結合している。**22** は **17** より 9.1kcal/mol 不安定である。**22** はニッケル原子の還元的脱離よりメタセシス反応を優先して起こす。**22** の Ni-C1 結合と C5-C6 結合が同時に開裂すると遷移状態 **23** (TS) を経由して **24** が生成する。この反応によって、主生成物 **2** よりメチレンが一つ少ない副生成物であるヘキサ-3,5-ジエン酸メチル **27** が得られる。この事はスキーム 2 に示した主反応の中間体にニッケル-カルベン錯体 **15** が存在し、アクリル酸メチルとの型 2+2 付加反応が起きることを示唆している。

## 5. まとめ

ニッケル(0)錯体によるビシクロブタン **1** と電子欠損性のアクリル酸メチルの付加反応の機構をモデル分子を適用し密度汎関数法により検討した。その結果、次の機構で本触媒反応が進行することを始めて解明した。**1** の中央の C1-C3 結合に Ni(0) 錯体が酸化的に付加し、つづく分子内のメタセシス型反応によってニッケル(II)アリルカルベン錯体 **15** が生成する。次にニッケルカルベン結合とニッケル(II)原子に配位しているアクリル酸メチルの炭素-炭素二重結合とのメタセシスによってニッケラシクロブタン誘導體 **17** が生成する。この錯体のニッケル(II)原子は3配位である。さらに1分子のアクリル酸メチルが配位するとニッケル原子が還元的に脱離し、生成物であるアリルシクロプロパンカルボン酸メチル **2** を与える。この遷移状

態のニッケル原子の配座は四面体構造であり、ニッケル原子は2価である。脱離したニッケル錯体は次のビシクロブタンと反応し触媒サイクルが完成する。この全反応過程は 39.6kcal/mol の発熱でスムーズに進行すると推定される。

副生成物の生成の機構についても検討し、中間体 **17** においてメトキシカルボニル基がニッケル原子の  $\beta$  位に置換した型の分子はニッケル原子の脱離ではなくメタセシス反応を行い、生成物よりメチレンが一つ少ないヘキサ-3,5-ジエン酸メチル **27** を与えることも示した。この副反応は僅か 4.5kcal/mol の発熱であるが 4~7% の副生成物を与える。

## 6. 文献

- 1) Takaya, H.; Hosoya, M.; Yamakawa, M.; Hayashi, N.; Noyori, R. unpublished results.
- 2) Takaya, H.; Suzuki, T.; Kumagai, Y.; Hosoya, M.; Kawauchi, H.; Nyori, R.; *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 2854.
- 3) Walczak, M. A. *Research Topic Seminar*, Feb. 12, 2005.
- 4) (a) Ni(0): 文献 2., Miyashita, A.; Takahashi, M.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 6257. (b) Rh(I): Gassman, P. G.; Reitz, R. R. *J. Organomet. Chem.* 1973, 52, C51. (c) Pd(II): Sakai, M.; Yamaguchi, H.; Masamune, S. *Chem. Commun.* 1971, 486. (d) Cu(I): Gassman, P. G.; Williams, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 7741. (e) Ag(I): Paquette, L. A.; Zon, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 224. Bishop III, K. C. *Chem. Rev.* 1976, 76, 461.
- 5) Dauben, W. G.; Kielbania, A. J., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 3669.

- Masamune, S.; Sakai, M.; Darby, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 471.
- 6) Miyashita, A.; Watanabe, Y.; Takaya, H. *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 2595.
- 7) Gassman, P. G.; Nakai, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 2877.
- 8) Gassman, P. G.; Williams, F. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 7733.
- 9) Gassman, P. G.; Johnson, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 622.
- 10) 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.
- 11) 山川仁, 金城学院大学論集自然科学編第7巻1号, 2010, 25.