

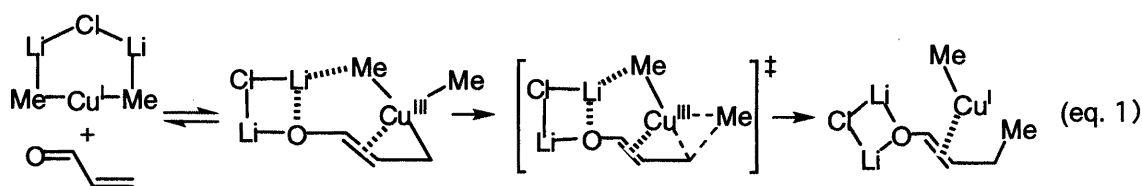
論文の内容の要旨

論文題目 Theoretical Studies on the Reactivity of Organocopper(III) Species

(有機銅(III)活性種の反応性に関する理論的研究)

氏名 山中 正浩

有機銅アート錯体は、付加反応や置換反応など種々の反応に適用されており、これまでに混合型有機銅アート錯体や有機銅-ルイス酸複合試薬、グリニャール試薬、亜鉛試薬と一価の銅塩の組み合わせなどの試薬が報告されている。これらの有機銅試薬によって発現する特異的な選択性、反応性は有機銅化学のみならず多金属複合反応系における協同効果の観点からも重要な話題となっている。近年の反応機構研究によって、特に有機銅アート錯体の共役付加反応では、高酸化状態の有機銅(III)活性種が重要な反応中間体であることがわかってきた(Chapter 1)。本論文では、これまでの理論的反応機構研究 (eq. 1) に基づき、その理論的妥当性とより現実に即したモデルの検討 (Chapter 2, 3) を行った後、密度汎関数計算 (B3LYP/631A)を用いて、有機銅(III)活性種とルイス酸性金属との共同作用の観点から有機銅化学の重要な話題である共役付加反応における求核置換基選択性やルイス酸添加効果に関する検討 (Chapter 4, 5) を行っている。さらに銅周辺金属 (銀, 金, コバルト) との比較検討を行っている (Chapter 6, 7)。

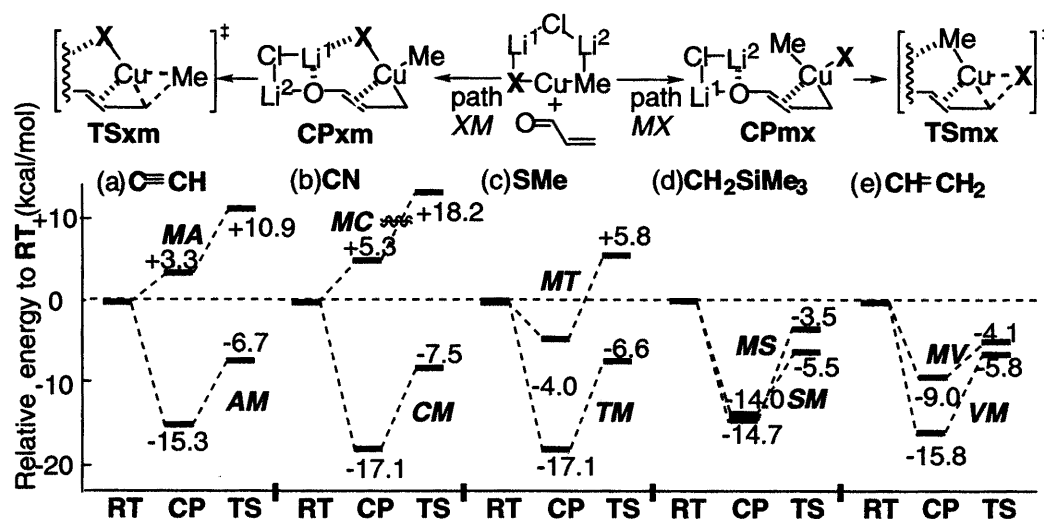


1. 有機銅化学の理論計算における基底関数及びモデルの検討

有機銅(I), 有機銅(III)化合物の理論計算では, B3LYP/631SDD, B3LYP/631AS レベルの計算によって実験値によく一致した構造が得られ, 高精度計算方法である CCSD(T) に類似した相対的エネルギー値が得られる。またリチウムへの溶媒分子の配位や現実に則した置換基を考慮したモデルを用いることで, 実験値との定量的な比較が可能となり, 実験値によく一致した活性化エネルギーや速度論的同位体効果の値が得られる事を明らかにした(Chapter 2, 3)。

2. 混合型有機銅アート錯体の求核置換基選択性

二つの異なる有機基を有する混合型有機銅アート錯体($\text{RXCuLi}\cdot\text{LiCl}$)は、一方の求核置換基(R)のみを選択的に求核攻撃に利用できるため、合成的活用価値が高く、有機銅化学の初期より注目を集めていた化合物である。これまで求核置換基選択性はCu-Xの結合の強さによって決定すると考えられてきた。本研究では eq. 1 に基づき、種々の混合型有機銅アート錯体($\text{X} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^t, \text{CH}_2\text{SiMe}_3, \text{vinyl}, \text{ethynyl}, \text{CN}, \text{SMe}$)の共役付加反応における求核置換基選択性について検討を行い、いわゆるダミー配位子をはじめとして多くの置換基において、銅(III)中間体($\text{CP}_{\text{mx}}, \text{CP}_{\text{xm}}$)の熱力学的安定性の差が求核性置換基選択性を制御しており、 $\text{X} = \text{vinyl}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ では例外的に銅(III)中間体の速度論的反応性の差によって、求核性置換基選択性が発現していることを明らかにした(Scheme 1)。



Scheme 1. Energetics of conjugate addition of $\text{Me(X)CuLi}\cdot\text{LiCl}$ for (a) $\text{X} = \text{CCH}$, (b) CN , (c) SCH_3 , and (d) $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (e) $\text{CH}=\text{CH}_2$ (B3LYP/631AS//B3LYP/631AS).

また選択性を制御する $\text{CP}_{\text{mx}}, \text{CP}_{\text{xm}}$ の安定性の差は、 Li-X の静電的相互作用に由来することを明らかにしている(Figure 1)。特に典型的なダミー配位子である $\text{X} = \text{ethynyl}, \text{CN}$ では、 Li へ π 相互作用が CP_{xm} の大きな安定化をもたらしている(Chapter 4)。

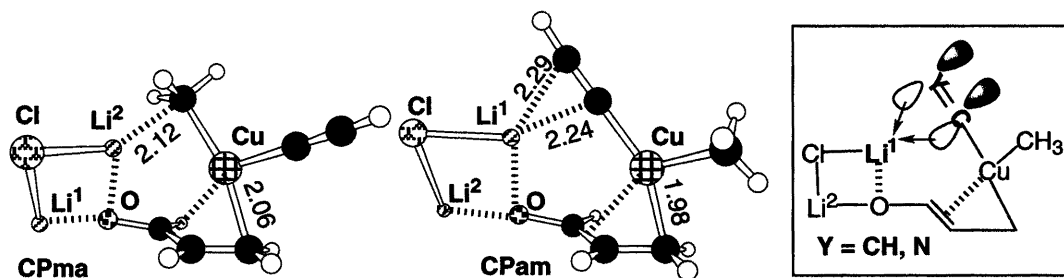
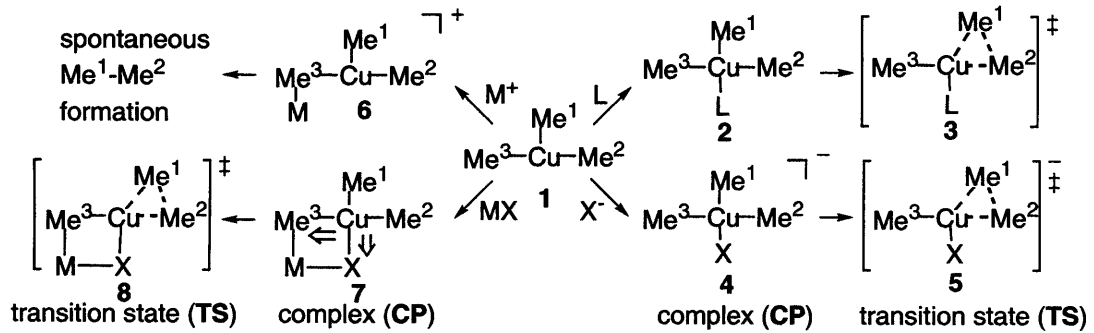


Figure 1. The 3D structures of two isomeric open complexes of acrolein and $\text{Me}(\text{ethynyl})\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ (B3LYP/631AS). Bond lengths are in Å.

3. ルイス酸による有機銅(III)活性化

BF₃ などのルイス酸は有機銅試薬を用いた共役付加反応を促進することが知られており、いわゆる有機銅-ルイス酸複合試薬として広く有機合成に用いられている。本研究では共役付加反応の律速段階が銅(III)中間体からの還元的脱離であることに着目し、ルイス酸が銅(III)中間体に直接作用して反応促進する可能性について検討を行った。共役付加反応の反応中心をモデル化した Me₃Cu(III)•OMe₂ を用いて、Me₃Cu(III)錯体(1)の還元的脱離に対する配位子及びルイス酸添加効果を検討した(Scheme 2)。



Scheme 2. Effects of additives on reductive elimination of Me₃Cu(III) (1)

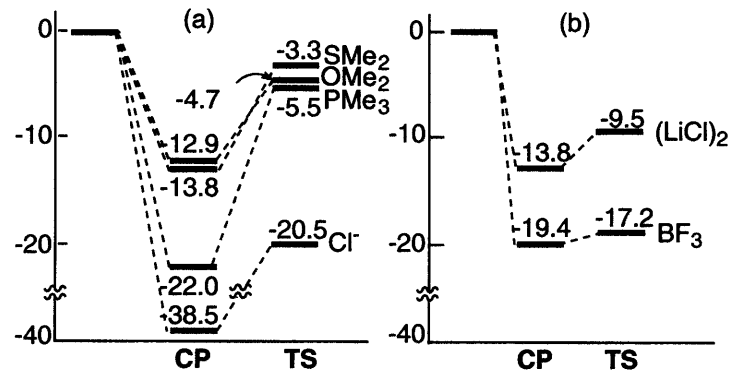


Figure 2. Energetics of complex formation (CP) and reductive elimination (TS) through interaction of Me₃Cu(III) with (a) Lewis bases and (b) Lewis acids (B3LYP/631AS).

ルイス酸である(LiCl)₂, BF₃ はルイス塩基性配位子(OMe₂, SMe₂, PMe₃, Cl⁻)の場合と同様に Me₃Cu(III)錯体(1)を熱力学的に大きく安定化させるが、同時に還元的脱離の活性化エネルギーを低下させることを見出した(Figure 2)。即ち、BF₃ のようなルイス酸は 1 に直接作用し、それを活性化することで、還元的脱離を加速して共役付加反応を促進する事が示唆された。BF₃ 配位では、加速効果の鍵となるルイス酸配位時の銅(III)錯体(7)の構造は Cu-F 結合が形成され、Me 基が配位した構造に変化し、遷移状態(8)の構造とよく似た構造となった(Figure 3)。このような構造変化は Kohn-Sham 軌道にもよく反映されており、BF₃ 配位の場合、CP と TS で軌道変化が非常に小さいことがわかった。

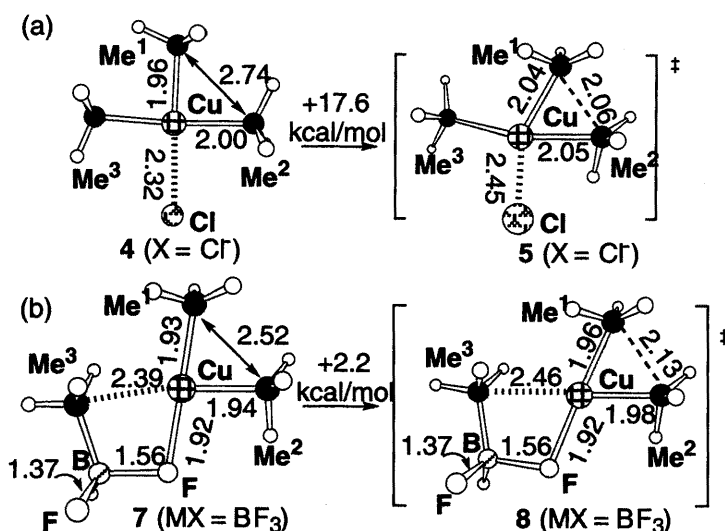


Figure 3. The 3D structures of CP and TS of reductive elimination for (a) $\text{Me}_3\text{Cu}\cdot(\text{Cl})$ and (b) $\text{Me}_3\text{Cu}\cdot\text{BF}_3$ (B3LYP/631AS). Bond lengths are in Å.

また銅と配位子の電荷分布についても7と8の両者で変化が非常に小さかったことから、 BF_3 配位銅(III)錯体(7)では錯形成時にすでにかかなりの電荷移動が生じており、還元的脱離の際の電荷移動が著しく促進しているため、活性化エネルギーが低下したと考えられる。これはルイス酸MXによる有機銅(III)錯体の直接的活性化という全く新しい概念であり、ルイス塩基性部分Xによる銅(III)錯体の熱力学的安定化とルイス酸性金属部分Mによる銅(III)錯体の速度論的活性化の二つの効果が有機銅(III)錯体に協同的に作用した結果であるといえる(Chapter 5)。このように有機銅(III)錯体形成時に発現する銅とリチウム又はルイス酸の共同作用が、有機銅(III)活性種の安定性や反応性を制御して求核置換基選択性やルイス酸加速効果をもたらすという新しい概念を見出した。

4. 銅周辺金属（銀，金，コバルト）と銅の比較

有機銅(III)活性種の反応性を制御する銅-ルイス酸性金属系の協同効果は有機銅化学のみならず、二核金属複合反応系の観点からも興味深いため、さらに有機銀、有機金と有機銅の比較検討やコバルト-コバルト系の協同効果との比較についても検討を行った。 $\text{Me}_3\text{Cu(III)}$ 錯体の還元的脱離はd-軌道関与の三中心二電子軌道を経て進行しており、有機銅化合物は対応する有機銀、有機金化合物に比べてd-軌道レベルが高いために、より高い反応性を示す(Chapter 6)。コバルトの二核金属触媒系であるPauson-Khand反応では反応を通じて一方のコバルトが金属-金属結合を介して反応中心であるもう一方のコバルトに静電的な影響を与えている(Chapter 7)。最後に銅-ルイス酸性金属系とコバルト-コバルト系における協同効果の比較についてChapter 8にまとめた。