

Ni 錯体触媒を用いた、アセチレン環化三量化反応の理論的研究

(名大情報科学) ○山田 健太、今樫 佑介、古賀伸明

【序】

遷移金属錯体を用いた反応の大きな特徴の1つとして、C-C 多重結合を持つ分子間で、容易に C-C 単結合を形成させることができる点が挙げられる。第一遷移周期金属の1つであるニッケルを含んだ錯体は、この種の反応に高い触媒活性を有することが知られており、数多くの興味深い反応も見出されている。こういった反応のなかで、有機合成化学において、非常に興味を持たれている反応形式の1つである、アセチレン3分子からベンゼンが生成する環化3量化反応について注目している。この反応は、いままでの実験的研究によれば、コバルトやロジウム錯体の存在下では非常に緩和な条件で進行するのが見出されてきたが、ニッケル錯体に関しては、反応制御が困難であり、1948年に Reppe らが報告した[1]後、近年になって Smith らの報告[2]が出るまで、ほとんど例がなかった。

これまでに本研究室では、コバルト錯体を用いたときの、アセチレン環化3量化反応の反応機構を明らかにしてきた[3]。そこで、さらにニッケル錯体とコバルト錯体とで、この反応機構を比較し、類似点ならびに相違点をもたらす電子的因子を明らかにするために、ニッケル錯体について理論研究を進めてきた。本研究では、密度汎関数法や結合クラスター法を用いて、上記反応の反応機構を明らかにするとともに、その反応機構の制御因子の解明を行った。

【計算方法】

ニッケル錯体として、2配位のNi(PH₃)₂、ならびに1配位のNi(PH₃)というモデル系を使用した。構造最適化と振動解析、反応座標解析には、密度汎関数としてB3LYPを用いた。ここでいう反応座標解析は、遷移状態の構造の周りでは固有反応座標計算を行い、その最終構造から反応物と生成物それぞれの構造最適化を行うものである(Pseudo-IRC)。エネルギー一点計算には、波動関数としてCCSD(T)を用いた。これらの計算には、基底関数は全ての原子に6-31G(d,p)を採用した。そして、以上の計算全ては、*Gaussian98*および*Gaussian03*プログラムを使用して行った。

【結果と考察】

遷移金属錯体を触媒とする環化3量化反応の多くは、common mechanismと呼ばれる反応機構で進行すると考えられている。その機構によれば、ニッケル錯体にアセチレン2分子が配位したビス(η^2 -アセチレン)ニッケル錯体が酸化的カップリング反応を起こし、ニッケラシクロペンタジエンを生成する[4]。この分子に、アセチレン1分子が1)配位したのち、分子内[4+2]環化付加、2)分子間[4+2]環化付加、3)挿入反応を起こしたのち、還元的脱離す

ることによって生成する、ベンゼンニッケル錯体から目的のベンゼンが解離する。

2 配位のニッケル錯体 $\text{Ni}(\text{PH}_3)_2$ では、ニッケラシクロペンタジエン(**1**)からベンゼンニッケル錯体(**2**)への反応において、1) アセチレン 1 分子が配位した錯体(**3**)を経る分子内[4+2]環化付加、2) 分子間[4+2]環化付加ともに小さな活性化エネルギーしか必要としないことが分かっ

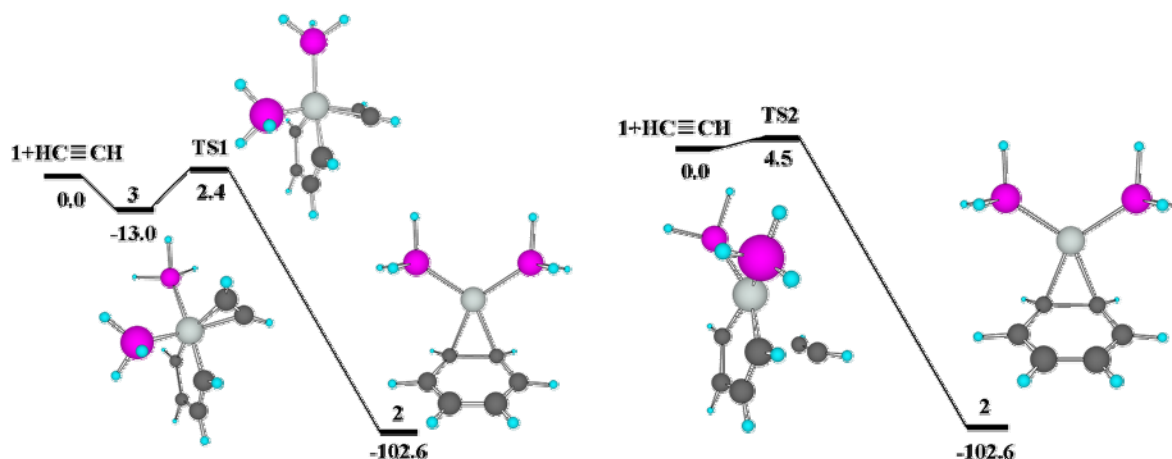


Fig 1. 分子内[4+2]環化付加(左)と分子間[4+2]環化付加(右)の反応プロフィール
数値は、 $1+\text{HC}\equiv\text{CH}$ に対する相対的なエネルギーで、零点補正してある (kcal/mol)

た(Fig 1.)。分子内[4+2]環化付加の場合、**3**ではニッケルが d^8 で5配位の安定した状態を取っているため、 $1+\text{HC}\equiv\text{CH}$ と比較して、13.0kcal/mol安定になっていると考えられる。また、安定な芳香族性をもつベンゼン生成による大きな発熱性のために、反応物に近い遷移状態(**TS1**)になるため、活性化エネルギーが小さくなる。同様に、分子間[4+2]環化付加の場合も、反応物に近い遷移状態(**TS2**)となり、活性化エネルギーが小さいと考えられる。また、 $1+\text{HC}\equiv\text{CH}$ から**TS2**への反応は対称許容であることから、活性化エネルギーが小さくなっている。もう一つの機構である、3) 挿入反応によってニッケラシクロヘプタトリエンを介する機構だが、ニッケラシクロヘプタトリエンが存在しないので、この触媒下では起こらない。ニッケラシクロヘプタトリエンが存在しない理由は、ニッケルの周りの立体障害によって、安定に存在できないためだと考えられる。

一方、1配位のニッケル錯体 $\text{Ni}(\text{PH}_3)$ では、上記の2配位のニッケル触媒の結果とは異なった振る舞いをする事が明らかになった。また、common mechanismではない別の反応機構として、ニッケラビシクロヘプタトリエンを経由する反応機構を見出すことができた。以上、詳細は当日発表する予定である。

【参考文献】

- [1] Reppe, W.; Schlichting, O.; Klager, K.; Toepel, T. *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 3.
- [2] Bhatarh, P.; Smith, E. H. *J. Chem. Soc., Parkin. Trans. 1* **1990**, *9*, 2603
- [3] Dahy, A. A.; Koga, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 781
- [4] Imabayashi, T.; Fujiwara, Y.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *Organometallics*, **2005**, *24*, 2129