

リチウムイオンによって加速されたクアドリシクラ ンからノルボルナジエンへの原子価異性化反応

池田, 慎哉
九州大学大学院総合理工学府

園田, 高明
九州大学機能物質科学研究所

森, 章
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7947>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 15 (2), pp.177-181, 2001-12-14. 九州大学機能物質科学
研究所
バージョン :
権利関係 :

リチウムイオンによって加速されたクアドリシクランからノルボルナジエンへの原子価異性化反応

池田 慎哉*・園田 高明
森 章

Valence-isomerization Reaction of Quadricyclane to Norbornadiene Promoted by Lithium TFPB

Shin-ya IKEDA, Takaaki SONODA, and Akira MORI

Thermally-forbidden reactions of quadricyclane to norbornadiene were accelerated by a catalytic amount of alkaline salts, where the presence of water and the nature of the counter anion and solvent affected the rate. Non-hydrated, highly electrophilic lithium ions obtained from Lithium tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate (LiTFPB) promotes the valence-isomerization of quadricyclane to norbornadiene extremely; the relative rates in the presence of LiTFPB, LiTFPB·H₂O, and NaTFPB are 470:76:2.7 in CDCl₃ and 297:9.7:1 in C₆D₅CD₃. This is explained by the difference of the binding energy of lithium and sodium ion. The rates in CDCl₃ are higher than those in C₆D₅CD₃, which is supported by theoretical calculations.

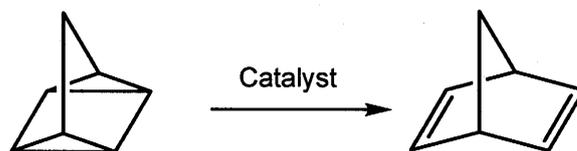
1. 緒言

弱配位性有機溶媒中や弱配位性アニオンを対アニオンとする Li⁺は、高い求電子性を持ち、酸素原子などの孤立電子と強く相互作用することが知られている。このような Li⁺は、シクロプロパン環などの大きな歪みをもつσ結合電子系と相互作用する可能性があることが、理論化学計算の結果からも示唆されている。¹⁾ 代表的なシクロプロパン環開裂反応に、クアドリシクランからノルボルナジエンへの原子価異性化反応がある。しかしながら、この反応は Woodward-Hoffmann 則による熱的禁制反応であり、触媒がない場合は遅いが、²⁾ Rh₂(C₇H₉)₂Cl₂などの遷移金属触媒を用いると、穏やかな条件下で進行することが知られている (Scheme 1)。³⁾

最近 Michl らは、1 mol/l のリチウムドデカメチルカルボラン(LiCB₁₁Me₁₂)を用いることにより、この反応が穏やかな条件下で進行することを報告している。⁴⁾ Michl ら

はこの触媒作用の機構については全く報告していないが、Li⁺の高い求電子的相互作用により、この原子価異性化反応の遷移状態が安定化され、反応が促進されている可能性がある。

本論文では、クアドリシクランの原子価異性化反応の触媒として種々のリチウム塩を用いて、Li⁺のσ結合電子に対する求電子的相互作用の大きさについて定量的に考察した。



Scheme 1

受理日 2001年11月21日

*九州大学大学院総合理工学府

2. 実験結果および考察

2. 1 クアドリシクランの原子価異性化反応速度に及ぼすリチウム塩の効果

LiTFPB と TFPFB (tetrakis(pentafluorophenyl)-borate) アニオン ($B(C_6F_5)_4^-$) の構造を Fig. 1 に示す。

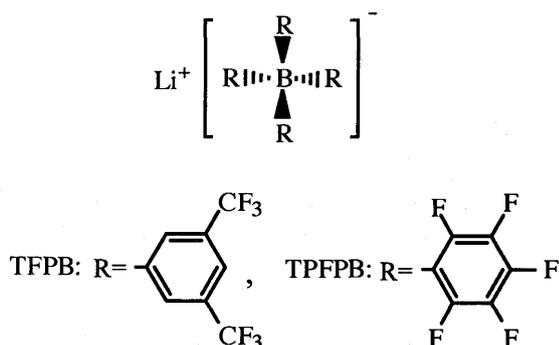


Fig. 1. Structures of LiTFPB and LiTPFPB

Table 1. Relative rate constants of valence isomerization of quadricyclane in $CDCl_3$ at $60^\circ C^a$

Catalyst	mol-%	rel. k_{obs}
$Na(H_2O)_n TFPB$ ($n < 0.5$)	1.7	1.0 ± 0.13^b
$Li(H_2O)_n TFPB$ ($n < 0.5$)	1.7	174 ± 39
$Li(H_2O)_n TFPB$ ($n = 1$)	1.7	28 ± 4.7
$LiN(SO_2C_4F_9)_2$	17	< 0.1
$LiN(SO_2CF_3)_2$	17	< 0.1
$LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$	17	< 0.1
$Na(H_2O)_n TFPFB$ ($n < 0.5$)	1.7	< 0.1

a) reaction conditions; substrate concentration = 50 mmol/l,
b) $k_{obs}(Na(H_2O)_n TFPB (n < 0.5)) = 4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

本論文では、LiTFPB, NaTFPB, NaTPFPB, $LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$, $LiN(SO_2C_4F_9)_2$, $LiN(SO_2CF_3)_2$ を触媒として用いて、クアドリシクランからノルボルナジエンへの原子価異性化反応の速度を 1H -NMR スペクトルの積分値を追跡することにより求めた。結果を Table 1 に示す。

この原子価異性化反応は触媒がないと、neat で $140^\circ C$, 14 時間以上加熱しても 50% しか進行しないことが知られている。²⁾ 一方、重クロロホルム中で触媒量の無水 NaTFPB を用いた場合は、この熱的禁制の反応は $60^\circ C$

という穏和な条件下で進行した。無水 LiTFPB を用いると、無水 NaTFPB に比べ反応速度が 174 倍ほど速くなったが、 $LiTFPB \cdot H_2O$ を用いた場合は無水 LiTFPB に比べ、反応速度は約 1/6 に低下した。この結果は Diels-Alder 反応において、無水 NaTFPB, 無水 LiTFPB, $LiTFPB \cdot H_2O$ を触媒量用いた場合の反応速度の関係⁵⁾ に類似しており、同様の考察ができる。すなわち、表面電荷密度が最も大きい Li^+ の求電子性は、 Na^+ よりも大きいため反応速度が速くなった。水和水を持つ Li^+ は乾燥させた Li^+ に比べて水和水で安定化されている分だけ求電子性が低いため、触媒作用が弱いと考えることができる。

Michl らは 1 mol/l の $LiCB_{11}Me_{12}$ 存在下でこの原子価異性化反応が進行したことを、 Li^+ が微量に存在する水に作用し、水の水素原子が活性化されて触媒作用を示したと説明している。⁴⁾ しかし、水和水の存在下で Li^+ の触媒活性が低下するという我々の結果は、Michl らの仮定を否定するものである。このアルカリ金属イオンの求電子性が反応速度と関係するという実験結果から、この反応の駆動力はアルカリ金属イオンのクアドリシクランに対する求電子的な相互作用によるものと考えられる。

$LiN(SO_2C_4F_9)_2$ や $LiN(SO_2CF_3)_2$ を用いた場合の異性化反応は、 1H -NMR スペクトルで検出できるほどは進行しなかった。理論計算によると、このイミドリチウム塩の最安定構造では、分子表面に露出したイミドアニオンの 2 つの SO_2 基の酸素原子が、 Li^+ に対してキレート状に強く配位している (Fig. 2)。⁶⁾ したがって、イミドリチウム塩がこの原子価異性化反応を促進しないという結果は、tight なイオン対の Li^+ がアニオンの大きな静電相互作用によって安定化されているために、基質に対する求電子性が著しく低下していることを示している。

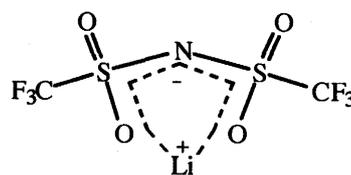


Fig. 2. Structure of lithium imide ($LiN(SO_2CF_3)_2$)

$LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ を用いた場合も反応は促進されなかった。X 線構造解析によると、このアルミナートアニオンでは Li^+ がアニオンの酸素原子と 4 個のトリフルオロメチル基のフッ素原子の配位を受けており、 Li^+ がアニオンに包み込まれるような構造であると報告されている。⁷⁾ アニオンの強い相互作用によって $LiAl(OC(CF_3)_2C_6H_5)_4$ は tight なイオン対となるため、 Li^+ の求電子性は低く、触媒作用がほとんどなかったと考えられる。

以上の結果から、クアドリシクランの原子価異性化反

応に対する各種アルカリ金属塩の触媒効果は、アルカリ金属イオンの求電子性とよい相関関係を示し、それらの求電子性がこの反応の触媒機構の本質であることがわかった。また、対アニオンのサイズや種類がアルカリ金属イオンの求電子性に大きな影響を与え、水和水の効果も大きいことも示された。

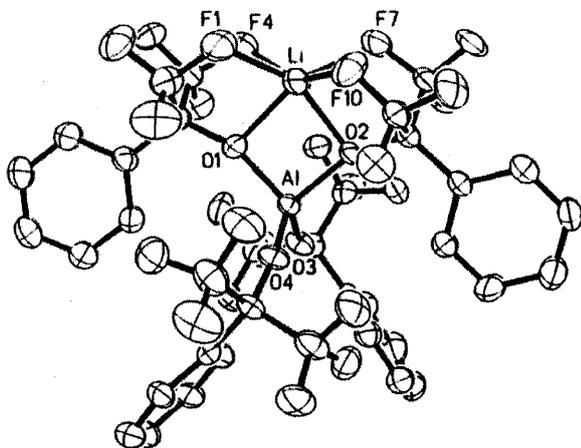


Fig. 3 X-ray structure of $\text{LiAl}(\text{OC}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$

Table 2. Relative rate constants of valence isomerization of quadricyclane at $60^\circ\text{C}^{\text{a}}$

Catalyst	Solvent	rel. k_{obs}
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TFPB}$ ($n < 0.5$)	CDCl_3	$1.0 \pm 0.13^{\text{b}}$
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TFPB}$ ($n < 0.5$)	CDCl_3	174 ± 39
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TFPB}$ ($n = 1$)	CDCl_3	28 ± 4.7
$\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TFPB}$ ($n < 0.5$)	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	0.37 ± 0.047
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TFPB}$ ($n < 0.5$)	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	110 ± 4.7
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TFPB}$ ($n = 1$)	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	3.6 ± 0.94

a) reaction conditions; substrate concentration = 50 mmol/l, catalyst concentration = 1.7 mol%

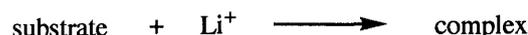
b) $k_{\text{obs}}(\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n\text{TFPB}$ ($n < 0.5$) = $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

2. 2 Li^+ によって促進されるクアドリシクリンの原子価異性化反応における溶媒効果

以上の実験結果は、クアドリシクリンの原子価異性化反応が Li^+ とクアドリシクリンの相互作用によって促進されることを示唆した。しかしながら、 Li^+ とクアドリシ

クリンの相互作用は、 Li^+ と酸素原子の孤立電子との相互作用に比べて小さい。このため溶媒の Li^+ への弱い配位が、 Li^+ とクアドリシクリンの相互作用に影響を与え、反応速度に差が生じたことが考えられる。この溶媒効果を調べるため、無水 LiTFPB 、 $\text{LiTFPB} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、無水 NaTFPB を触媒量用いて重クロロホルムと重トルエンを溶媒として反応速度を求めた。結果を Table 2 に示す。

反応溶媒を重トルエンとした場合は、すべての触媒で重クロロホルムを用いた場合より反応速度が低下した。この溶媒効果を考えるために、トルエン、クロロホルムおよびクアドリシクリンと Li^+ との結合エネルギーを求めた。Gaussian 98 を用いた B3LYP/6-31G* 計算で最適化した構造のエネルギーを用いて Scheme 2 に示したアイソデスミック (isodesmic) 反応で求めた。¹⁾ 結果を Table 3 に示す。



Scheme 2

Table 3. Binding energy of lithium cation and substrates

substrate	binding energy (kcal/mol)
toluene	44.9
chloroform	24.6
quadricyclane	37.7

Calculated by B3LYP/6-31G*

この理論化学計算の結果より、 Li^+ とクアドリシクリンとの結合エネルギーがクロロホルムとの結合エネルギーより 14 kcal/mol ほど大きいため、 Li^+ はクアドリシクリンと作用することが容易であることがわかる。一方、 Li^+ のトルエンとの結合エネルギーは、クアドリシクリンとの結合エネルギーよりも 7 kcal/mol ほど大きいため、クアドリシクリンと相互作用する確率が低くなると考えられる。

以上の理論化学計算の結果は、クロロホルム中よりもトルエン中ではこの異性化反応が遅いという実験結果をよく説明している。

3. 結 言

種々のアルカリ金属塩を触媒に用いてクアドリシクリンの原子価異性化反応の速度を測定し、その結果について考察した。重クロロホルム中の反応速度は、対アニオ

ンの種類や水和水の影響を顕著に受け、Diels-Alder 反応と類似した結果であった。⁵⁾ このことから Diels-Alder 反応と同様に、アルカリ金属イオンの静電的イオン-双極子相互作用がこの反応を促進する駆動力であると考えられる。重トルエン中ではいずれのアルカリ金属塩を用いた場合も反応速度は著しく低下しており、重トルエンの配位を受け安定化された Li^+ は、求電子性が落ちることがわかった。この溶媒効果は Li^+ と溶媒の相互作用エネルギーに関する理論化学計算結果からも説明することができた。

4. 実験方法

核磁気共鳴スペクトル測定には日本電子 Lambda400 型 FT 核磁気共鳴装置を使用した。

4. 1 クアドリシクランの重クロロホルム溶液の調製

クアドリシクラン (9.2 mg, 1.0×10^{-4} mol) を、 CaH_2 を加えて使用直前に蒸留した重クロロホルム (2.0 ml) に溶解し、クアドリシクランの重クロロホルム溶液 (5.0×10^{-2} mol/l) を調製した。

4. 2 無水 LiTFPB を触媒量加えたクアドリシクランの重クロロホルム溶液の調製

文献 (5) に従って合成した $\text{LiTFPB} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20.2 mg, 2.1×10^{-5} mol) を使用直前に蒸留したクロロホルムで 25.0 ml に溶かし、LiTFPB のクロロホルム溶液 (8.6×10^{-4} mol/l) を調製した。このクロロホルム溶液を 0.50 ml 分取し、5 mmφ の NMR サンプル管に入れた。NMR 管を拡散真空ポンプに接続した枝つき試験管に入れ、徐々に真空度を上げて注意深くクロロホルムを常温留去した。真空度が 10^{-4} Torr 以下まで到達した後に、減圧を続けながら枝つき試験管を 80 °C のオイルバスで 12 時間加熱乾燥した。オイルバスを取り除き常温に戻し、真空系を乾燥アルゴンガスで置換した。乾燥アルゴンガス気流下、4.1 で調整したクアドリシクランの重クロロホルム溶液 (0.50 ml) を乾燥処理した 1.0 ml のガラスシリンジで加えた。この溶液は LiTFPB が 8.6×10^{-4} mol/l、クアドリシクランが 5.0×10^{-2} mol/l の濃度であり、触媒量は 1.7 mol% となる。この溶液を 0.50 ml 入れた NMR 管を常法により脱気、封止し、¹H-NMR スペクトルの積分値の変化より反応速度を測定した。

4. 3 NMR サンプル管の脱気と封止の常法

乾燥アルゴンガス気流下、反応溶液の入った NMR 管を真空ラインに接続した 5 mmφ NMR 管ホルダーに手早く接続した。常圧のまま NMR 管内の溶液を液体窒素でゆっくりと冷却し、完全に凝固させた。そのまま管内を油回

転ポンプで減圧した。減圧のままコックを閉じ、液体窒素を取り除き溶液をゆっくりと溶解させ、脱気した。この液体窒素による溶液の凝固と減圧による脱気操作を、溶液を溶解したときに気泡が発生しなくなるまで数回繰り返した。その後、NMR 管内の溶液を液体窒素で凝固させて減圧し、NMR 管の上部を封止した。

4. 4 LiTFPB \cdot H₂O を触媒量加えたクアドリシクランの重クロロホルム溶液の調製

4.2 と同様に調整したクロロホルムから溶媒を常温留去した。真空度が 10^{-4} Torr 以下まで到達した後に、減圧しながら常温で 12 時間乾燥した。その後、4.2 と同様に処理し、反応速度を測定した。

4. 5 無水 NaTFPB を触媒量加えたクアドリシクランの重クロロホルム溶液の調製

$\text{NaTFPB} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (20.0 mg, 2.1×10^{-5} mol) を蒸留したクロロホルム (25.0 ml) に溶かし、NaTFPB のクロロホルム溶液 (8.6×10^{-4} mol/l) を調製した。この NaTFPB のクロロホルム溶液を 4.2 と同様に処理した。この反応溶液は NaTFPB が 8.6×10^{-4} mol/l、クアドリシクランが 5.0×10^{-2} mol/l の濃度であり、触媒量は 1.7 mol% となる。この溶液を 0.50 ml 入れた NMR 管を常法により脱気、封止し、反応速度を測定した。

4. 6 LiN(SO₂CF₃)₂ を触媒量加えたクアドリシクランの重クロロホルム溶液の調製

グラブボックス内を油拡散ポンプで減圧後、純ヘリウムで置換し、 P_2O_5 で乾燥させた。そのグラブボックス中で $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (57 mg, 2.0×10^{-4} mol) を蒸留したクロロホルム (25.0 ml) に溶かし、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のクロロホルム溶液 (7.9×10^{-3} mol/l) を調製した。この $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ のクロロホルム溶液を 0.54 ml 分取し、5 mmφ の NMR 管に入れた。その後、4.2 と同様に処理した。この溶液は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ が 8.6×10^{-3} mol/l、クアドリシクランが 5.0×10^{-2} mol/l の濃度であり、触媒量は 17 mol% となる。この溶液を 0.50 ml 入れた NMR 管を常法により脱気、封止し、反応速度を測定した。

4. 7 LiN(SO₂C₄F₉)₂ を触媒量加えたクアドリシクランの重クロロホルム溶液の調製

同様に、グラブボックス中で $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ (58 mg, 9.9×10^{-5} mol) を蒸留したクロロホルム (25.0 ml) に溶かし、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ のクロロホルム溶液 (4.0×10^{-3} mol/l) を調製した。この $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ のクロロホルム溶液を 1.09 ml 分取し、5 mmφ の NMR 管に入れた。NMR 管を拡散真空ポンプに接続した枝つき試験管に入れ、徐々に真空度を上げて注意深くクロロホルムを常温留去した。その後、4.2 と同様に処理した。この溶液は $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$

が 8.7×10^{-3} mol/l、クアドリシクランが 5.0×10^{-2} mol/l の濃度であり、触媒量は 17 mol% となる。この溶液を 0.50 ml 入れた NMR 管を常法により脱気、封止し、反応速度を測定した。

4. 8 LiAl(OC(CF₃)₂C₆H₅)₄ を触媒量加えたクアドリシクランの重クロロホルム溶液の調製

同様に、グラブボックス中で LiAl(OC(CF₃)₂C₆H₅)₄ (100 mg, 9.9×10^{-5} mol) を蒸留したクロロホルム (25.0 ml) に溶かし、LiAl(OC(CF₃)₂C₆H₅)₄ のクロロホルム溶液 (4.0×10^{-3} mol/l) を調製した。この LiAl(OC(CF₃)₂C₆H₅)₄ のクロロホルム溶液を 1.10 ml 分取し、5 mmφ の NMR 管に入れ、4.7 と同様にして溶媒を常温留去した。その後、4.2 と同様にして処理した。この溶液は LiAl(OC(CF₃)₂C₆H₅)₄ が 8.8×10^{-3} mol/l、クアドリシクランが 5.0×10^{-2} mol/l の濃度であり、触媒量は 17 mol% となる。この溶液を 0.50 ml 入れた NMR 管を常法により脱気、封止し、反応速度を測定した。

4. 9 無水 NaTPFPB を触媒量加えたクアドリシクランの重クロロホルム溶液の調製

NaTPFPB (7.7 mg, 1.1×10^{-5} mol) を蒸留したクロロホルム (10.0 ml) に溶かし、NaTPFPB のクロロホルム溶液 (1.1×10^{-3} mol/l) を調製した。この NaTPFPB のクロロホルム溶液を 0.39 ml 分取し、5 mmφ の NMR 管に入れ、4.7 と同様にして溶媒を常温留去した。その後、4.2 と同様にして処理した。この溶液は NaTPFPB が 8.6×10^{-4} mol/l、クアドリシクランが 5.0×10^{-2} mol/l の濃度であり、触媒量は 1.7 mol% となる。この溶液を 0.50 ml 入れた NMR 管を常法により脱気、封止し、反応速度を測定した。

4. 10 クアドリシクランの重トルエン溶液の調製

P₂O₅ を加えて蒸留した重トルエン (2.0 ml) にクアドリシクラン (9.2 mg, 1.0×10^{-4} mol) を溶解し、クアドリシクランの重トルエン溶液 (5.0×10^{-2} mol/l) を調製した。

4. 11 無水 LiTFPB を触媒量加えたクアドリシクランの重トルエン溶液の調整

4.10 で調整した重トルエン溶液を用いて、4.2 と同様の方法でクアドリシクランの重トルエン溶液を調製した。この重トルエン溶液を入れた NMR 管を常法により脱気、封止し、反応速度を測定した。

4. 12 LiTFPB · H₂O を触媒量加えたクアドリシクランの重トルエン溶液の調整

4.10 で調整した重トルエン溶液を用いて、4.2 と同様の方法でクアドリシクランの重トルエン溶液を調製した。この重トルエン溶液を入れた NMR 管を常法により脱気、

封止し、反応速度を測定した。

4. 13 無水 NaTFPB を触媒量加えたクアドリシクランの重トルエン溶液の調整

4.10 で調整した重トルエン溶液を用いて、4.5 と同様の方法でクアドリシクランの重トルエン溶液を調製した。この重トルエン溶液を入れた NMR 管を常法により脱気、封止し、反応速度を測定した。

文 献

- (1) 池田慎哉、園田高明、森 章、未発表。
- (2) G. S. Hammond, N. J. Turro, and A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4674 (1961).
- (3) H. Hogeveen and H. C. Volger, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2486 (1967).
- (4) a) J. Michl, B. T. King, I. Zharov, S. Moss, J. Clayton, J. T. Ceremuga, and L. Pospisil, 215th ACS National Meeting, Dallas, TX, March/April 1998, abstract INOR 403; b) A. J. Lupinetti and S. H. Strauss, *Chemtracts-Inorg. Chem.*, 11, 565 (1998).
- (5) K. Fujiki, S. Ikeda, H. Kobayashi, A. Mori, A. Nagira, J. Nie, T. Sonoda, and Y. Yagupolskii, *Chem. Lett.*, 2000, 62.
- (6) a) P. Johansson, S. P. Gejji, J. Tegenfeldt, and J. Lindgren, *Electrochimica Acta*, 43, 1375 (1998); b) S. P. Gejji, C. H. Suresh, K. Babu, and S. R. Gadre, *J. Phys. Chem. A*, 103, 7474 (1999).
- (7) a) S. H. Strauss, *Chemtracts: Inorg. Chem.*, 6, 1 (1996); b) T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, and S. H. Strauss, *Organometallics*, 15, 3776 (1996).