

学位論文

Theoretical Studies on the Reactions of
Organocopper-Lithium Aggregates

有機銅-リチウム会合体の反応に関する理論的研究

平成9年12月 博士(理学)申請

東京大学大学院理学系研究科

化学専攻

藤 田 浩



①

学位論文

有機銅-リチウム会合体の反応に関する理論的研究

平成9年12月博士(理学)申請

東京大学大学院理学系研究科

化学専攻

森 聖治

"Those who have treated of the sciences have been either empirics or dogmatical. The former like ants only heap up and use their store, the latter like spiders spin out their own webs. The bee, a mean between both, extracts matter from the flowers of the garden, and the field, but works and fashions it by its own efforts. The true labor of philosophy resembles hers, for it neither relies entirely nor principally on the powers of the mind, nor yet lays up in the memory the matter afforded by the experiments of natural history mechanics in its raw state, but changes and works it in the understanding. We have good reason, therefore, to derive hope from a closer and purer alliance of these faculties (the experimental and rational) than has yet been attempted."

(Francis Bacon, *Novum Organum*, Sec. 95.)

初めに

本研究は、高精度な分子軌道法計算を用い、これまでその詳細がほとんどわからなかった有機リチウム銅(II)アート錯体の反応機構を解析し、会合状態と反応性の関係および構成金属の役割を明らかにした研究である。

有機銅(II)アート錯体の反応は、学部レベルの有機化学の教科書に記載されるほど有機化学上の重要な地位を占めており、学術及び工業的にも頻繁に用いられている反応である。これらの錯体は溶液中および結晶中では多核金属会合種として存在することが確認されており、そのいくつかの反応では会合体中のリチウムイオンが重要であることも実験的に明らかになっている。以上の豊富な実験例および合成化学の有用性にもかかわらず、クラスター構造の役割を初めとした反応機構の詳細はいまだによくわかっていない。

有機銅の化学の合成化学的魅力は、銅が地球上の元素の中で多く存在し銅化合物の価格が安いことによるだけでなく、有機銅化合物が他の元素化合物に見られない特異な反応性を示すことにある。しかしながら主に錯体の複雑な構造が理由となって有機銅(II)会合体の反応機構解明は困難であった。一方、近年、計算機性能の急速な発達及び量子化学・計算化学理論の発展により、以前では不可能であった高精度な量子化学計算が、重原子が20個程度の大きな系でも適用可能になった。これまで複雑な有機反応機構解明のための理論研究には有機電子論および定性的分子軌道理論を用いざるを得なかった状況にあったが、過去数年の間にその状況は一変した。

本研究では、このような1990年代に入ってから理論化学の発展に着目し、複核有機金属会合体の反応機構解明に挑戦した。遷移金属を含む多金属系の最大15重原子の、対称性をもたない大規模系について、電子相関を考慮した完全構造最適化を行った。いくつかの系では溶媒効果を考慮した。その結果、いくつかの重要な知見を得た。本研究で対象とした有機銅-リチウム会合体は溶液中でその会合状態を変化させる。そのため実験的な反応機構の検討は極めて困難である。このような問題は、本文の序論(第1章)に詳述した。本論文では、有機銅-リチウム会合体の反応の中で典型的な反応として知られているアセチレンへの付加反応(第2章)、 α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応(第3章)、ハロゲン化アルキル

との求核置換反応（第4章）の機構について理論的手法を用いて検討し、有機銅試薬の会合状態と反応性との関係に関する重要な知見を得たことを述べた。さらにここで用いた理論化学的手法の妥当性および信頼性（第2-2節）についても記述した。

最後に、本論文は平成9年12月に提出し、平成10年2月の論文審査後に加筆、訂正を施した。

本論文の一部の内容はすでに学術雑誌に報告されている、あるいは投稿中である。

第2章. "Theoretical Studies on the Addition of Polymetallic Lithium Organocuprate Clusters to Acetylene. Cooperative Effects of Metals in a Trap-and-Bite Reaction Pathway", Eiichi Nakamura, Seiji Mori, Masaharu Nakamura, Keiji Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4887.

第3章. "Reaction Pathway of the Conjugate Addition of Lithium Organocuprate Clusters to Acrolein", Eiichi Nakamura, Seiji Mori, Keiji Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4900.

第4章. "Theoretical Studies on S_N2 -Reaction of MeBr with $Me_2CuLi \cdot LiCl$ Cluster. Solvent and Cluster Effects on the Oxidative Addition/Reductive Elimination Pathway", Eiichi Nakamura, Seiji Mori, Keiji Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, submitted.

また本論文の内容に関連して引用されている有機金属化学反応についての研究は次の論文に述べられている。

1. "Open Dimer Participation in Chelation Controlled Addition of Methylithium Dimer to α - and β -Alkoxy Aldehydes", Seiji Mori, Byeang Hyeon Kim, Masaharu Nakamura, and Eiichi Nakamura, *Chem. Lett.* **1997**, 1079.

森 聖治

謝辞

以上の研究を行うに当たり、終始ご指導ご鞭撻を賜った本学中村栄一教授に厚く感謝する。化学者として一流の研究思想を学ばせていただいた。Emory大学諸熊奎治教授にもご指導いただき深く感謝する。

本研究を行うに当たり助言をいただくとともに、第2章での実験を行っていただいた本学助手・中村正治博士に深く感謝する。私が有機化学反応の理論研究を開始した東京工業大学の理学部4年生当時、親切に理論計算のイロハを手ほどきいただいたことには感謝の念に堪えない。

本学位論文のご丁寧な審査をしていただき、中には誤りを指摘、訂正していただいた本論文の審査委員の教授、助教授の方々にも感謝する。

本研究は、分子科学研究所の電子計算機センターの汎用機を使用した成果である。岩田末廣センター長、青柳 睦助教授を初めとした電子計算機センターの方々には感謝する。Emory大学Emerson科学計算センターのJamal Musaeov博士に感謝する。

近年の情報洪水および計算化学の急速な発達の中、本研究で用いた計算化学的手法の選択の際など、Internet上のリストであるComputational Chemistry List(CCL)の情報を参考にしたところが大きかった。Ohio supercomputer centerのJan Labanowski博士を初めCCL上のfriendsに感謝する。また、その際、無名な私に発行前の論文をいただいたLorentzian, Inc.のM. J. Frisch博士の善意に感謝する。多忙中、多くの愚鈍な質問に丁寧に答えていただいた、Gaussian, Inc.のD. J. Fox博士も謝辞に加えなければならない。各章の脚注に示した人々にも感謝の意を表す。

博士課程3年のうち2年間は日本学術振興会の特別研究員として行った成果でもある。財政的援助をしていただいた日本学術振興会に感謝する。

最後に、研究生生活の中、終始温かい励ましをいただいた両親を初め家族一同、澤村正也助教授を初めとした本学理学部化学科中村研究室の人々、私の多くの友人に心からお礼申し上げます。

平成10年2月
神奈川県相模原市にて
森 聖治

目次

初めに

謝辞

第1章 有機銅アート錯体の構造と反応機構に関する背景	1
1-1 有機銅化学の歴史	1
1-2 有機銅化合物の種類と構造	6
1-2-1 有機銅化合物の種類	
1-2-2 有機銅(I)化合物	
1-2-3 有機銅(III)化合物	
1-3 有機銅会合体の反応	18
1-3-1 有機銅会合体の反応形式	
1-3-2 有機銅化合物の反応機構に関するこれまでの研究	
1-4 本研究の目的と意義	35
第2章 アセチレンへの付加反応	37
2-1 アセチレンへの付加反応の化学	37
2-1-1 背景	
2-1-2 計算方法	
2-1-3 結果	
2-1-4 考察	
2-2 有機銅化学の計算の信頼性	86
2-2-1 序	
2-2-2 計算方法	
2-2-3 計算レベルの比較	
2-2-4 有機銅反応の構造最適化における電子相関の効果	

2-2-5 反応中間体及び遷移状態の構造の比較

2-2-6 相対論の効果

2-2-7 大規模計算に要する計算時間

第3章 α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応	100
3-1 アクロレインへの共役付加反応	100
3-1-1 背景	
3-1-2 モデルおよび計算方法	
3-1-3 結果	
3-1-4 考察	
3-2 2-シクロヘキセノンへの共役付加反応	143
3-2-1 背景	
3-2-2 モデルおよび計算方法	
3-2-3 結果	
3-2-4 考察	
補遺 アクロレインの速度同位体効果	167
第4章 有機銅会合体の置換反応	190
4-1 有機銅会合体のハロゲン化アルキルとの置換反応	190
4-1-1 背景	
4-1-2 モデル及び計算方法	
4-1-3 結果	
4-1-4 考察	
4-1-5 結論	
第5章 有機銅会合体の反応の総括と結論	221
5-1 有機銅化合物の反応性と電子状態	221
5-2 結論	225

本論文で用いた略号、略語

Me = CH₃

Et = C₂H₅

Bu = CH₃CH₂CH₂CH₂

Hept = CH₃CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂

i-Pr = (CH₃)₂CH

Ac = CH₃C(=O)

Ph = C₆H₅

Ts = *p*-CH₃C₆H₄

TMS = trimethylsilyl

pDNB = *p*-dinitrobenzene

HMPA = hexamethylphosphoric triamide, [(CH₃)₂N]₃PO

THF = tetrahydrofuran

DFT = density functional theory

DZP = double-zeta plus polarization

ECP = effective core potential

RECP = relativistic effective core potential

EIE = equilibrium isotope effect

GIAO = gauge-including atomic orbital

HF = Hartree-Fock

IRC = intrinsic reaction coordinate

KIE = kinetic isotope effect

LMO = localized molecular orbital

NBO = natural bond orbital

RB3LYP = restricted B3LYP

RHF = restricted HF

RMP2 = restricted MP2

SCRF = self-consistent reaction field

SVP = split-valence plus polarization

TS = transition state

UB3LYP = unrestricted B3LYP

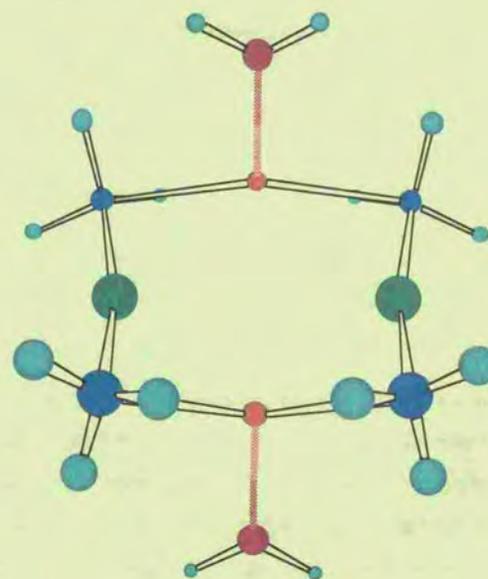
UMP2 = unrestricted MP2

ZPE = zero-point energy

第1章

有機銅アート錯体の構造と 反応機構に関する背景

Introduction to the Structures and the Reaction
Mechanism of the Organocuprate Complexes



B3LYP structure of $[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)]_2$

第1章 有機銅アート錯体の構造と

反応機構に関する背景

1-1. 有機銅化学の歴史

銅は独特の色と安定性、高い電導性を有する金属で、古代から貨幣としてもよく用いられてきた。炭素-銅結合を含む化合物である有機銅化合物は他の有機金属化合物にない特徴を有し、有機化学に有機銅化合物はなくてはならない存在となっている¹。CareyとSundbergの有機化学の代表的教科書²において、有機銅化合物の節は、有機リチウム、有機マグネシウム、有機ホウ素化合物に次ぎ多く、有機亜鉛化合物と同じページ数が割かれている。遷移金属化合物の章では先頭に位置しており、その中でも有機銅化合物の節は最もページ数の多い節となっている。多くの化学者が教科書等で、有機銅の重要性を次のように記している。

"Of all the transition-metal organometallic reagents developed for application to organic synthesis, organocopper complexes are by far the most heavily used and enthusiastically accepted by the synthetic organic chemist".³

「遷移金属化合物を用いる合成反応のなかで、有機銅錯体を用いる合成法は、有機化学者によって最も多用されている方法であるといえよう。」⁴

"Most synthetic chemists will have encountered the use of solvated or complexed alkyl copper (RCu) reagents and the ether soluble cuprates (R_2CuLi) that have found extensive application for the introduction of alkyl, aryl, vinyl, and alkynyl groups in organic synthesis."⁵

有機化学において銅が登場するのは、19世紀後半である⁶。1870年にGlaserが末端アルキンからジインを生成する反応を見だし⁷、1900年にUllmannらが銅を触媒にしたときにハロゲン化アリールがカップリングを起こしビアリールが生成することを初めて明らかにした⁸。銅化合物の有機化学への展開が始まったのはこの時期ではないかと考えられる。単離可能な有機銅化合物の合成は1923年に、Reichによって初めて報告された⁹。ReichはCuIとPhMgBrによってフェニル銅を合成した。フェニル銅は空气中で不安定でビフェニルが生成することなどを見いだした。1936年、窒素気流下でのフェニル銅(I)、エチル銅(I)の単離および、この化合物と

酢酸クロリド、ベンズアルデヒド、臭化アリル等との反応について Gilman と Straley によって報告された¹⁰。またフェニル銅(I)がジフェニル亜鉛(II)よりも反応性が高くジフェニル水銀(II)よりも反応性が低いことなどが彼らの手で明らかになっている。メチル銅(I)は1943年に Gilman と Woods らによって単離された¹¹。Kharasch と Tawney は、 α, β -不飽和ケトンと Grignard 試薬との反応で、銅(I)塩を触媒とすると1,4-付加反応生成物が高収率で得られることを報告している¹²。のちに Munch-Petersen も α, β -不飽和エステルの共役付加が銅(I)塩触媒存在下で起きることを示した¹³。

アート型錯体(化合物命名法で“-ate”が語尾につく、陰イオン $[ZR_n]^{(n-z)}$ と金属などの陽イオンとの錯体)¹⁴として名付けられている有機銅(I)アート錯体(organocuprate(I) complex)は現在、有機銅化学の中で合成的に最も重要な錯体である。銅(I)塩にアルキルリチウム1当量をジエチルエーテル中で加えると、黄色の沈殿物が析出するが、添加する当量を2当量に増やすことによって溶解し無色の溶液になるという現象が1952年に Gilman らによって見いだされた¹⁵。これがアート錯体であることがのちに Wittig によって指摘された¹⁶。1955年には、ジフェニルエチニル銅(I)酸ナトリウム $NaCu(CCC_6H_5)_2$ およびジフェニルエチニル銅(I)酸カリウム $KCu(CCC_6H_5)_2$ 、その高次化学種 ($K_2Cu(CCC_6H_5)_3$ など) が有機アルカリ金属試薬と銅(I)塩から合成、単離されている¹⁷。1966年には Costa らによってフェニル銅とマグネシウムとの複合錯体が単離され、ジフェニル銅(I)酸リチウムの結晶も得られた(しかし彼らはこの化合物をアート錯体であると当時認識していなかったように思われる)¹⁸。

有機銅(I)アート錯体の有機化学の新展開が見られたのは Costa らのアート錯体の単離と同じ1966年である。House らが α, β -不飽和ケトンへの $2RLi/CuX$ の反応で1,4-付加生成物が得られたことを報告し、活性種が銅のアート錯体 R_2CuLi であることを示した¹⁹。有機銅アート錯体による反応は、Corey と Posner らによるハライドの置換反応^{20,21}、 S_N2' 反応²²、1970年代に入り Normant らによるアセチレンへの付加反応などへ範囲を広げ、有機合成上の有用性を増していった。有機銅試薬は、リチウムだけでなく、マグネシウムや亜鉛²³、チタン²⁴、ジルコニウム²⁵、 BF_3 ²⁶、 $AlCl_3$ ²⁷などのルイス酸などと複合試薬をつくり独特な反応性を示す。 R_2CuLi では反応で2つのRとも消費されずひとつのR基が残ること、また *t*-Bu 基を有する homocuprate では安定性が低いため、転位能の低い官能基(R')を複合した mixed cuprate($RR'CuLi$, R' = alkenyl, and so on)^{28,29}やヘテロ元素を有する heterocuprate($RZCuLi$)³⁰、シアノ銅アート試

薬($RCuCNLi$)³¹も開発された。さらに、銅塩にリンやスルフィドなどの配位子が共存する場合はアート試薬が安定化することも知られている。いわゆる“higher-order cyanocuprate”($R_2CuLi \cdot LiCN$)を用いると安定性も反応性もともに増大することが Lipshutz らによって見いだされ³²、 BF_3 、 Me_3SiCl やHMPAなどの添加による反応性の拡大に関する研究も絡み、有機銅化合物の有機化学における重要性は確立した。有機銅化合物の反応は現在も開発され続けられており、反応機構の詳細はいくつかの仮説が提出されたままである(第3節で後述)。とくに会合体の役割に関しては現在まで不明であった。反応機構、新規反応開発に関してともに現在ますます有機銅化学に関する研究が尽きることなく報告されている。本論文に述べる理論研究は有機銅アート試薬の反応性に関する初めての系統的理論研究であり、実験家にさまざまな有用情報を提供することができると期待される。

References and Notes:

References and Notes:

- 1 Reviews of organocopper chemistry: (a) General. Normant, J. F. *Synthesis*, **1972**, 63-80. Jukes, A. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1974**, *12*, 215-322. Posner, G. H. *An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents*, Wiley, 1980. Yamamoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 947-959. Nakamura, E. *Synlett* **1991**, 539-547. Lipshutz, B. H.; Sengupta, S. *Organic Reactions* **1992**, *41*, 135-631. *Organocopper Reagents* R. J. K. Taylor, Ed. Oxford Univ. Press, UK, 1994. van Koten, G.; Noltes, J. G. *Comprehensive Organometallic Chemistry*: Wilkinson, G.; Stone, F. G. A. Ed. Pergamon, Oxford, 1982; Vol. 2, p.709-763. van Koten, G.; James, S. L.; Jastrzebski, J. T. B. H. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. Eds.: Pergamon, Oxford, 1995; Vol. 3; p.57-133. Lipshutz, B. H. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. Eds.: Pergamon, Oxford, 1995; Vol. 12; p.59-130. Krause, N.; Gerold, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 186-204. 山本嘉則, 丸山和博, 有機合成化学協会誌, **1979**, 641-654. 山本嘉則, 有機合成化学協会誌, **1986**, 829-845. (b) Conjugate addition reactions. Posner, G. H. *Organic Reactions* **1972**, *19*, 1-113. Kozlowski, J. A. *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M.; Fleming, I. Eds.: Pergamon, Oxford, 1991; Vol. 4; p.169-198. (c) alkylation reactions. Posner, G. H. *Organic Reactions* **1975**, *22*, 253-400. Klunder, J. M.; Posner, G. H. *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds. by Trost, B. M.; Fleming, I. Vol. 3, p.207-239, Pergamon, Oxford, 1991. (d) S_N2' reactions: Marshall, J. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1503-1511. (e) Stereoselective reactions of organocopper reagents: Ibuka, T.; Yamamoto, Y. *Synlett* **1992**, 769-777. (f) "Higher-order cyanocuprate": Lipshutz, B. H.; Wilhelm, R. S.; Kozlowski, J. A. *Tetrahedron* **1984**, *40* 5005-5008. Lipshutz, B. H.; *Synthesis*, **1987**, 325-341.
- 2 Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry*, Part B; Third Edition, 1990.
- 3 Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry 2nd ed.*, University Sciencebooks, Mill Valley, CA; 1987, Chapter 14.
- 4 山本明夫, 有機金属化学, 裳華房, 1982.
- 5 McQuillin, F. J.; Parker, D. G.; Stephenson, G. R. *Transition Metal Organometallics for Organic Synthesis*, Cambridge, 1991.
- 6 Buckton, G. *Ann. Chem. Pharm.* **1859**, *109*, 218-231.; Böttger, R. C. *Ann. Chem. Pharm.* **1859**, *109*, 351-362. Frankland, E.; Duppa, B. F. *J. Chem. Soc.* **1864**, *17*, 29-36.
- 7 Glaser, C. *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137-227.
- 8 Ullmann, F. *Liebig Ann. Chem.* **1904**, *332*, 38-104.
- 9 Reich, R. *Compt. Rend. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1923**, *177*, 322-324. Cf. 塩化銅(II)による Grignard 試薬のカップリング反応. Kritewsky, J.; Turner, E. E. *J. Chem. Soc.* **1919**, 115, 559-561.
- 10 Gilman, H.; Straley, J. M. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1936**, *55*, 821-834.
- 11 Gilman, H.; Woods, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 435.
- 12 Kharasch, M. S.; Tawney, P. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2308-2315.
- 13 Munch-Petersen, J. *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 170-176.
- 14 Wittig, G. *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 65-71. Tochtermann, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1966**, *5*, 351-371.
- 15 Gilman, H.; Jones, R. G.; Woods, L. A. *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1630-1634.
- 16 Wittig, G. *Quart. Rev.* **1966**, *20*, 191-210.
- 17 Nast, R.; Pfab, W. *Chem. Ber.* **1956**, *415-421*.
- 18 Costa, G.; Camus, A.; Gatti, L.; Marsich, N. *J. Organomet. Chem.* **1966**, *5*, 568-572.
- 19 House, H. O.; Respass, W. L.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3128-3141.
- 20 Corey, E. J.; Posner, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3911-3912. Corey, E. J.; Posner, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5615-5616.
- 21 Whitesides, G. M.; Fischer Jr, W. F.; San Filippo Jr, J.; Bashe, R. W.; House, H. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4871-4882.
- 22 Marshall, J. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1503-1511. Anderson, R.; Henrick, C. A.; Siddall, J. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 735-737. Anderson, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4978-4980. Herr, R. W.; Johnson, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4980-4981. Goering, H. L.; Kantner, S. S.; *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2144-2148.
- 23 Nakamura, E.; Sekiya, K.; Arai, M.; Aoki, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3091-3093.
- 24 Arai, M.; Nakamura, E.; Lipshutz, B. H. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5489-5491.
- 25 Lipshutz, B. H.; Ellsworth, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7440-7441.
- 26 Maruyama, K.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8068-8070. Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 947-959.
- 27 Ibuka, T.; Minakata, H. *Synth. Commun.* **1980**, *10*, 119-125.
- 28 Normant, J. F.; Bourgain, M. *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2659-2662. Jukes, A. E.; Dua, S. S.; Gilman, H. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 241-248. Whitesides, G. M.; SanFilippo Jr, J.; Stredronsky, E. R.; Casey, C. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6542-6544.
- 29 Corey, E. J.; Beames, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7210-7211.
- 30 Posner, G. H.; Whitten, C. E.; Sterling, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7788-7800.
- 31 Homemann, U.; Aikman, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 88-89.
- 32 Lipshutz, B. H.; Wilhelm, R. S.; Kozlowski, J. A. *Tetrahedron*, **1984**, *40* 5005-5008. Lipshutz, B. H.; *Synthesis*, **1987**, 325. Lipshutz, B. H.; Wilhelm, R. S.; Floyd, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7672. Lipshutz, B. H.; Kozlowski, J.; Wilhelm, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2305. Lipshutz, B. H. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 127-130. Lipshutz, B. H.; Siegmann, K.; Garcia, E.; Kayser, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276-9282.

1-2. 有機銅化合物の種類と構造

銅は $3d^{10}4s^1$ 電子配置をとり、酸化数として+1, +2, +3をとりえる¹。有機銅化合物の中で、有機銅(I)化合物が最もよく知られており、有機銅(III)化合物は最近になってX線構造解析による構造が明らかになった。一方、有機銅(II)化合物は反応中間体としてのみ仮定されており、単離された例はない。したがって本節では有機銅(I)化合物および有機銅(III)化合物のみ述べる。

1-2-1. 有機銅化合物の種類

有機銅化合物の種類は数えきれないほど多数存在する。主な化合物の組成を表 1-2-1 に示す。RCu(I)試薬はポリマーで不溶の MeCu に典型的に現れるように溶解度と反応性に低く有用でない。また RCu 型で反応しているように見えるものでもハロゲン化リチウムが入っていて実際には $Li^+[RCuX]^-$ のような活性種で反応している可能性もある。銅アート錯体(cuprate)については、Gilman 型銅アート錯体²である R_2CuLi のほか、高次アート錯体(higher order cuprate)といわれる R_3CuLi_2 などの化合物³が知られている。 R_2Cu^- は、 R_2CuLi にクラウンエーテルを過剰量加えることにより生成する。 $R_2CuLi \cdot LiCN$ の組成を有する“higher order” cyanocuprate⁴ について、EXAFS (extended X-ray absorption fine structure), XANES (X-ray absorption near edge structure) のスペクトルや理論計算などの根拠からこれを Gilman cuprate と同列にすべきという説が強い。しかし $R_2CuLi \cdot LiCN$ の反応性に関して Gilman cuprate に優れる点も多い。

上述のように有機銅(I)化合物には RCu, R_2Cu^- , R_2CuLi の3つの形式があるが、炭素求核剤の源として重要なのは最後の R_2CuM ($M = \text{Lewis 酸}$) である。このものは普通単量体で描かれるが実際には二量体または LiX との錯体として溶液中で存在、かつ反応しているのではないかと考えられている。この辺りの事情を次節に述べる。

また有機銅(III)化合物が存在することも最近のX線結晶構造解析で明らかになったので、その構造について1-2-3節で詳しく述べる。

表 1-2-1. 有機銅試薬の種類

I. Organocupper(I) compounds	
(i) mono-organocupper reagents (量論的有機銅(I)試薬)	RCu, RCu•MX (MX = MgX ₂ , LiX, ...), RCu•PR ₃
(ii) organocuprate reagents (有機銅(I)アート試薬)	
cuprate anions	R_2Cu^-
Homocuprates	
R_2CuLi (Gilman cuprates)	$R_2CuLi \cdot MX$ (MX = LiI, LiBr, BF ₃ ..)
$R_2CuLi \cdot LiCN$ (“higher order cyanocuprates”)	
RR'CuLi (mixed cuprate)	
R_2CuNa	
R_2CuMgX_2	
R_2CuZnX_2	
Heterocuprates	
RCu(Z)M	RCu(NR ₂)M, RCu(PR ₂)M, RCu(SR)M,
RCu(CN)Li	
Higher order homocuprates	$R_3CuLi_2, R_5Cu_3Li_2$
Mixed organocupper reagent with Lewis acid	RCu•BF ₃ , RCu•AlCl ₃
II. Organocupper(III) compounds	
	$[(CF_3)_4Cu]^+$, etc.

1-2-2 有機銅(I)化合物

House らが有機銅(I)アート錯体の有機化学における重要性を示した³後、 R_2CuLi がどのような構造であるかということに、有機金属化学者のみならず有機化学者や合成化学者に至るまで興味を示すこととなった。構造を知ることが反応機構を考えるのみならず、今後の反応理解、反

応設計を行う上の第一歩である。溶液中、結晶構造中の構造を述べ、理論計算による気相中の構造と関連づける。

1-2-2-1 溶液中の構造

van Koten らはすでに、分子内でリチウムに配位したジアルキル銅(I)酸リチウムの NMR 測定および沸点上昇や凝固点降下での分子量測定によって、ベンゼン溶液中 2 量体で存在することを報告し、8 員環のクラスター構造(A, 図 1-2-1)であることを提唱している⁵。さらに、1976 年、ジエチルエーテル溶液中でも 2 量体として存在することが Pearson と Gregory の NMR, 分子量測定, X-ray scattering 測定により報告された⁶。

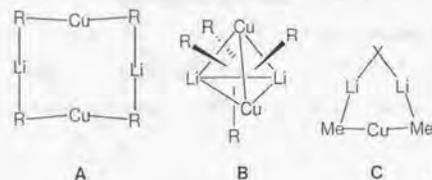
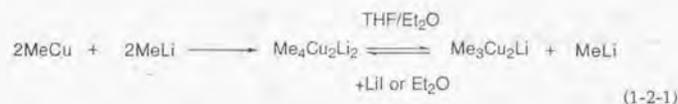


図 1-2-1 R_2CuLi の構造

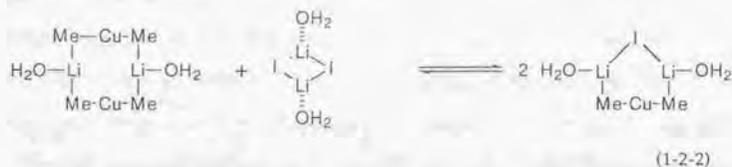
一方、有機リチウム 4 量体の構造⁷から類推した B のような構造 (図 1-2-1) も提唱された^{8,9}。1982 年には extend Hückel 計算が行われ、RLi と異なり B よりも 8 員環構造をした A の方が安定であるという結論が導かれている¹⁰。後述の有機銅アート錯体 2 量体に関する X 線構造解析の結果を考慮すると、A に示す構造であるとするのが妥当である。

溶液中の会合体の構造に関しては Pearson 以来も、NMR 等による検討がさまざまなグループ (van Koten, Ashby, Lipshutz, Bertz ら) によって行われた。Gilman 銅アート錯体は、溶媒、添加物の存在によって溶液中の会合種が異なることがわかった。

Lipshutz らは、ジメチル銅(I)酸リチウム溶液中での $^1H, ^7Li$ -NMR を MeLi と MeCu の濃度比を変化させ LiI の効果を Et₂O または Et₂O/THF 溶媒中で測定した¹¹。その結果、Et₂O/THF 混合溶媒系 salt-free の条件では平衡が見られ MeLi の存在も確認されたが、Et₂O/THF 混合溶媒中 LiI 存在下の条件、または Et₂O 溶媒中では (Me₂CuLi)₂ しか確認できなかった。Gilman デスト¹²による化学反応性に関する知見は MeLi の存在を示唆している。



Bertz, Smith らとの NMR 測定による研究¹³によって、ジエチルエーテル中 Me₂CuLi は Me₂CuLi•LiI の 6 員環よりも 2 量体で存在したほうが安定であることを実験的に (式 1-2-2 で、左の系の方が右よりも安定) にも示した。Snyder もこの研究において Me₂CuLi(OH₂)₂ 2 量体および Me₂CuLi•LiI の計算を行い構造を予想した¹³。



(1-2-2)

ジエチルエーテル中では 2 量体で存在する一方、THF 中では Me₂CuLi•LiI の形 (図 1-2-1 の C) も存在することが最近の凝固点降下の研究で明らかになっている¹⁴。すなわち、溶媒によって会合状態が異なることを示している。

有機銅-リチウム会合体には、有機銅化合物に対する有機リチウム化合物の混合比を 1 対 2 以上にすると、R₃CuLi₂ などが生成する。この組成を持った試薬は "higher order organocuprate" (高次銅アート錯体) といわれる¹⁵。この組成をもつ化学種が存在することを最初に指摘したのは、House らである¹。R₂CuLi に比べて反応性が高い。Ashby らは、Me₂O, Et₂O, THF 中で NMR と分子量測定により、CuX に対する MeLi の当量を多くした場合、Me₃Cu₂Li (dimer), Me₃CuLi (dimer), Me₃CuLi₂ (monomer), Me₃Cu₃Li₂ (monomer) の組成を持つ化学種が平衡に存在することを示した¹⁶。Lipshutz らは 1982 年に、RLi 2 当量に CuCN を加えて調製した試薬が、Gilman cuprate (R₂CuLi) や低次のシアノ銅アート試薬 (RCu(CN)Li) よりも反応性が高い例が多いことから、2RLi+CuCN から生成した cuprate の構造を、"R₂Cu(CN)Li₂" (すなわち、R₂Cu(CN)⁻+2Li⁺) と表した⁴。Lipshutz らはこれを "higher order cyanocuprate" と読んだ。構造に関しては Lipshutz らが銅の 3 配位説や 4 配位説を提唱していた。

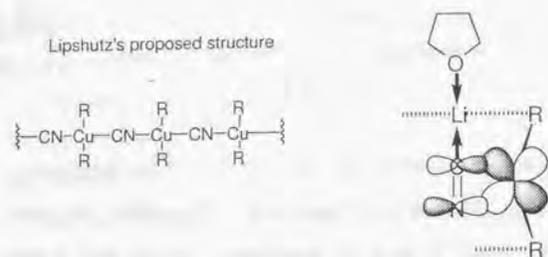


図1-2-2 Lipshutzらの提唱した高次シアノ銅アート試薬の構造

Bertzらは、 2RLi と CuCN の複合系にクラウンエーテルを加えたときの ^{13}C と ^6Li NMRの化学シフトがGilman cuprate($\text{R}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiI}$)と変わらないことを機軸にLipshutzらの開発した試薬はhigher orderではないことを指摘し¹⁷、以後論争になった¹⁸。Penner-HahnらのEXAFS, XANESの測定結果²⁰を含めて考えると、現在Bertzら多くの化学者(Lipshutzらは否定している)によってLipshutzらの開発した試薬はGilman cuprateの一種だとされている^{19,20,21}。CNイオンを含む“higher order cuprate”のX線構造解析がなされておらず、Snyder, Frenkingらの理論計算が行われているのみである。しかし、これらの理論計算はHigher order cuprate論争に多大な寄与を果たした²²。最近、THF-HMPA中のビニルスタニルシアノ銅アート試薬においてはシアノ基が銅に直接結合していることを示唆する結果が得られた²³。ジメチルスルフィド溶液中では Ph_2CuLi が Ph_3CuLi_2 と平衡にあり、この場合 Ph_3CuLi_2 は高配位種になっているのではないかと提案されている²⁴。これに対応する銅3配位の構造は、1-2-2-2で述べるようにX線構造解析によって同定されている。

1-2-2-2 結晶中の構造

有機銅(I)化合物のX線構造解析はCoatesやvan Koten, Powerら多くのグループによって行われた。 $\text{PhCCCu}(\text{PMe}_3)$ ²⁵を初めとして $[(2-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4)\text{Cu}]_4$ ²⁶、 $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)\text{Cu}]_4$ ²⁷、 $[\text{PhCu}(\text{SMe}_2)]_4$ ²⁸などいくつか重要な構造が報告された。量論的有機銅(I)化合物において2つの銅とアルキル、アリール基は3中心2電子結合であり、CuにはS, P, Nなどを有する配位子が配位しうることが特徴的である。一方、ごく最近のErikssonとHåkanssonのメシチル銅

(I) $[(2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Cu}]_4$ の構造において、THFは銅に配位しておらず、Cuと酸素原子との間はある程度の距離を保っている²⁹。

有機銅(I)アート錯体の構造はvan Kotenらによって最初に決定された^{30,31}。さらに、Weiss, Powerらによって、 Me_2Cu ³²あるいは、多くの2量体構造($[\text{Ph}_2\text{CuLi}(\text{Et}_2\text{O})]_2$ 、 $[\text{Ph}_2\text{CuLi}(\text{SMe}_2)]_2$ 、 $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{CuLi}(\text{SMe}_2)]_2$ など)³³などが得られている。アート錯体において特徴的なのは、アルキル、アリール基がリチウムよりも銅と強く結合していることである。これは炭素のローブがリチウムの方に向いていないとvan Kotenらにより解釈されている⁵。有機銅アート錯体の構造において溶媒分子はLiの方に配位しており、Cuに配位した構造は知られていない(図1-2-3)³⁴。

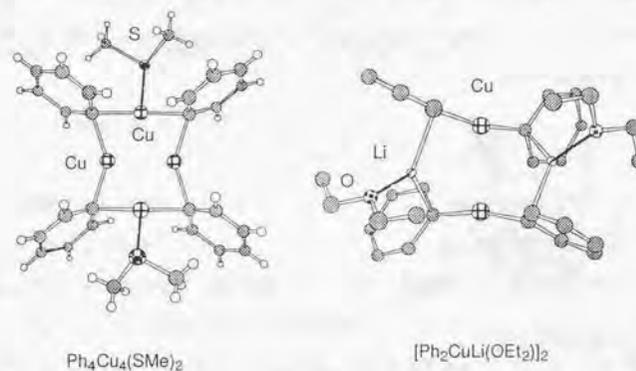


図1-2-3 代表的な有機銅(I)化合物の構造(右では水素が省略されている)

臭素で架橋した6中心環状構造²⁷は有機銅(I)酸リチウムの理論計算でも得られる形式の構造であり、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ に関する理論的結果(のちに述べる)を支持する。

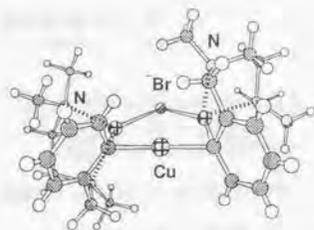


図 1-2-4 $[\text{Cu}_3\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)-2)_2]$ の構造(Ref. 27)

R_2CuLi にクラウンエーテルなどを加えるとリチウムが有機銅パートから引き離されて cuprate 部分が独立した錯体をあたえ、 Me_2Cu^- 、 Ph_2Cu^- 部位の結晶構造が明らかになっている³³。図 1-2-5 からわかるように他の銅アート錯体同様 C-Cu-C 結合は直線型を示し、銅にだけ配位したフェニル基が観測される。

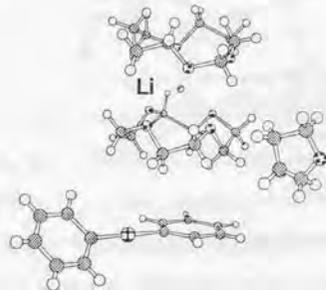


図 1-2-5 $\text{Ph}_2\text{Cu}^- \cdot (12\text{-crown-4})_2\text{Li}^+ \cdot \text{thf}$ の構造 (ref. 33)

なお、Lipshutz らが提唱したシアノ基を含む高次アート錯体は知られていないが、 $\text{Ph}_3\text{Cu}(\text{I})$ については結晶構造中では、3 配位の銅を含んだ高次銅アート錯体として存在することが明らかになっている (図 1-2-6)³⁵。

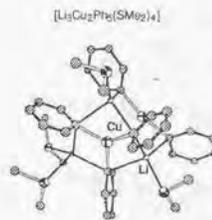
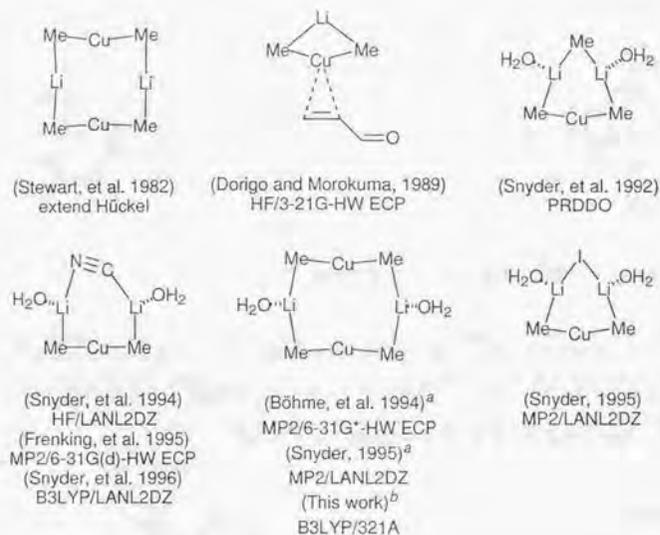


図 1-2-6 高次アート錯体の構造 (ref.33, 水素は省略)

銅(I)アセチリド誘導体でも 3 配位の銅の存在が X 線構造解析によって明らかにされている³⁶。 R_2CuLi とならんで広く用いられている有機マグネシウムベースの銅アート錯体の構造も一つ知られており、やはり類似のマグネシウム架橋構造となっている³⁷。

1-2-2-3 理論計算

有機銅会合体の構造に関する理論計算も最近になって活発に行われるようになった。有機銅(I)化合物の安定構造の場合 Hartree-Fock(HF)法でもかなり良い結果が出るが、変形した構造や有機銅(III)化合物の安定構造、遷移状態などの計算では電子相関の考慮が必須であることが最近明らかになっている。計算機の速度と計算法の進歩によって、この 2、3 年での結果の進歩は急速である。それ以前の HF 法の結果は信頼性に欠ける場合があるので注意が必要である。まず、 MeCu の計算は、Poirier³⁸、Ziegler³⁹を初めとして Bauschlicher Jr, Frenking ら多くの理論化学者によって行われた^{40,41}。 Me_2Cu^- の計算は、X 線構造解析で得られたデータとの比較により、理論計算で選んだ手法の信頼度を調べるためによく用いられている⁴²。有機銅-リチウム会合体については、まず Dorigo と諸熊⁴³によって、 Me_2CuLi 単量体のアクロレインとの錯体が計算された。のちに、Snyder らにより Me_3CuLi_2 に関する PRDDO(partial retention of diatomic differential overlap, 半経験的方法の一つ)計算が行われ、直線型 2 配位の銅を含む 6 員環クラスターが最も安定であることがわかった⁴⁴。宮地らもほぼ同時期に Me_2CuLi のアセチレンへの付加反応生成物(メチルビニル銅(I)酸リチウム)についての計算を行った⁴⁵。



^a One isomer was calculated.
^b Two isomers were calculated.

図1-2-7. 理論計算で予想された有機銅-リチウム会合体の構造

のちに、Frenkingらによって Me_2CuLi に関して*ab initio*法(MP2法)による系統的な理論研究が行われた⁴⁶。いままで $\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)_2$ 量体の構造は1つの異性体のみだけが求まっていた(図1-2-7)。Snyderらによって $\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{Li}(\text{H}_2\text{O})_1$ の計算も行われた⁴⁷。 Me_2CuLi の単量体は、下に示す閉環した形よりも開環した方が安定であることが明らかになった。

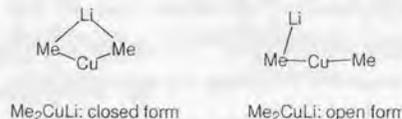


図1-2-8 Me_2CuLi 単量体の可能な構造

以上理論計算が溶液中、結晶中における有機銅化合物の構造に関する実験化学的知見の重要な助けになった。しかし、このような会合体と反応性との関係についての研究は実験的にも理論的にも困難であり、ほとんど行われていない。ここに本研究の意義を見いだすことができる。

1-2-3 有機銅(III)化合物

有機銅(III)化合物も最近まで不安定すぎて実在しないのではないかとされていたが、最近になって3種類の化合物が単離されている⁴⁸。X線結晶構造解析によると、これらはいずれも平面4配位構造をなしている(図1-2-9)。

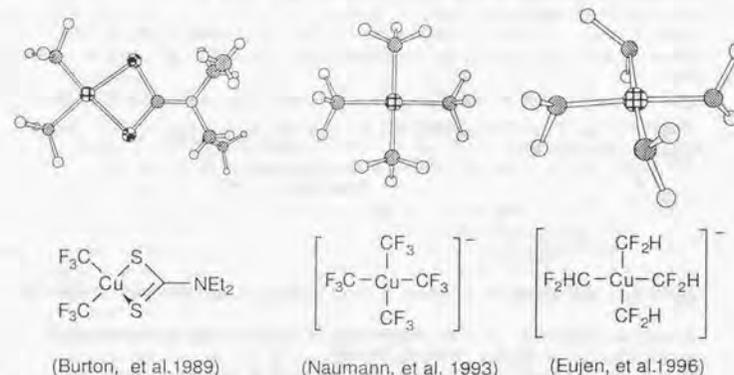
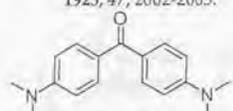


図1-2-9 有機銅(III)化合物の構造

$\text{R}_3\text{Cu}(\text{III})$ 自体は不安定であるが、 OH_2 などの電子供与性配位子が存在すると安定化することが最近の理論計算で明らかになった。X線結晶構造解析が行われたのも電子供与性の官能基がついたものである。

Snyderは $[(\text{CF}_3)_4\text{Cu}]^-$ についての理論計算を行い、Cuの電子密度と電子配置の計算値から、これをCu(I)であると結論している⁴⁹。しかし、Cu(III)は無機化学/有機金属化学上で確立した伝統的酸化数概念による呼び名であることから、Snyderの説が広く受け入れられることはなかった⁵⁰。

References and Notes:

- 1 Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth edition, Wiley, Chichester, USA, 1988, pp755.
 - 2 Gilman, H.; Jones, R. G.; Woods, L. A. *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 1630-1634.
 - 3 House, H. O.; Respass, W. L.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3128-3141.
 - 4 Lipshutz, B. H.; Wilhelm, R. S.; Kozlowski, J. A. *Tetrahedron*, **1984**, *40* 5005-5008.
Lipshutz, B. H.; *Synthesis*, **1987**, 325. Lipshutz, B. H.; Wilhelm, R. S.; Floyd, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7672. Lipshutz, B. H.; Kozlowski, J.; Wilhelm, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2305. Lipshutz, B. H. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 127-130.
Lipshutz, B. H.; Siegmund, K.; Garcia, E.; Kayser, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276-9282.
 - 5 van Koten, G.; Noltes, J. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 940-941.
 - 6 Pearson, R. G.; Gregory, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4098-4104.
 - 7 Weiss, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1501-1670.
 - 8 House, H. O.; Umen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5495-5497.
 - 9 San Filippo Jr, J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 275-282.
 - 10 Stewart, K. R.; Lever, J. R.; Whangbo, M.-H. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1472-1474.
 - 11 Lipshutz, B. H.; Kozlowski, J. A.; Breneman, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3197-3204.
 - 12 室温で, Micheler ケトン (下図) を加えて, 水で反応停止した後 12 の酢酸溶液を加えて色が青になれば free の RLi が存在する. See: Gilman, H.; Schulze, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2002-2005.
- 
- 13 Bertz, S. H.; Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. J.; Snyder, J. P. *Organometallics* **1995**, *14*, 1213-1220.
 - 14 Gerold, A.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Kronenburg, C. M. P.; Krause, N.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 755-757.
 - 15 Macdonald, T. L.; Still, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5280-5281. Still, W. C.; Macdonald, T. L. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *31*, 2659-2662. Ashby, E. C.; Watkins, J. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 784-785. Ashby, E. C.; Lin, J. J.; Watkins, J. J. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1099-1102. Ashby, E. C.; Lin, J. J. *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2805-2808. Westmijze, H.; Kleijn, H.; Meijer, J.; Vermeer, P. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1981**, *100*, 98-102. Clive, D. L. J.; Farina, V.; Beaulieu, P. L. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2572-2582.
 - 16 Ashby, E. C.; Watkins, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5312-5317.
 - 17 Bertz, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4031-4032. Bertz, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5470-5471. Bertz, S. H.; Miao, G.; Eriksson, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 815-816. Bertz, S. H. *C&EN News* **1997**, April 14, 4. Bertz, S. H.; Nilsson, K.; Davidson, O.; Snyder, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 314-317.
 - 18 Lipshutz, B. H.; Sharma, S.; Ellsworth, E. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4032-4034. Lipshutz, B. H.; James, B. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7585-7587.
 - 19 Stemmler, T.; Penner-Hahn, J. E.; Knochel, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 348-350. Stemmler, T. L.; Barnhart, T. M.; Penner-Hahn, J. E.; Tucker, C. E.; Knochel, P.; Böhme, M.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12489-12497.
 - 20 Barnhart, T. M.; Huang, H. Penner-Hahn, J. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4310-4311.
 - 21 有機シアノ亜鉛(II)アレート錯体では EXAFS によって高配位種であることが確認されている. Uchiyama, M.; Kondo, Y.; Miura, T.; Sakamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12372-12373.
 - 22 Snyder, J. P.; Splangler, D. P.; Behling, J. R.; Rossiter, B. E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2665-2667. Snyder, J. P.; Bertz, S. H. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4312-4313. Huang, H.; Alvarez, K.; Cui, Q.; Barnhart, T. M.; Snyder, J. P.; Penner-Hahn, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8808-8816, and **1996**, *118*, 12252 (correction).
 - 23 Cabezas, J. A.; Oehlschlager, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3878-3886.
 - 24 Bertz, S. H.; Dabbagh, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3668-3670.
 - 25 Coates, G. E.; Parkin, C. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *2*, 59-67. Guy, G.; Shaw, B. L. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1964**, *4*, 77-131. Corfield, P. W. R.; Shearer, H. M. M. *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 957-965.
 - 26 Janssen, M. D.; Corsten, M. A.; Spek, A. L.; Grove, D. M.; van Koten, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 2810-2820.
 - 27 Lappert, M. F.; Pearce, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 24-25. Jarvis, J. A. J.; Pearce, R.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1977**, 999-1003.
 - 28 Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8008-8014.
 - 29 Eriksson, H.; Håkansson, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 4243-4244.
 - 30 van Koten, G.; Leusink, A. J.; Noltes, J. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1107-1108. van Koten, G.; Leusink, A. J.; Noltes, J. G. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1971**, *7*, 227-230.
 - 31 van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Muller, F.; Stam, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 697-698.
 - 32 Hope, H.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Sandell, J.; Xu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4337-4338.
 - 33 Lorenzen, N. P.; Weiss, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 300-302. (c) Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics*, **1990**, *9*, 1720-1722. (d) Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8008-8014.
 - 34 Cambridge Structural Database System Ver 5.13, April 1997, used.
 - 35 Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4135-4136.
 - 36 Olbrich, F.; Kopf, J.; Weiss, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1077-1079.
 - 37 Khai, S. L.; Edwards, P. G.; Yuan, H. S. H.; Bau, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1682.
 - 38 Poirier, R. A.; Ozin, G. A.; McIntosh, D. F.; Csizmadia, G.; Daudel, R. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *191*, 221-229.
 - 39 Ziegler, T.; Tschinke, V.; Becke, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1351-1358.
 - 40 Bauschlicher Jr, C. W.; Langhoff, S. R.; Partridge, H.; Barnes, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399-2411.
 - 41 Antes, I.; Frenking, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 4263-4268. Cf. Böhme, M.; Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *224*, 195-199.
 - 42 Sosa, C.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6630-6636.
 - 43 Dorigo, A. E.; Morokuma, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1884-1886.
 - 44 Snyder, J. P.; Tipword, G. E.; Splangler, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1507-1510.
 - 45 Miyachi, Y. 修士論文, 東京工業大学, 1992.
 - 46 Böhme, M.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *Organometallics* **1994**, *13*, 4237-4245.
 - 47 Bertz, S. H.; Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. J.; Snyder, J. P. *Organometallics*, **1995**, *14*, 1213-1220.
 - 48 Willert-Porada, M. A.; Burton, D. J.; Baenziger, N. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1633-1634. Neumann, D.; Roy, T.; Tebbe, K.-F.; Crump, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1482-1483. Eujen, R.; Hoge, B.; Brauer, D. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *519*, 7-20.
 - 49 Snyder, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 80-81.
 - 50 Kaupp, M.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 986.

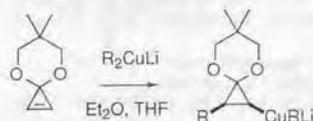
1-3 有機銅会合体の反応

1-3-1 有機銅会合体の反応形式

有機銅会合体の反応は多種多様であるが、主に下に示すような反応形式に分類できる。反応機構について本セクションではほとんど明らかになっていない反応を取り上げ、それ以外は次のセクション(1-3-2)で後述する。

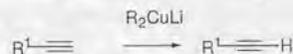
(i) 炭素-炭素多重結合に対するカルボキューブレーション(carbocupration)

オレフィンへの付加反応については、Normantらのブタジエンに対する付加反応¹や、根岸ら、あるいは中村らのシクロプロペン誘導体に対する付加反応^{2,3}などが知られているが、例は少ない。一般的にオレフィンへの付加反応は困難だとされている。

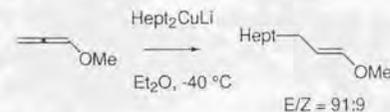


アセチレンへの付加も円滑に進行し、ビニル銅アート試薬の調製によく用いられる⁴。末端アセチレンへの付加は起こりにくく、脱プロトン化が起きることもある。

末端アセチレンに対しても、有機銅-マグネシウム会合体では円滑に付加反応が起きる。

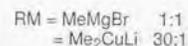
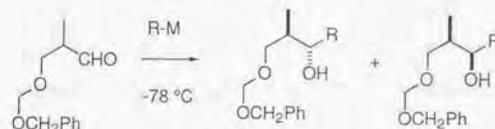


アレンへの付加反応も収率よく起きる⁵。



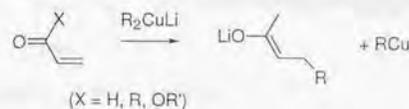
(ii)カルボニル化合物への1,2-付加

アルデヒドへは1,2-付加が進行する。とくに、アルコキシアルデヒドの不斉誘起では、Grignard試薬に比べて高い不斉誘起が発現する例もある⁶。

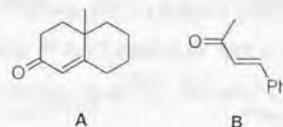


(iii) α,β-不飽和カルボニル化合物への共役付加反応

α,β-不飽和ケトン (=エノン)、エステルへの共役付加反応は有機銅化合物の反応で、最も重要な反応とされている。反応した後、エノラートのほかにRCuが沈殿物として得られることもある。生成するエノラートは、E体、Z体の混合物として得られる。さらにクラウンエーテルを過剰量加えると反応が進行しない。この反応速度は、エノンの濃度に関して一次であることが知られている。

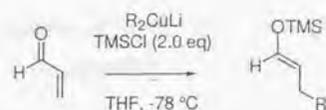


Smithらは最近、有機銅試薬のエノンAとの共役付加反応の溶媒効果を検討し、トルエン中では1,2-付加が起きることを見だしている⁷。しかし、彼らの研究で検討した系の場合、1,2-付加が生成する活性種が有機銅試薬でなく、RLiである可能性も十分にある。一方、立体的に混んでいないエノンBへの共役付加反応では、トルエンなどの極性の小さい溶媒中で加速するという実験事実もある⁸。

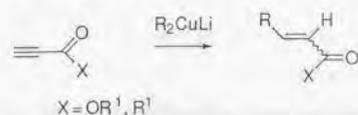


有機金(I)アート錯体(Me₂AuLi)はα,β-不飽和ケトンへの共役付加反応を起こさない⁸。

α,β-不飽和アルデヒドへの共役付加はMe₃SiClを加えると効率的に進行する⁹。



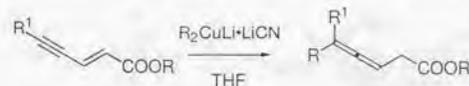
アルキニルカルボニル化合物との反応でも共役付加が起きる¹⁰。この反応では、オレフィンの異性化が起こり、低温でなければ生成物の E/Z が混ざるため、アレニルエノラートを經由すると考えられている¹¹。



興味深いことに、プロビニウム塩への共役付加反応ではアレニル誘導体が生成する¹²。

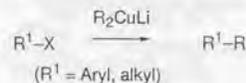


1,4-付加だけでなく1,6-付加, 1,8-付加なども起きることが示されている^{13,14}。



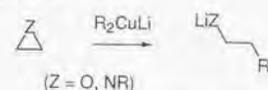
(iv) 置換反応

有機銅アート錯体の有機ハロゲン化物の求核置換反応も重要な反応で、有機銅アート試薬は量論的有機銅化合物に比べて活性である¹⁵。光学活性な2級のヨウ素化物との反応はラセミ体が生成し、1電子移動で進行するといわれている¹⁶が、その他、臭化物、塩化物、トシル基 (*p*-CH₃C₆H₄SO₂-) を有する基質では、立体反転で進行するとされている¹⁷。2級の有機ハロゲン化物、エポキシドの置換反応では、R₂CuLi・LiCNを用いると効果的である¹⁸。反応速度は一般に有機銅試薬及び有機ハロゲン化物の濃度に関してそれぞれ一次であることが知られている。



β水素を有するアルキルハロゲン化物 (たとえば臭化エチル) へのカップリングは他の金属では一般に困難である¹⁹。

エポキシド、アジリジンの求核置換反応も重要である²⁰。アジリジンとの反応にはBF₃・Et₂Oを要する²¹。



ハロゲン化ビニルの置換反応は立体保持で進行する。反応機構はわかっていない。

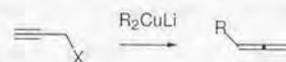
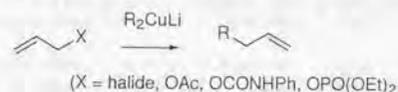


(v) 酸クロリドの置換反応。

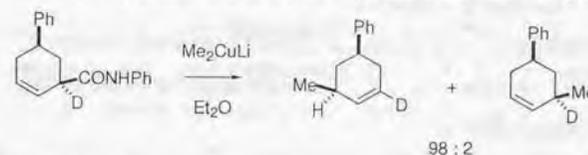


最近、オキシムの置換反応が報告された。

(v) S_N2' 反応。ハロゲン化アリル (あるいは酢酸アリル) 22やハロゲン化プロパルギル (あるいは酢酸エステル) 23, ビニルエポキシド²⁴の置換反応も有機銅化合物では他の有機金属試薬と異なり特異的にS_N2'選択的に進行する。RCu・BF₃, R₂CuLi・ZnCl₂, R₂CuLi・AlCl₃はより有効なS_N2'反応剤である。

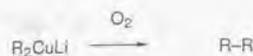


通常これらの反応はanti脱離を伴うが、allyl carbamateの置換ではsyn脱離を伴う²⁵。

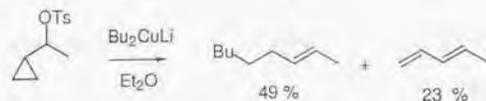


(vi) その他

有機銅アート錯体に酸素を吹き込むと自己カップリング体が生成する²⁶。



その他、3員環の開裂を含む置換反応も知られている²⁷。



環状エノールエーテルの開環反応 (Kocienski 反応) も知られている²⁸。反応機構はわかっていない。

1-3-2. 有機銅化合物の反応機構に関するこれまでの研究。

有機銅化合物の反応は枚挙にいとまがなく、他の有機金属化合物にはない独特の挙動を示す反応が多い (1-3-1 で述べた)。その反応機構については種々検討されてきたが、反応経路の分子レベルでの解明は困難を極めた。前節で述べたように、有機銅-リチウム会合体では会合状態が変化し、反応活性種の特定が難しいこと、さらに中間体の捕捉が難しいことがこの理由として挙げられる。有機銅(I)アート錯体の反応に関するこれまでの反応機構研究でいくつかの矛盾する仮説が提唱されてきたことも、反応機構解明が立ち遅れた理由の一つであると考えられる。

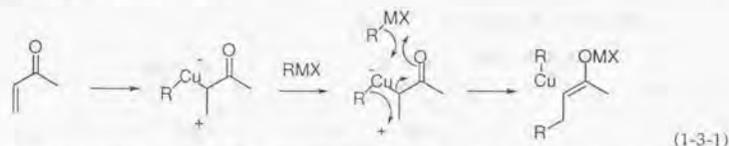
有機銅アート錯体の反応機構は、銅からの電子移動を仮定する・しないによって、つぎの3種類の説に分類される。

- (1) 銅からの電子移動がなく銅の酸化数を保って反応が進行する。
- (2) 配位圏外での1電子移動を伴って進行する。
- (3) 配位圏内の2電子移動で、Cu(I)→Cu(III)→Cu(I)の酸化数の変化を伴って進行する。

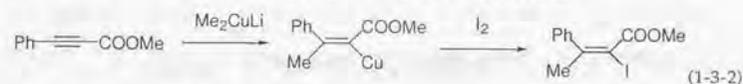
本論では、上に挙げたような分類にしたがって、これまでの反応機構に関する研究を概説し、反応機構検討に関する問題点を指摘する。

- (1) 銅からの電子移動がないという推論。

銅の価数を保って反応が進行するという説は、CuCl 触媒下での α, β -不飽和エステルの 1, 4-付加反応において、1960年代の前半に既に議論され、下1-3-1式に示した α -cuprieketone を経由する機構が提唱された²⁹。



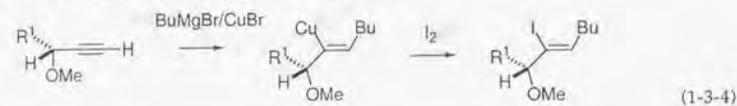
上に示したカルボニル基の α -炭素に Cu(I) が結合する説は、のちに Berlan らによるアレニルホスフィンオキシドの共役付加でも提唱されている³⁰。また、プロピオン酸エステル誘導体への共役付加で、ヨウ素を捕捉剤として用いたときヨウ化ビニル誘導体が得られることから、この反応では α -キュブリオエステルを通ることが示唆されている (式1-3-2)³¹。



式1-3-3に示したように、6中心遷移状態を通じて反応が進行する説もあった。6中心型遷移状態説では生成物のエノラートの立体化学が必ずしもZ体のみでないということで、共役付加反応がすべて6中心遷移状態だけを経ることは、Houseらによって否定された³²。山本らが開発した $RCu \cdot BF_3$ の共役付加は、*s-trans* のエノンよりも *s-cis* のエノンの方が反応性に富むこと、 α, β, δ -不飽和ケトンでは R_2CuLi では起きるような1,6-付加は起きず1,4-付加体が優先して生成することなどから、6中心型遷移状態を経るのではないかと示唆された³³。Dorigo, 諸熊によるアクロレインへの共役付加反応に関する Hartree-Fock 法計算はこの説に基づいてモデル化され、6中心型遷移状態が存在しうることが示された³⁴。

有機ハロゲン化物 (2級のヨウ素化物を除く)、トシラート、エポキシドへの求核置換反応については、立体反転で反応が進行することが知られている (後述)。反応性は、脱離基に依存し、 $OTs > I > Br > Cl$ の順で、 S_N2 反応と同じである。 S_N2 でアルキル基がハライドに攻撃する反応経路が可能だが、Cu(III) 中間体を経由する反応経路での議論に比べて乏しい。

アセチレンへの付加反応は *syn* 付加で反応することから、4 中心遷移状態を経由して反応が進行すると信じられてきた。Alexakis らによると、プロパルギルメチルエーテルに有機銅試薬を作用させ反応停止後ヨウ素を加えた結果、カルボメタル化を思わせる生成物が生成した。彼らはここで Cu(III) 中間体を通る説を否定している³⁵。

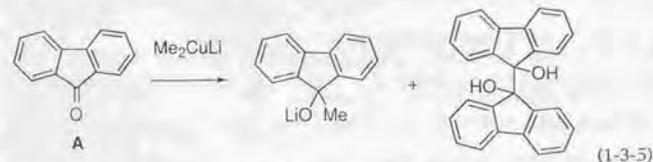


以前の Hartree-Fock(HF)法による理論計算では、MeCu の多重結合への付加反応は求核的に起き、Cu からの電子移動は起こらないという結論が得られている。その一方、HF 法で得られた 4 中心型遷移状態モデルでは、活性化エネルギーが 40 kcal/mol 程度と非常に高い値になったという問題点がある³⁶。本研究においても R₂CuLi•LiCl のアセチレンへの付加反応に関して HF 法により遷移状態を求めた結果、銅からの電子移動が起きないことがわかったが、活性化エネルギーが高い値を示した (2-2 節参照)。

(2) 1 電子移動説

1 電子移動の反応機構は、とくに共役付加反応の機構の解釈において当初重要な地位を占めていたが、現在では、電子求引性の高い官能基置換されたオレフィンや 2 級のヨウ化物の置換反応の特殊なケースにのみ 1 電子移動で進行する¹⁶と考えられている。

Me₂CuLi のフルオレノン A への付加が 1 電子移動を経由して進行し、ビナールカップリング生成物を与えることもわかっている。いくつかの電子受容能の高いケトンへの付加においてラジカルアニオン (ケチル) の ESR シグナルも検出された¹。



House らは、1966-78 年にかけて精力的に有機銅試薬の共役付加反応の反応機構解明に努力を注いだ。当初は RCu(II) を経由して生成したアルキルラジカルの付加として説明されていたが、炭素ラジカルが攻撃する機構は否定され、1978 年には、Scheme 1-3-1 に示す 1 電子移動を経由

する反応機構を提唱した³⁷。有機銅アート錯体の反応活性種が 2 量体であることを仮定している。

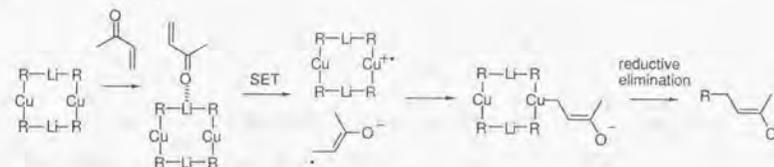


図 1-3-1 House らが提唱した共役付加反応機構

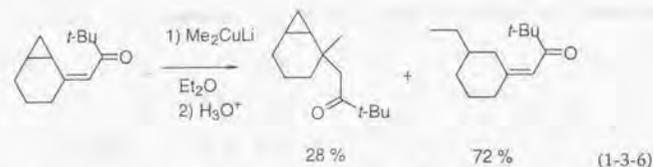
一電子移動が起きる根拠として挙げられた実験事実を要約すると以下のようになる。しかし、以下の根拠も、強い電子求引性を有する基質に関する結果以外は次々に否定され、次に述べる 2 電子移動説にとって替わられている。

(i) オレフィンの E-Z の異性化があり、共役付加でのエノラートの E/Z が混ざること。しかし、エノンの E-Z の異性化はエノンに LiI を加えるだけで起こることも後に明らかになったので³⁸、1 電子移動の根拠とは言い難い。

(ii) いくつかのエノンとの反応において、MeCu が生成する前の反応の初期段階において、溶液の色が赤-オレンジ色に変化すること^{39,40,41}。

(iii) 1,4 付加が起きるかどうかが、基質の還元電位の値で判断できる⁴²。しかし、Berlan らはアルキルケトンやアレンケトンなどとの反応速度を競争的に行い、基質の酸化還元電位に直接相関がないことを示した(1979)⁴³。のちの Krauss と Smith の詳しい速度論的研究で、反応速度定数とエノンの還元電位とは直接の相関がなく、β位の立体効果にも依存することも示された(1981)⁴⁴。

(iv) シクロプロピル基を β 位に有する α,β-不飽和ケトンへの付加反応で、α,β-不飽和ケトンから生成するアニオンラジカルの寿命の長さと同環生成物の生成比とに相関関係がある⁴⁵。開環生成物はアニオンラジカルを経由して得られると考えられた。



しかし Casey と Cesa の優れた研究が報告され、上の解釈は否定された⁴⁶。彼らによれば、 γ -シクロプロピル置換エノンへの Me_2CuLi との反応で、共役付加生成物のほかに開環生成物も得られる。出発物質の重水素化物との反応では開環生成物が立体選択的に生成すること（相対立体選択性は NMR で決定）から、反応は 1 電子移動を経由して進行する可能性が小さいとの結論が得られている(図 1-3-2)。

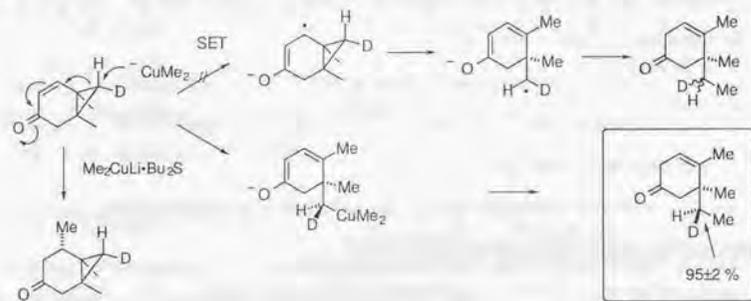


図 1-3-2

Bertz, Cook らは一連の対照実験にもとづきこれを再解釈し、電子移動によって生成した Cu(III) 中間体が 3 員環に挿入してシクロプロピルメチル銅からホモアリル銅への転位、ついで還元的脱離によって進行するとしている(図 1-3-3)⁴⁷。

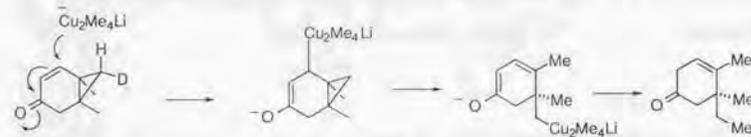
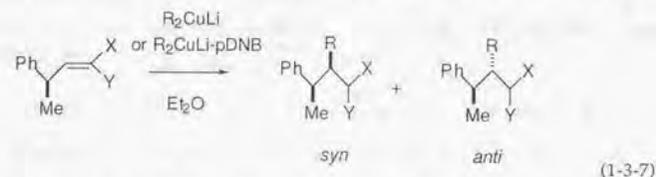


図 1-3-3

(v) 転位能がハロゲン化物の置換反応と異なることも、一電子移動に関連して解釈された⁴⁸。
($\text{Bu} \sim \text{CH}_2=\text{CH} > \text{Ph} \sim \text{sec-Bu} \sim \text{Me} > \text{t-Bu} > \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)

山本らは、 γ 位に不斉点を有する強い電子受容体に対して Me_2CuLi を作用したところ *syn* 選択性で反応が進行することを見つけた(式 1-3-7)。この反応に *p*-DNB (*p*-ジニトロベンゼン) を加えたところ選択性は逆転した。このため *p*-DNB を加えないときの反応は 1 電子移動であると推測されている。この場合はラジカルが付加する反応機構が考えられている⁴⁹。



さらに彼らは、有機銅アート試薬の電子移動能を、電子受容能の高いエステルとの反応の共役付加生成物と還元生成物の比で決定した⁵⁰。また最近、有機銅試薬によって電子移動の強さを測る方法を提案している⁵¹。

Wigal らは、プロモナフトキノンに対する有機銅試薬の付加によるメチルナフトキノンの生成反応では 1 電子移動を経由すると述べた⁵²。

しかし、ラジカル経由で付加が起きることや、1 電子移動を除外する実験事実もある。たとえば、ビニル銅アート試薬の共役付加で、ビニル基の立体配置が保持されることが明らかになっている^{53,54}。さらに 1 電子移動の証拠をつかもうと、ESR, CIDNP の測定をおこなったが、検出には成功していない^{39,55}。

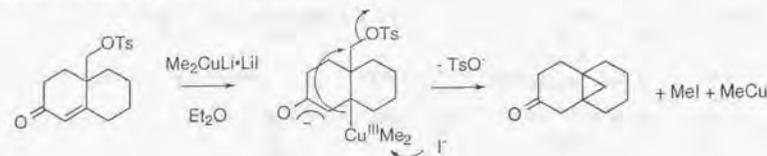
1 電子移動の結果生成するとされている RCu(II) の化学種についても報告例は少ない⁵⁶。

一方、2 級、3 級ヨウ化アルキルの置換反応は 1 電子移動だといわれている⁵⁷。臭化トリチルへの Me_2CuLi の置換反応は、ESR 活性でトリチルラジカルが系中発生していることを示すシグナルが現れた⁵⁸。分子内オレフィンを含むヨウ化物に有機銅試薬を加えると環化したことで、この反応が一電子移動の証拠であるという結論もある⁵⁹。

(3) 2 電子移動説

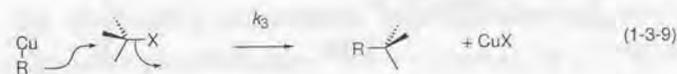
Pd(0) など d^{10} 金属錯体の触媒反応の類推から、Collman は、銅のクロスカップリング反応も Cu(III) を経て反応が進行するのではないかと報告した⁶⁰。House らも 1 電子移動を経るにもか

かわらず、Cu(III)中間体からの還元的脱離で共役付加反応が進行すると提唱した。いままでもCu(III)中間体は不安定であるとされながらも、最近有機銅(III)錯体の結晶構造も得られていることなどから、いくつかの反応においてはCu(III)中間体を経由する反応機構が妥当であるとされている。Smithらが、トシル基を有する2環性シクロヘキセンとの反応で、Cu(III)中間体を経由する反応機構を提唱している⁵⁴。

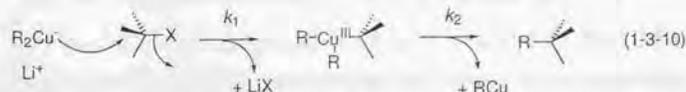


(1-3-8)

有機ハロゲン化物との求核置換反応については、炭素の立体配置が反転することから、 S_N2 機構で進行するのではないかと考えられたが、ここでは2種類の可能性が提出された。一つは X^- の脱離とともにアルキル基が攻撃するという反応経路、他方は X^- の脱離とともに銅が求核攻撃し、一旦Cu(III)中間体を経て還元的脱離が起きる反応経路である。



(1-3-9)



(1-3-10)

Cu(III)中間体を経由するという反応機構は、求核性の低い t -Bu₂CuLiのエポキシドの置換反応で、求核置換体とともに還元体が多く得られるという実験事実から説明されている⁶¹。さらに有機金(III)の有機ハロゲン化物の置換反応でもR₃Au(III)を一旦生成することが単離によって明らかになった⁶²。有機金(III)錯体は銅(III)錯体比べて古くからX線結晶構造解析が行われており、さまざまな測定が行われている⁶³。有機銅試薬の置換反応の速度同位体効果の実験によって、 S_N2 の段階が律速であることが提唱されている。

最近、Schleyer, Snyderらによって独立にMe₃Cu(S)からの還元的脱離の理論計算が行われた(S = H₂O, NH₃, Me₂O)⁶⁴。Schleyerらは、配位子があることでCu(III)を安定化することを見いだした。一方、Snyderはこのモデルを共役付加の反応機構に当てはめた^{64b}。活性化エネルギーは7.6 kcal/mol程度と、実験で予想された共役付加の活性化エネルギーの値と同程度であることがわかった⁶⁵。

Coreyらは、有機銅アート錯体のアセチレンへの付加、置換反応、共役付加、 S_N2' 反応に関してd, π^* -complexを含む遷移状態を経由してCu(III)を含む中間体からの還元的脱離を経て反応が進行するという仮説を提唱した⁶⁶。

共役付加については、 α, β -不飽和エステルの π 錯体形成時に銅が配位し、銅の価数が4になる実験的証拠⁶⁷がEXAFS, XANESスペクトルにより得られており、最近、共役付加反応が還元的脱離を少なくとも経由すると考えるのが一般的である。

共役付加反応におけるNMR化学シフトの変化、Hallnemo, Ulleniusらは、不飽和エステルへの共役付加の中間体で、オレフィン部分の¹³C-NMRの化学シフトが低磁場シフトしていることを見いだした(図1-3-3)⁶⁸。彼らは、この中間体では銅からオレフィンの π^* 軌道への電子移動が起きているだろうと結論づけた。

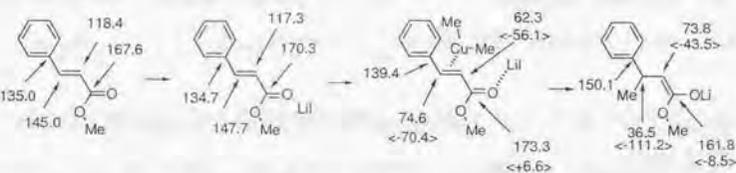


図 1-3-3 不飽和エステルへの共役付加反応中間体の¹³C-NMRスペクトル

さらに α, β -不飽和ケトンについてBertzらのNMRスペクトルによる研究が行われており、同様な結論が得られている⁴⁰。のちに、d, π^* -complexと思われる中間体が単離された^{41, 69}。

Krauseらは、 α, β -不飽和エステルに対してTHF中cyanocuprateを作用して¹³C-NMRのC-Cカップリング定数を測定したところ α, β -炭素間の $1J$ 値は作用前に比べて減少した(図1-3-4)⁷⁰。これは炭素-炭素単結合に相当することから、Cuとオレフィンとの π -錯体はメタラシクロプロパンと等価であることを示している。さらに有機銅と α, β -不飽和ニトリルとの錯体の¹³C-NMR

の測定を行ったところ、有機銅試薬側の Me 基のシグナルが 2 本見られたこと、有機銅試薬の 1 つのメチル基とオレフィン C* 炭素核とのカップリングが見られたことから、少なくとも有機銅と α, β -不飽和エステルとの錯体の Li と Cu に Me 基が架橋していること、有機銅試薬部分での Me 基は 2 種類あることが示唆される。

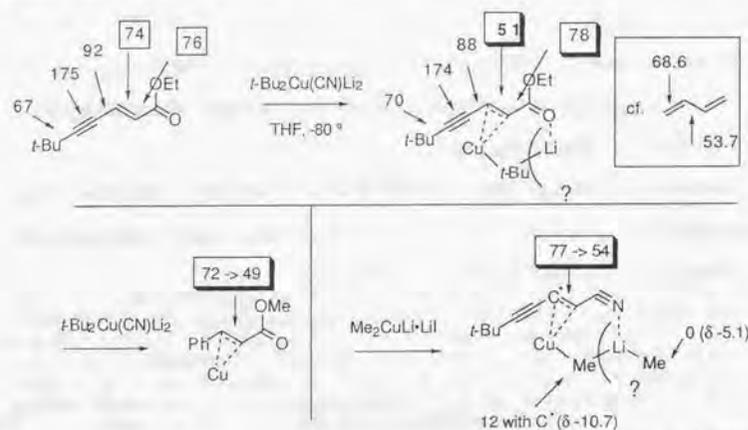
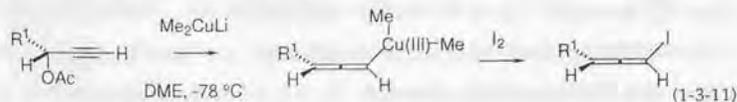


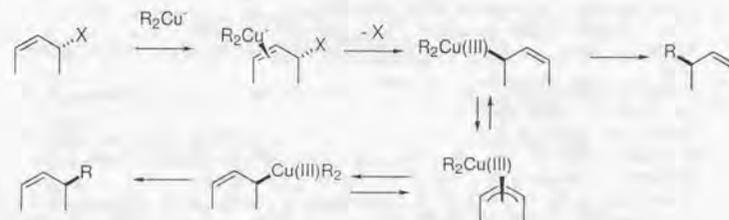
図 1-3-4 Krause らによる銅-オレフィン錯体形成での炭素-炭素間結合での ^{13}C - ^{13}C NMR カップリング定数 J 値の変化 (ref. 69)

なお、プロピオン酸エステルでも同様に、 sp 炭素が銅の配位によって sp^2 に変化していることがわかった⁷¹。

Crabbéらは、プロパルギルアセタートの置換反応を検討し、Cu(III)中間体を経由する間接的証拠を得た⁷²。Vermeerらもプロパルギルトシラートの場合と同様な結論を得た⁷³。しかし、これらの結果は、前述の、Alexakisらによるプロパルギルメチルエーテルへの付加反応に関する知見³⁵と矛盾するように見える(式1-3-4)。



ハロゲン化アリルなどの化合物との $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反応は有機銅会合体的特徴的な反応の一つである。反応機構として、Cu がオレフィンに配位したあと、 σ -アリル銅(III)あるいは π -アリル銅(III)とが平衡で存在し、 $\text{S}_{\text{N}}2'$ 生成物は σ -アリル銅を経由して進行すると考えられている (Goering らの提唱した機構を下に示す)⁷⁴。 $\text{S}_{\text{N}}2'$ 生成物は π -アリル銅(III)を経由するという機構が提唱されている。これらの中間体は単離されていない。反応の律速段階はどこか、脱離基はどの段階で脱離するかなど、反応機構の不明な点が多い。最近の著者の理論研究でアリル銅(III)は σ -allyl と π -allyl の形式の両方を取りえることが示唆されている (1 価のアリル銅(I)アート錯体は、 σ -allyl の形式であると NMR によって同定されている⁷⁵)。反応速度の competitive studies と簡単な置換基効果の検討により、Cu から電子がアリル部分に流れて脱離する段階が律速段階であり、これらの反応速度は脱離基の能力にさほど影響されない⁷⁶。Corey らは、反応の $\text{S}_{\text{N}}2'$ 選択性は C-X 結合の σ^* 軌道と Cu の d 軌道との相互作用によって決まると述べているが、軌道相互作用についてはまだにわかっていない。



一方、リチウムを亜鉛に変えると $\text{S}_{\text{N}}2'$ 選択性が飛躍的に向上することなど対イオンの重要性が判明している。銅(I)触媒存在下の反応および有機銅(I)アート錯体による当量反応のいずれも溶媒効果が検討され、ジエチルエーテル中の方が THF 中よりも、 $\text{Bu}_2\text{Cu}(\text{X})(\text{MgBr})_2$ の反応で $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ よりも $\text{X} = \text{I}, \text{CN}$ の方が $\text{S}_{\text{N}}2'$ 選択性が高いことがわかっている⁷⁷。

本研究では、アセチレンへの付加反応、 α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応、有機ハロゲン化物の置換反応を理論的に検討し、いずれも電子移動で Cu(III) を経由する反応経路が存在することを明らかにした。

References and Notes:

- 1 Normant, J.; Cahiez, G.; Villieras, J. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *92*, C28-C30.
- 2 Negishi, E.-i. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5671-5674.
- 3 Nakamura, E.; Isaka, M.; Matsuzawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1297-1298.
- 4 Alexakis, A.; Normant, J.; Villieras, J. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *38*, 3461-3462.
- 5 Alexakis, A.; Normant, J. *Isr. J. Chem.* **1984**, *24*, 113-117.
- 6 Still, W. C.; Schneider, J. A. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1035-1038.
- 7 Kingsbury, C. L.; Smith, R. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4629-4634. Kingsbury, C. L.; Smith, R. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7637-7643.
- 8 Hallnemo, G.; Ullenius, C. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1621-1625.
- 9 Chuit, C.; Foulon, J. P.; Normant, J. F. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 2305-2310.
- 10 Corey, E. J.; Katzenellenbogen, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1851-1852. Siddall, J. B.; Biskup, M.; Fried, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1852-1854. Klein, J.; Turckel, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6186-6187. Klein, J.; Aminadav, N. *J. Chem. Soc. C*, **1970**, 1380-1385. Yamamoto, Y.; Yatagai, H.; Maruyama, K. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1744-1746. Marino, J. P.; Linderman, R. J. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3696-3702. Fleming, I.; Perry, D. A. *Tetrahedron* **1981**, *37*, 4027-4034.
- 11 Klein, J.; Levene, R. J. *J. Chem. Soc., Perkin II* **1973**, 1971-1978. Krause, N. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5219-5222.
- 12 Maas, G.; Reinhard, R.; Neumann, R.; Glaser, M. *J. Prakt. Chem.* **1996**, *338*, 441-450. Maas, G.; Mayer, T. *Synthesis*, **1991**, 1209-1215.
- 13 Näf, F.; Degen, P.; Ohloff, G. *Helv. Chim. Acta.* **1972**, *55*, 82-84.
- 14 Krause, N. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2173-2180. Krause, N. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3509-3512.
- 15 Corey, E. J.; Posner, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3911. Corey, E. J.; Posner, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5615.
- 16 Ashby, E. C.; DePriest, R. N.; Tuncay, A.; Srivastava, S. *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 5251-5254. Ashby, E. C.; Coleman, D. J. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4554-4565. Bertz, S. H.; Dabbagh, G.; Mujica, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 631-636.
- 17 Whitesides, G. M.; Fischer Jr, W. F.; San Filippo Jr, J.; Bashe, R. W.; House, H. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4871-4882. Johnson, C. R.; Dutra, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7783-7787.
- 18 Lipshutz, B. H.; Kozlowski, J.; Wilhelm, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2305-2307.
- 19 Billington, D. C. *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds. by Trost, B. M.; Fleming, I. Vol. 3, p. 413-434, Pergamon, Oxford, 1991. Tamao, K. *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds. by Trost, B. M.; Fleming, I. Vol. 3, p. 435-477, Pergamon, Oxford, 1991.
- 20 Herr, R. W.; Wieland, D. M.; Johnson, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3813-3814. Johnson, C. R.; Herr, R. W.; Wieland, D. M. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4263-4268. Cf. Aratani, M.; Dunkerton, L. V.; Fukuyama, T.; Kishi, Y.; Kakoi, H.; Sugiura, S.; Inoue, S. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2009-2011.
- 21 Eis, M. J.; Ganem, B. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1153-1156.
- 22 Goering, H. L.; Kantner, S. S. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2144-2148.
- 23 Sevin, M. A.; Chodkiewicz, W.; Cadiot, P. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1953-1959. Rona, P.; Crabbé, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4733-4734. Rona, P.; Crabbé, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3289-3292. Luche, J. L.; Barreiro, E.; Dollat, J. M.; Crabbé, P. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4615-4618. Dollat, J.-M.; Luche, J.-L.; Crabbé, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 761-762. Vermeer, P.; Meijer, J.; Brandsma, L. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1975**, *94*, 112-114. Alexakis, A.; Marek, I.; Mangeney, P.; Normant, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8042-8047.
- 24 Anderson, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4978-4979. Herr, R. W.; Johnson, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4979-4981. Staroscik, J.; Rickborn, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3046-3047. Wieland, D. M.; Johnson, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3047-3049. Marshall, J. A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1503-1511. References cited therein.
- 25 Gallina, C.; Ciattini, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1035-1036. Goering, H. L.; Kantner, S. S.; Tseng, C. C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 715-721.
- 26 Whitesides, G. M.; SanFilippo, Jr., J.; Casey, C. P.; Panek, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5302-5303.
- 27 Posner, G. H.; Ting, J.-S.; Lentz, C. M. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2281-2287.
- 28 Kocienski, P.; Wadman, S.; Cooper, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2363-2365.
- 29 Munch-Petersen, J.; Bretting, C.; Jørgensen, P. M.; Refn, S.; Andersen, V. K. *Acta. Chem. Scand.* **1961**, *15*, 277-292.
- 30 Berlan, J.; Battioni, J.-P.; Koosha, K. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3351-3354. Koosha, K.; Berlan, J.; Capmau, M.-L.; Chodkiewicz, W. *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1975**, 1284-1291. Koosha, K.; Berlan, J.; Capmau, M.-L.; Chodkiewicz, W. *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1975**, 1291-1294. Berlan, J.; Battioni, J.-P.; Koosha, K. *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1978**, II-183-II-190. Berlan, J.; Battioni, J.-P.; Koosha, K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 359-365. Berlan, J.; Koosha, K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 99-106. Berlan, J.; Koosha, K. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *153*, 107-113.
- 31 Klein, J.; Levene, R. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1973**, 1971-1979.
- 32 House, H. O.; Respass, W. L.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3128-3141.
- 33 山本嘉則, 丸山和博, 有機合成化学協会誌, **1979**, 641-654.
- 34 Dorigo, A. E.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4635-4643. Dorigo, A. E.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6524-6536.
- 35 Alexakis, A.; Marek, I.; Mangeney, P.; Normant, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8042-8047. Alexakis, A.; Normant, J. F.; Villieras, J. *J. Mol. Cat.* **1975/1976**, *1*, 43.
- 36 Nakamura, E.; Miyachi, Y.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6686-6692. Nakamura, E.; Nakamura, M.; Miyachi, Y.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 99-106. Sakaki, S.; Musashi, Y. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1914-1923.
- 37 House, H. O. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 59-67.
- 38 Corey, E. J.; Hannon, F. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 545-555.
- 39 House, H. O.; Umen, M. J. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3893-3901.
- 40 Bertz, S. H.; Smith, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8276-8277.
- 41 Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2902-2913.
- 42 House, H. O.; Umen, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5495-5497.
- 43 Berlan, J.; Battioni, J.-P.; Koosha, K. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1979**, II-183-190.
- 44 Krauss, S. R.; Smith, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 141-148.
- 45 House, H. O.; Snoble, K. A. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3076-3083.
- 46 Casey, C. P.; Cesa, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4236-4244.
- 47 Bertz, S. H.; Dabbagh, G.; Cook, J. M.; Honkan, V. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1739-1743.
- 48 House, H. O.; Wilkins, J. M. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2443-2454.
- 49 Yamamoto, Y.; Nishii, S.; Ibuka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 617-618.
- 50 Chouan, Y.; Ibuka, T.; Yamamoto, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2003-2004.
- 51 Chouan, Y.; Horino, H.; Ibuka, T.; Yamamoto, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *50*, 1953-1959.
- 52 Wigal, C. T.; Grunwell, J. R.; Hershberger, J. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3759-3761.
- 53 Anderson, S. J.; Hopkins, W. T.; Wigal, C. T. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4304-4305.
- 54 Casey, C. P.; Boggs, R. A. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *27*, 2455-2458.
- 55 Whitesides, G. M.; Kendall, P. E. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 3718-3725. Näf, F.; Degen, P. *Helv. Chim. Acta.* **1971**, *54*, 1939-1949.
- 56 Hannah, D. J.; Smith, R. A. *J. Tetrahedron Lett.* **1975**, *3*, 187-190. Smith, R. A. J.; Hannah, D. J. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1183-1189.
- Kochi, J. K. *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 351-360. References cited therein. Cf. Ryu, I.; Ando, M.; Ogawa, A.; Murai, S.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7192-7194.

- 57 Ashby, E. C.; DePriest, R. N.; Tuncay, A.; Srivastava, S. *Tetrahedron Lett.*, **1982**, *23*, 5251-5254. Ashby, E. C.; Coleman, D. J. *Org. Chem.* **1987**, *52*, 4554-4565. Bertz, S. H.; Dabbagh, G.; Mujšce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 631-636.
- 58 Ashby, E. C.; DePriest, R. N.; Tuncay, A.; Srivastava, S. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5251-5254.
- 59 Ashby, E. C.; Coleman, D. J. *Org. Chem.* **1987**, *52*, 4554-4565. Bertz, S. H.; Dabbagh, G.; Mujšce, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 631-636.
- 60 Collman, J. P. *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 136-143.
- 61 Alexakis, A.; Jachiet, D.; Normant, J. F. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5607-5619.
- 62 Komiya, S.; Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255-7265. 小宮三四郎, 有機合成化学協会誌, **1988**, 73-82.
- 63 Stein, J.; Fackler Jr., J. P.; Pappas, C.; Chen, H.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2192-2198. Rice, G. W.; Tobias, R. S. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2402-2407. Bancroft, G. M.; Chan, T. C. S.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2133-2136.
- 64 (a) Dorigo, A. E.; Wanner, J.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 476-478. (b) Snyder, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11025-11026.
- 65 Snyder, J. P. personal communication to S. M.
- 66 Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3063-3066.
- 67 Barnhart, T. M.; Huang, H. Penner-Hahn, J. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4310-4311.
- 68 Hallnemo, G.; Olsson, T.; Ullenius, C. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *265*, C22-C24. Hallnemo, G.; Olsson, T.; Ullenius, C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *282*, 133-144. Christenson, B.; Hallnemo, G.; Ullenius, C. *Chemia Scripta* **1987**, *27*, 511-512. Ullenius, C.; Christenson, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 57-64.
- 69 Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6015-6018.
- 70 Krause, N.; Wagner, R.; Gerold, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 381-382.
- 71 Nilsson, K.; Ullenius, C.; Krause, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4194-4195.
- 72 Dollat, J.-M.; Luche, J.-L.; Crabbé, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 761-762.
- 73 Vermeer, P.; Meijer, J.; Brandsma, L. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1975**, *94*, 112-114.
- 74 Goering, H. L.; Kantner, S. S. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2144-2148. Goering, H. L.; Tseng, C. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3986-3990. Goering, H. L.; Kantner, S. S. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 422-426.
- 75 Lipshutz, B. H.; Ellsworth, E. L.; Dimock, S. H.; Smith, R. A. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4977-4979.
- 76 Goering, H. L.; Kantner, S. S.; Seitz Jr., E. P. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5495-5499.
- 77 Bäckvall, J. E.; Sellen, M.; Grant, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6615. Persson, E. S. M.; Bäckvall, J.-E. *Acta. Chem. Scand.* **1995**, *49*, 899-906.

1-4. 本研究の目的と意義.

前節で述べた有機銅化学上の明らかになっていない問題点を挙げると以下のような。以下の諸問題は、実験的には解決困難であり、理論的にも検討困難とされてきた問題であった。そこに本研究の意義がある。

(1) 構成金属の役割の解明。反応する銅の d 軌道はどのように関与しているのか? リチウムイオンの存在が有機銅(I)酸リチウムの反応を活性化することは実験で明らかにされているが、どのような機構で活性化されているのか?

(2) 会合状態と反応性との関係の解明。

有機銅-リチウム会合体の反応経路を考察するうえで、有機金属会合体のなかで最もよく検討されてきた有機リチウムの反応性に関する知見を理解するのは重要である。有機リチウムの多重結合への付加についてはいくつか理論検討が行われている。メチルリチウム 2 量体のカルボニル化合物への付加反応は Schleyer および Houk ら¹, 中村ら^{2,3}によって行われており、いずれも 2 量体を形成している 4 員環クラスターの開環過程が起きた後に炭素-炭素結合が生成している反応経路の存在が明らかになっている。メチルリチウム 2 量体のエポキシドへの求核置換反応⁴においても、クラスター開環過程を含む反応経路が存在することが明らかになった。クラスター開環過程の重要性はリチウムアミドによるカルボニル化合物の脱プロトン化反応でも明らかにされている⁵。X線構造解析あるいは計算による安定構造の形式が有機リチウム 4 量体の場合と異なるジアルキル銅(I)酸リチウムの反応の場合は、有機リチウム会合体の場合と反応機構が異なるのであろうか?

(3) 反応の律速段階に関する検討がほとんど行われていない。さまざまな反応において一体どの段階が律速段階なのだろうか?

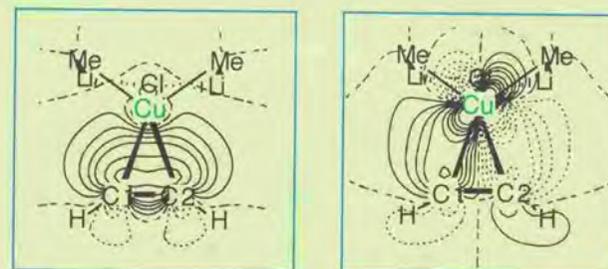
References and Notes:

- 1 Kauffman, E.; Schleyer, P. v. R.; Wu, Y.-D.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5560.
- 2 Nakamura, M.; Nakamura, E.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11016-11017. Nakamura, M.; Nakamura, E.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1789-1798.
- 3 Mori, S.; Kim, B.-H.; Nakamura, M.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **1997**, 1079-1080.
- 4 Harder, S.; van Lenthe, J. H.; van Eikema Hommes, N. J. R.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2508-2514.
- 5 Bernstein, M. P.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 789-790. Willard, P. G.; Liu, Q.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3380-3381. Romesberg, F. E.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2166-2178. Henderson, K. W.; Dorigo, A. E.; Liu, Q.-Y.; Willard, P. G.; Schleyer, P. v. R.; Bernstein, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1339-1347.

第2章

アセチレンへの付加反応

Addition Reaction to Acetylene



Localized MO of the complex of $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ with acetylene

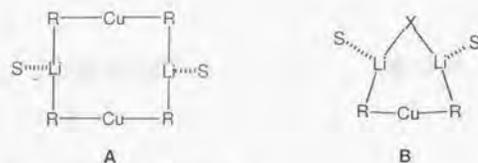
第2章 アセチレンへの付加反応

2-1 アセチレンへの付加反応の化学

2-1-1 背景

有機銅(I)化合物は有機合成上重要な遷移金属試薬である。しかし、その反応機構、中でも反応活性種の詳細はよくわかっていない^{1,2}。1960年代にHouseらは、共役付加反応において“ R_2CuLi ”の組成を有する有機銅アト試薬が活性種であることを見いだした³。リチウムとの複合試薬である有機銅(I)酸リチウムだけでなく、Mgなどとの複合錯体も有機化学上重要な有機金属試薬である。一般に有機銅アト試薬は R^1R^2CuM という組成を有している。一方、アト型でない量論的有機銅化合物 RCu も合成反応に用いられているが、アト型の化合物に比べて反応性が低く実用性に乏しい。 R_2CuLi に対してクラウンエーテルを過剰量加えると R_2Cu^+ が得られる。クラウンエーテルで対カチオン M^+ を捕捉した場合、エノンへの共役付加反応や酸クロリドのアシル化は起こらない⁴。さらに BF_3^5 や Me_3SiCl^6 などを添加すると反応性が変わることもある。このように重要な M^+ の存在であるが、 M^+ の役割は正確にはわかっていない。

ジエチルエーテル中 R_2CuLi はさまざまな物理的測定により主として2量体として存在することがわかっている⁷。2量体の構造としてはAに示すような、Cu, Liおよび架橋したアルキル基からなる8員環構造が提案され、実際にいくつかの有機銅アト錯体ではX線結晶解析によりAの構造であることが決定されている(例えば、 $R=Ph, Me_3SiCH_2$)⁸。また、 $^1H, ^{13}C$ and 7Li NMR測定も、 R_2CuLi の組成を持つ化合物はジエチルエーテル中では2量体として溶液中で存在することを支持している^{9,10}。一方、THF中では $Me_2CuLi \cdot LiX$ という組成をもつ錯体が存在していることが最近の分子量測定から明らかになった。この構造は $Me_2CuLi \cdot LiI$ の理論計算の結果と、類似の構造を持つ Ph_2Cu_3Br のX線結晶構造¹¹の類推からBに示すような、ハロゲン架橋配位子として含む6員環であると推定される。



S = solvent or enone

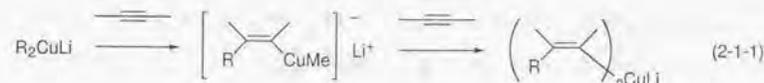
α, β -不飽和ケトンへの共役付加反応, ハロゲン化アルキルおよびハロゲン化アリールへの置換反応の速度論的測定によると, 反応速度式は, 基質と有機銅アート錯体の2量体の濃度について1次で表される^{7b,12,13}. したがって, 2量体が活性種であると推定された. 共役付加反応では初めに, 速度論的に検知可能なオレフィンとの π 錯体を形成する^{14,15}. この π 錯体は原系と平衡にあり, 不可逆的に生成物を与える¹⁶. NMR測定によって銅とオレフィンの間には典型的な電子供与/逆供与が存在することを明らかにしている. 最近のNMRのスピンカップリング定数の測定によっても, 基質と銅錯体が銅原子を介して結合しているという結論が得られている¹⁷. 有機銅(III)錯体^{18,19}も最近単離され, そのX線構造解析も行われた²⁰.

有機銅アート錯体の中で $R_2CuLi \cdot LiX$ (あるいは $R_2Cu(X)Li_2$, $X = I^{9,21}, Br^{22,23}, Cl^{24}$)の組成で表される錯体が有機合成上よく用いられている. この会合体は通常 RLi とハロゲン化銅(I)から調製される. 共役付加反応¹⁶及びアルキルあるいはアリール置換反応^{7b,12,13}の反応速度を検討した結果, LiI 共存下およびsalt-freeの条件下(Li 塩非共存下)では, R_2CuLi 2量体が反応活性種である. LiI 共存下では反応速度がわずかに変化するが反応式自体は変わらない^{15a}. 会合種も溶媒によって変化し, ジエチルエーテル中では, $(Me_2CuLi)_2$ と $(LiI)_n$ とが共存して主要な会合種となっている一方⁹, THF中では $Me_2CuLi \cdot LiI$ が存在するという実験事実もあるのは上に述べた通りである²¹.

以上, 有機銅アート錯体はジエチルエーテル溶液中で2量体を形成し, 2量体が反応活性種となって共役付加反応やアルキル置換反応に関与する. しかしながら, 溶媒によって会合状態が変化することも知られており, 会合状態の変化が反応性にどのような影響を及ぼすかは明らかでない. 有機銅化学の重要性に鑑み, 我々は*ab initio*分子軌道法及び密度汎関数法計算によって, リチウム有機銅アート錯体の反応経路の分子像を明らかにした. 本章ではアセチレンへの付加反応について検討した結果について述べる.

アセチレンへの付加反応の背景

有機銅反応剤の重要な反応の中で, 我々はアセチレンへの付加反応機構の理論的解析を研究の最初の目標に置いた(式2-1-1)^{25,26,27}. アセチレンは有機銅反応剤と効率的に反応する物質の中で最も単純な有機化合物である. アセチレンへの付加反応はシス選択的で²⁵, 生成するビニル銅アート試薬は炭素求核剤として利用できる.



反応機構としては主に2種類が提唱されている(図2-1-1)²⁸. いずれの仮説においても, 最初の段階ではアセチレンと銅とで π 錯体Cを形成するとされる. 第一の反応機構は, 銅の価数を保って協奏的に付加反応が進行する経路で, 4中心遷移構造Dを通ることが仮定されている²⁹. 第二の反応機構は, π 錯体Cにおいて銅のd電子がアセチレン π^* 軌道に逆供与したのちに遷移構造Eを経由して還元的脱離が起きる機構である³⁰.

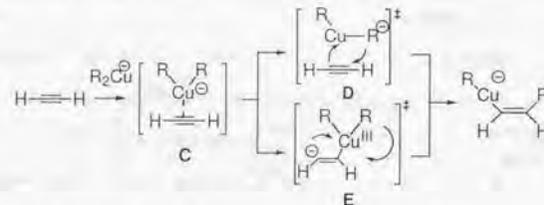


図2-1-1 R_2Cu^- のアセチレンへの付加反応における従前の反応機構

これらの一見矛盾する反応機構は独立したものであり, どちらも次に述べる実験により支持されると考えられてきた. プロパルギルメチルエーテル誘導体(図2-1-2)の $BuMgBr \cdot CuBr \cdot 2P(OEt)_3$ との反応²⁹では, 求電子剤による捕捉で2位, 3位がそれぞれ求核Bu基, 求電子剤由来のE基で置換されたアリルエーテルGが得られることからビニル銅Fが中間体として存在すると考えられた. 一方, 酢酸プロパルギルエステル^{31a}あるいはトシル酸プロパルギルエステル^{31b}の Me_2CuLi の反応(図2-1-3)では, 求電子剤によりアレンが生成するこ

とから Cu(III) 中間体 G の存在が同定された。これはジアルキル銅酸イオンの求核攻撃によって生成するものであると解釈された。求電子剤で捕捉しない場合には、いずれの場合にもアレンが生成する。2種類の反応の反応機構をケース・バイ・ケースで持ち出せばこれらの実験事実は合理的に説明できるが、脱離基の脱離能の違いで銅の関与のしかたが大きく変わる理由は明らかにされていない。

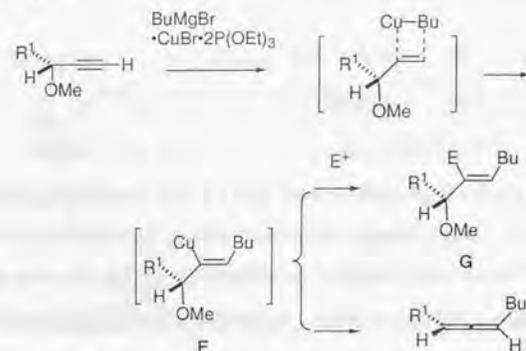


図 2-1-2 メチルプロパルギルエーテル誘導体への有機銅試薬の反応

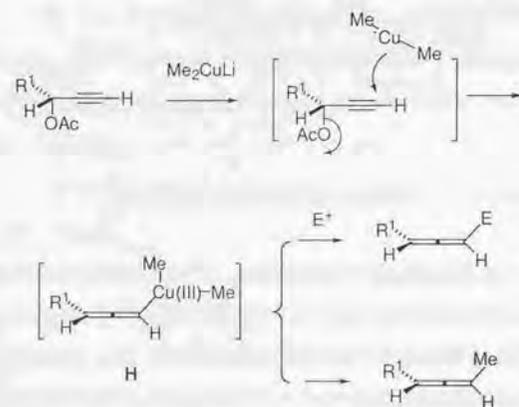


図 2-1-3 酢酸プロパルギルの有機銅試薬との反応

2-1-2 計算方法

すべての計算には Gaussian 94 を用いた³²。とくに断らないかぎり、 C_1 対称で構造最適化を行った。最初に $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応について Restricted Hartree-Fock (RHF) 法および電子相関を考慮した Restricted MP2 (RMP2) 法を用い、原系、錯体、遷移状態、生成物の構造最適化と TS からの固有反応座標 (IRC) 法解析を行った。ab initio 法計算で用いた基底関数には、Cu に関しては Wachters の (62111111/411111/311) に縮約した全電子用拡張基底³³ に Hay の diffuse d 関数³⁴ を、他の元素には 6-31G(d) 基底³⁵ を選んだ (以上の基底関数系を 631WH と略す)。対称性を有する安定構造および遷移構造については振動解析を行い、前者では虚の振動数が 0、後者では 1 個あることを確認した。

$\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ の付加反応については、Becke の交換汎関数³⁶ に Lee-Yang-Parr の非局所的相関汎関数³⁷ を組み合わせた B3LYP 密度汎関数法による構造最適化も行った。B3LYP 法についても対称性を有する安定構造および遷移構造については振動解析を行い、それぞれ虚の振動数が 0、1 個あることを確認した。B3LYP 法の構造最適化に用いた基底関数系は主に 2 種類である。1 つの基底関数系は Cu について Horn, Ahlrichs らの SVP 全電子用基底³⁸、他の元素については 3-21G 基底 (基底関数系を 321A と略する) の組み合わせである。もう一つの基底関数系は 321A 基底関数系を銅以外の元素について 6-31G(d) で置き換えたものであり、631A と略する。TS からの固有反応座標 (IRC) 法解析は B3LYP/321A レベルで行った。なお、s は反応座標で単位は $\text{amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ 、TS の値を 0 にとった。

2-2 節で詳細に述べるように、MP2 法よりは計算コストがかからない方法である。B3LYP 法で求めた構造は MP2 法で求めた構造と似ている一方、HF 法で求めた構造は電子相関を考慮した方法で求めた構造と異なることがわかった。これは銅の 3d 軌道の電子相関効果が大きいことによる。一方、計算レベルの高い方法として知られている CCSD(T) 法³⁹ を基準として比較すると、銅のアセチレンへの π 錯体形成エネルギーが MP2 法を用いると過大評価されることが明らかとなった。本章では、とくに断りの無い限り B3LYP 法で求めたもので議論することにする。

さらに、2-2 節で述べるように、有機銅の反応に対する銅の相対論の効果は小さいことが判明した。

電荷は Natural population 解析によって計算した⁴⁰。軌道相互作用の解析には、B3LYP/631A レベルで求めた構造に対して、B3LYP法で得られた Kohn-Sham 軌道を Boys らの方法⁴¹で変換した局在化軌道を用いた⁴²。

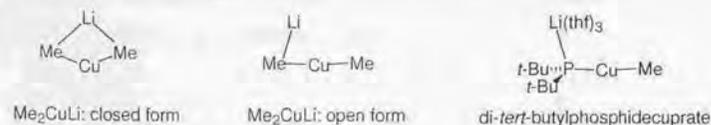
本反応での溶媒効果は、大ざっぱに言って微視的観点では金属中心への塩基性溶媒分子の配位の効果と溶媒の極性効果の2つに大別される⁴³。溶媒和の効果は $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ のアクロレインへの共役付加反応の炭素-炭素結合生成の遷移状態の場合小さいことがわかっている (3-1 節)。本研究では、Onsager 理論に基づいた SCRf (self-consistent reaction field) 法⁴⁴による溶媒の極性効果の検討も行った⁴⁵。

2-1-3 結果

2-1-3-1 アセチレンへの付加反応に対する有機銅化合物の組成の効果

アセチレンへの付加反応における有機銅化合物の組成がどの程度影響を及ぼすかについて検討した。有機銅化合物のモデルとして MeCu , Me_2Cu , Me_2CuLi , $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$, $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ を選んだ。 R_2Cu および R_2CuLi 2 量体の X 線結晶構造解析^{8,46}が行われ、いずれも直線型の R-Cu-R を含むことが明らかになっている。実際、 Me-Cu-Me の角度を 180° から 116° (Me_2CuLi とアセチレンとの錯体で見られる角度) に曲げると 28.0 kcal/mol 高くなった (B3LYP/631A//B3LYP/631A)。

すでに Me_2CuLi 単量体の構造については理論計算が行われている⁴⁷。下図のように、構造は 4 員環に閉じた形 (closed form, C_{2v} 対称) と開いた形 (open form) の 2 種類が考えられるが、前述のように R-Cu-R が直線型を好むため、閉じた構造は安定構造ではない。一方の Me 基に配位した Li ともう一方の Me 基が静電相互作用できない⁴⁸ にもかかわらず、開いた形の方が安定である。立体的に嵩高い基を有するジ-tert-ブチルホスフィド銅アートの錯体場合には単量体の構造が知られており、それ自身ハロゲン化アルキルと置換反応あるいは α , β -不飽和カルボニル化合物と共役付加反応を起こす⁴⁹。



したがって、open form で Li は 1 配位であることを考えると、 Me_2CuLi 2 量体の方が安定であるという Frenking らの理論計算の結果は合理的である。非常に極性の高い溶媒、あるいはリチウムへの配位の強い溶媒を用いた場合、単量体の方が安定である可能性も否定できない。クラウンエーテルのような非常に配位性の強い化合物を過剰量加えると、リチウムへのメチル基の配位はずれ、遊離の Me-Cu-Me アニオンが生成することは結晶構造解析で明らかにされている。

注目すべきなのは、 B ($\text{X} = \text{Me, CN}$ and I)^{9,50} で表される 6 員環構造が安定構造として存在するという最近の理論計算による予測である。 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の構造は、 Me_2CuLi 2 量体の 8 員環構造の半分と、 LiCl 2 量体⁵¹ の 4 員環構造の半分を合わせたものであると考えることができ、後 2 者は X 線結晶構造解析によって構造が明らかにされており、直線型 2 配位形式の銅を含む 6 員環構造は合理的な構造である。さらに最近の THF 溶液中での $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiI}$ の分子量測定によっても $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の組成を持った化学種が存在することの妥当性は明かである。したがって、もし、残りの部分 (A では Me-Cu-Me-Li , B では Cl-Li) が反応に積極的に関与しなければ、B のような構造は 8 員環構造 A のよいモデルとなるはずである。後述するように、上の仮定は正しいことが明かとなった。 Me_2CuLi 単量体および $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ は Me_2CuLi 2 量体と同様に、反応活性種になりえることが明かとなった。

それゆえ、我々は Snyder らが最初にモデル化した 6 員環構造の $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ ($\text{X} = \text{Cl}$) を有機銅アート錯体のモデルとして主に用い、アセチレンへの付加反応のエネルギー曲面上の定常点と遷移状態のまわりの固有反応経路を求めた。計算の近似は主に B3LYP 密度汎関数法を用いた。この方法は電子相関を含むことと計算資源を MP2 法ほど要しないのが特徴的であり、有機銅反応の検討に適していることがわかった (2-2 節)⁵⁰。以前まで有機銅アート試薬の会合状態と反応性の関係についての検討は行われていなかった。 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の反応と Me_2CuLi 2 量体の反応を比較した (後述)。両者とも Li-Me-Cu-Me-Li のみが反応に関与しており、残りの部分は反応に無関係であることが明かとなった。

2-1-3-2 MeCuの付加反応

我々は最初に、MeCuのアセチレンへの付加反応経路をB3LYP/631Aレベルで求め、原系、 π 錯体、付加の遷移状態、生成物が求まった(図2-1-4, 2-1-5)。反応の遷移状態については、以前のHartree-Fock法計算結果と同様であった⁵²。錯体形成には非常に大きなエネルギーの安定化(23.6 kcal/mol, B3LYP/631A//B3LYP/631A)を伴い、活性化エネルギーも非常に高い(43.6 kcal/mol, B3LYP/631A//B3LYP/631A)。錯体形成では、アセチレン部分の変形と電荷の変化が小さく、その傾向はLewis酸であるCuX(X=Cl, etc.)との錯体のX線結晶構造⁵³や理論計算による[Cu(C₂H₂)⁺の構造⁵⁴でもみられる。MeCu/アセチレン間の相互作用は単に静電相互作用であり、Cu ^{δ^+} Me ^{δ^-} がアセチレンの π 電子雲に相互作用した結果、Me-Cuの分極の度合いが増す。MeCuの付加反応は4中心型遷移状態を経由して協奏的に進行することが明らかになった。活性化エネルギーが43.6 kcal/molと高いことから導きだされる結論は、アルキル銅では反応が進行しないという実験事実と一致する結論である。Me₂CuLi•LiClなどの会合体の反応を検討した結果、MeCuが有機銅アート試薬のモデルとして適していないことを示した。

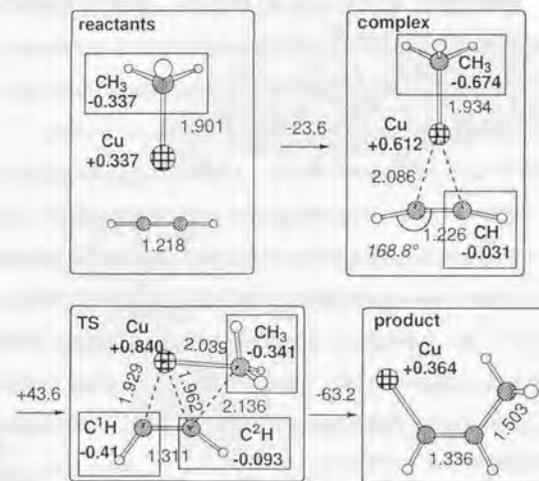


図2-1-4 MeCuのアセチレンへの付加反応の原系、錯体、遷移状態及び生成物(B3LYP/631A)。結合長はÅ、イタリックは角度、box中の原子団および原子の下の太字の値はnatural charge。矢印の上はエネルギー変化[kcal/mol]。

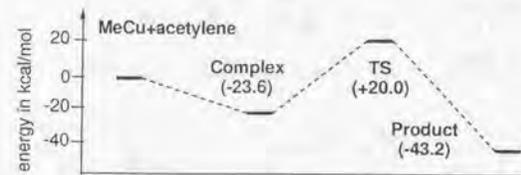


図2-1-5 MeCuのアセチレンへの付加反応におけるエネルギーダイアグラム(B3LYP/631A//B3LYP/631A)。カッコの中の値は原系を0としたときのエネルギーの相対値[kcal/mol]。

2-1-3-3 Me₂Cu⁻の付加反応⁵⁵

図2-1-6, 2-1-7にMe₂Cu⁻のアセチレンへの付加反応の構造とエネルギーダイアグラムをそれぞれ示す。Me₂Cu⁻のアセチレンへの相互作用による π 錯体の形成で0.8 kcal/mol(B3LYP/631A//B3LYP/631A)しか安定でない。この安定化はMeCuに比べて小さいものの、Me₂Cu⁻のアセチレンとの π 錯体の構造では、Cuとアセチレンとが強く結合している(cf.長いC¹-C²距離及び短いC¹-Cu結合距離)。さらに、Cuからのアセチレンへの強い電子移動が起きていることがnatural population解析でわかった。この相互作用は主に、Me₂Cu⁻を116°に曲げたときのHOMO軌道(おもにCuの3d_{xz}軌道とメチル基炭素のspⁿ軌道が混成した軌道)とアセチレンLUMO(π^* 軌道)への電荷移動による。 π 錯体と遷移状態の構造はMe₂CuLi(TS2を除く)やMe₂CuLi•LiCl, (Me₂CuLi)₂のアセチレンへの付加反応の場合の部分構造とよい一致を示す。20.3 kcal/mol(B3LYP/631A//B3LYP/631A)の活性化エネルギーは、MeCuの付加の場合に比べて格段に減少したが、反応条件に比していまだに高い。これは、後述するクラウンエーテルを過剰量加えた条件下では、アセチレンへの付加反応速度が著しく低下するという実験事実と一致する知見である。

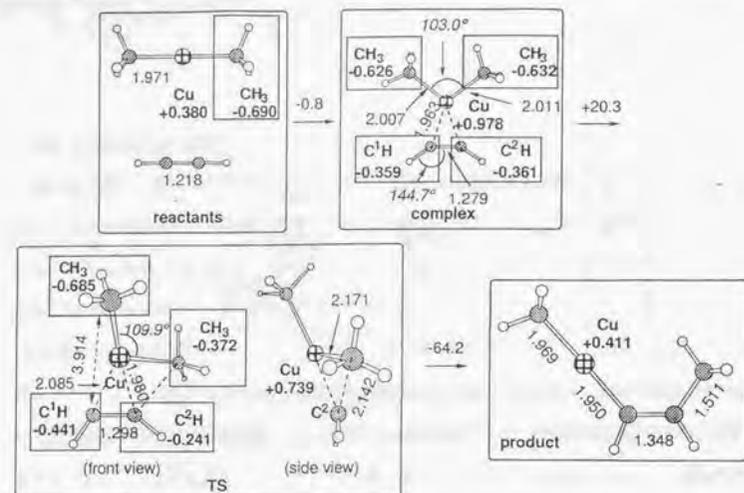


図 2-1-6 Me_2Cu^+ のアセチレンへの付加反応の原系、錯体、遷移状態及び生成物(B3LYP/631A). 結合長はÅ, イタリックは角度, 長方形で囲んだ原子団および原子の下の太字の値は natural charge. 矢印の上はエネルギー変化[kcal/mol].

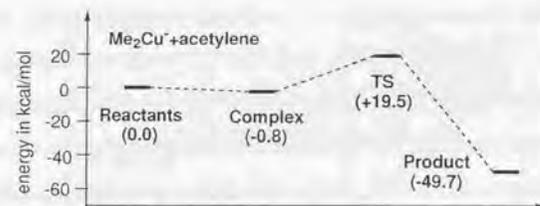


図 2-1-7 Me_2Cu^+ のアセチレンへの付加反応におけるエネルギーダイアグラム (B3LYP/631A//B3LYP/631A). カッコの中の値は原系を 0 としたときのエネルギーの相対値 [kcal/mol].

2-1-3-4 Me_2CuLi の付加反応

最も小さい会合体モデルである Me_2CuLi の付加反応 (図 2-1-8 に構造, 図 2-1-9 にエネルギーダイアグラムを示した) では, 錯体形成によって C-Cu-C 結合が曲がり Me_2CuLi が 4 員環に閉

じる。この閉環で, リチウム陽イオンが 2 つの電子豊富なメチル基と相互作用する。結果として 17.8 kcal/mol の安定化エネルギーを伴って π 錯体が形成される。このエネルギーの安定化は, 1 つのメチル基のみが銅と結合している Me_2CuLi 単量体自身が不安定であることに反映している。より大きな会合体では錯体形成でのエネルギー安定化はみられない。付加反応の遷移状態は 2 種類, すなわち Me-Cu 結合にアセチレンが挿入した遷移状態 TS1 と TS2 が求めた。TS1 では, 銅がアセチレン末端炭素と σ 結合を形成している一方, リチウムはメチル基の転位に付き添う役割を果たしているのみであり, リチウムとアセチレン炭素との相互作用は小さい ($\text{Li}\cdots\text{C}^2$ の距離は 2.855 Å)。それゆえ活性化エネルギーは 29.3 kcal/mol と高い。一方遷移状態 TS2 では, 電子豊富なアセチレン末端の炭素にリチウム陽イオンが相互作用することで系が安定化し, その結果活性化エネルギーが 15.8 kcal/mol にまで低下した。リチウム陽イオンによる電荷の安定化は Me_2Cu^+ のアセチレンへの付加反応の遷移状態からの変形を引き起こし, $\text{C}^3\text{-Cu-C}^4$ の角度は 109.9° から 141.3° に広がった。他の会合体の付加反応の遷移状態での角度 (109°-126°) に比べても大きい。Cu-C¹H 結合の長さは Me_2Cu^+ の付加反応の遷移状態の 2.085 Å から伸びて 2.250 Å に変化した。15.8 kcal/mol の活性化エネルギーは, Me_2Cu^+ の付加よりは低く, $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ および $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の付加反応と同等の値である。

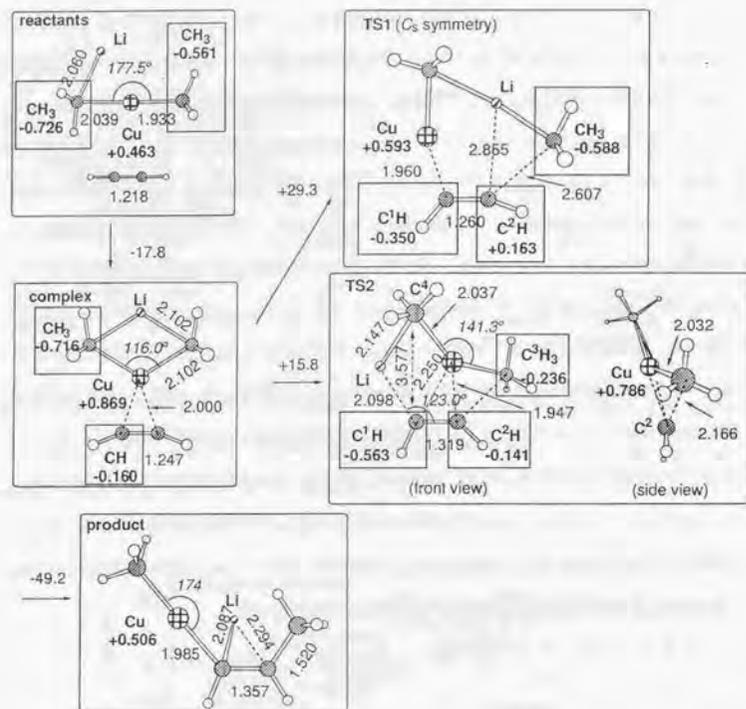


図 2-1-8 Me_2CuLi のアセチレンへの付加反応の原系、錯体、遷移状態及び生成物(B3LYP/631A). 結合長はÅ, イタリックは角度, box 中の原子団および原子の下の太字の値は natural charge. 矢印の上はエネルギー変化[kcal/mol].

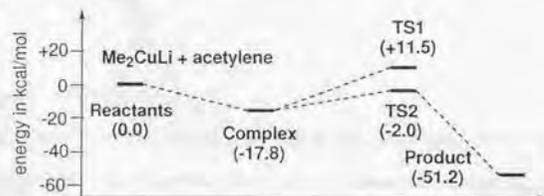


図 2-1-9 Me_2CuLi のアセチレンへの付加反応におけるエネルギーダイアグラム (B3LYP/631A//B3LYP/631A). カッコの中の値は原系を 0 としたときのエネルギーの相対値 [kcal/mol].

2-1-3-5 $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ の付加反応

$\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の遷移状態を、はじめに HF 法で検討したが、2-2 節で後述するように、3d 軌道の電子相関効果が大きいために Cu(III) の電子状態がとれないこと、付加反応の活性化エネルギーが高いことなど問題点が多いことを示した。Fe や Ni などの第一遷移系列元素では電子相関の考慮が必要であり⁵⁶、銅の場合にも重要であることを本研究で初めて示した。電子相関を考慮した MP2 法および B3LYP 密度汎関数法を用いて反応経路を検討した。MP2 法で最適化した構造と B3LYP 法での構造は本質的に変わらないことが明らかになった。エネルギーの議論では、CCSD(T) の結果と比較して、とくに π 錯体形成エネルギーについて MP2 法よりも B3LYP 法の方が優れているという結論を得た (2-2 節参照) ので、本節では B3LYP 法の結果に統一して議論を行う。

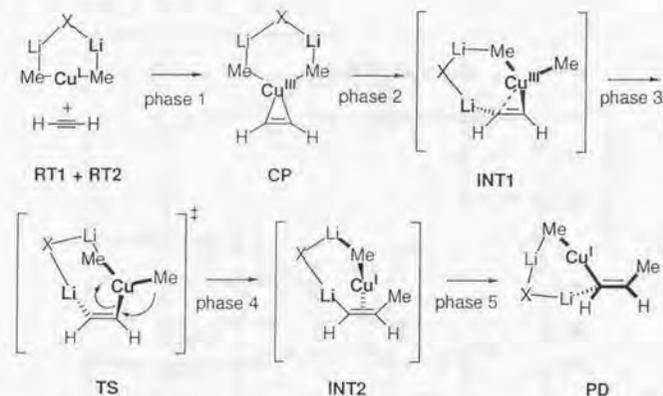


図 2-1-10 有機銅アール試薬のアセチレンへの付加反応における "trap-and-bite" 機構。

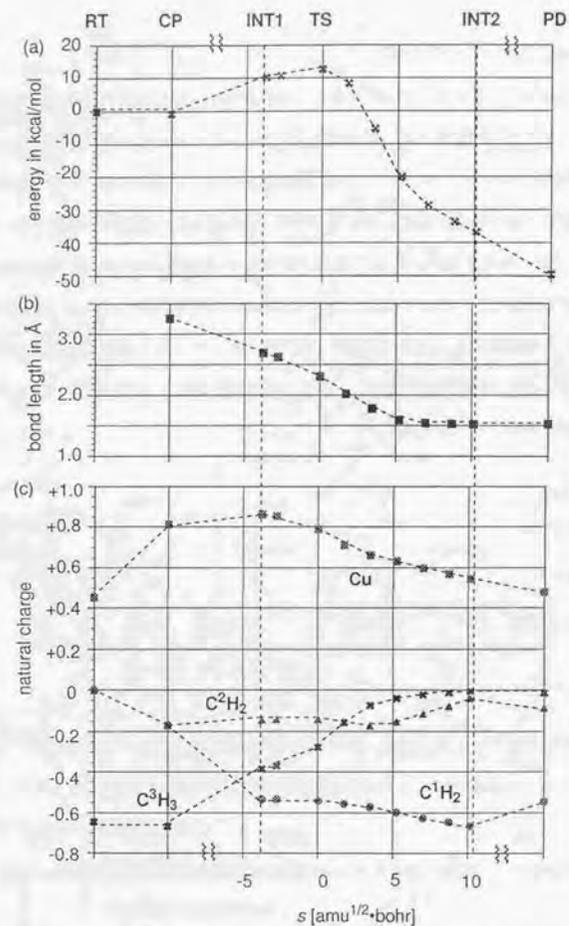


図 2-1-11. $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応における, (a) 原系を基準としたエネルギー [kcal/mol], (b) 生成する $\text{C}^2\text{-C}^3$ 結合距離, (c) natural charge の変化.

図 2-1-11 に, 原系, 錯体, 遷移状態のまわりの固有反応経路上の代表的な, 原系を基準とした相対エネルギー, 生成する炭素-炭素結合距離, 及び電荷の変化

(B3LYP/321A//B3LYP/321A) を示した. 本研究で明らかになったアセチレンへの付加反応経路

(trap-and-bite mechanism) の概略を図 2-1-10 に示す. 全体の反応過程は環構造を有したリチウム銅アート錯体 (RTI) から生成物 (PD) への変化である. この過程は銅によって駆動されるカルボリチオ化反応 (有機リチウムの付加反応) としても解釈できる. 最初の段階 (phase 1) で会合体 RTI の銅はアセチレンを捕捉 (trap) して π 錯体 (CP) を形成する. π 錯体 CP で銅のアセチレンへの電子供与と攻撃中の求核的メチル基の電子密度の低下がリチウムの求核炭素からの解離とアセチレン炭素への配位を促進し, INT1 (平衡構造ではない) のような構造を経由する. その後遷移状態 TS に至る. TS の段階で, $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-H}^2$ のなす平面に対し銅がリチウムによって追い出される (後に述べる. 図 2-1-12A, B). 還元的脱離が起こった後, 1 個の銅が配位したビニルリチウム INT2 (平衡構造ではない) を生成し, リチウム-銅間ですぐにビニル炭素との結合交代が起こり, より安定なビニル銅アート錯体 PD が生成する.

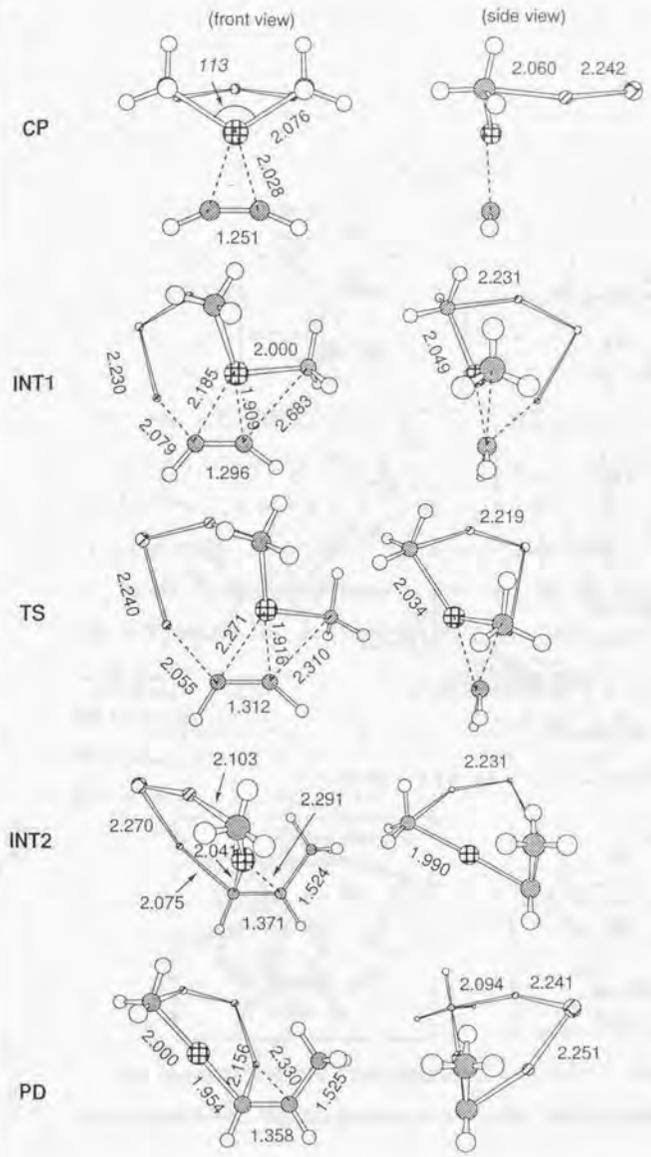


図2-1-13 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の定常点とIRC上の点の構造(B3LYP/321A).
 INT1はIRC解析による $s = -3.724 \text{ amu}^{1/2}\cdot\text{bohr}$ の点,
 INT2は $s = +10.13 \text{ amu}^{1/2}\cdot\text{bohr}$ の点.

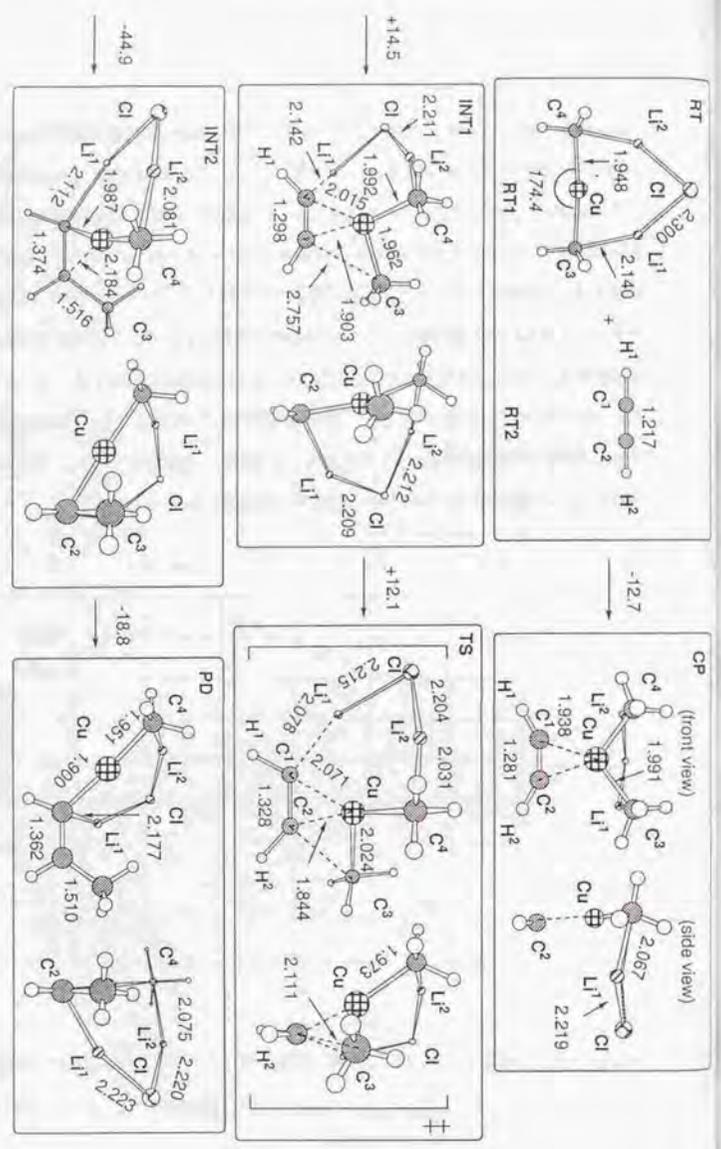


図2-1-12A. $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応における錯体. TSをはじめ代表的な構造(MP2/631WH). 結合長の単位はÅで、イタリックで示した角度の単位はdegree. 矢印の上はエネルギー変化で MP2/631WH/MF2/631WH レベルの値[kcal/mol]. INT1はCPからTSに至るIRC上の点で $s = -6.41 \text{ amu}\cdot\text{bohr}^{1/2}$. INT2はTSからPDに至る $s = +7.18 \text{ amu}\cdot\text{bohr}^{1/2}$ の点. TSでの虚の振動数は 391.7 cm^{-1} . RT1およびRT2の空電子エネルギーはそれぞれ -2193.38313 , $-77.06679 \text{ hartree}$.

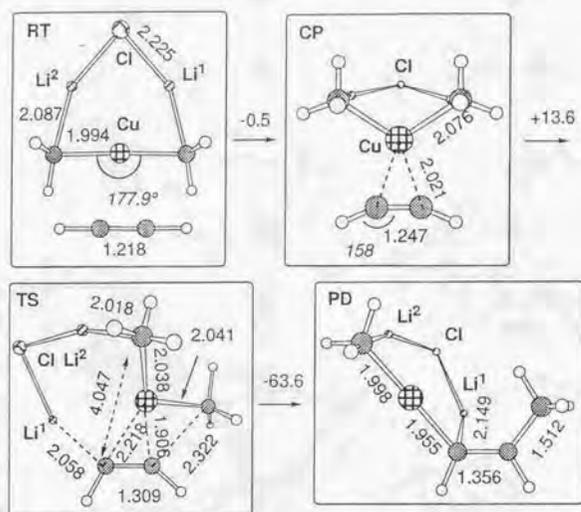


図 2-1-12B $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応における B3LYP/631A レベルの定常点。原系の $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ (RT1) およびアセチレン (RT2) の全電子エネルギーはそれぞれ 2195.576835, -77.325645 hartree。TS での虚の振動数は $191.38i \text{ cm}^{-1}$ 。

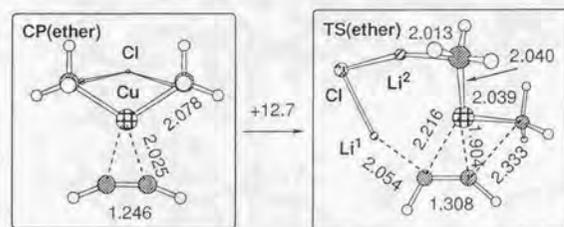


図 2-1-12C $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応における B3LYP(SCRF=dipole, $\epsilon_0 = 4.34$)/631A レベルの錯体と遷移状態。錯体 (CP(ether)) のエネルギーは -2272.902386 hartree。

$\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応に関する主な反応経路上の定常点に関する構造 (B3LYP/631A, MP2/631WH) を図 2-1-12, B3LYP/321A レベルでの IRC 解析による INT1, INT2 を図 2-1-13 (MP2/631WH レベルの構造は図 2-1-12A), エネルギー変化を図 2-1-11 に示

す。構造に関する議論は特に注意のないかぎり B3LYP/631A レベル, INT1, INT2 は B3LYP/321A レベルで述べる。MP2 法の構造は実際 B3LYP/631A レベルの構造と本質的に変化がない。結合長は、部分的に生成、解離する結合部分 ($\leq 10\%$) を除いては 2% 以内のよい一致を示す。

エーテル中での溶媒の極性効果を見積もるために、Onsager 理論に基づいて SCRF 法を用いた検討を行ったところ、構造はほとんど変わらず、エネルギーも 12.7 kcal/mol と真空中の場合と変わらなかった。

RT1 と RT2 との相互作用により $\text{C}^3\text{-Cu-C}^4$ が曲がり π 錯体 CP (C_s 対称)⁵⁷ を形成する。 $\text{C}^3\text{-Cu}$, $\text{C}^4\text{-Cu}$ 結合長は 2.076 Å で原系での 2.058 Å よりも 0.9% 長い。さらに $\text{C}^1\text{-Cu}$, $\text{C}^2\text{-Cu}$ の長さ 1.997 Å は $\text{C}^3\text{-Cu}$, $\text{C}^4\text{-Cu}$ 結合長よりも多少短くなっている。この傾向は MP2 レベルでも同様であり、単なる π 錯体というよりはむしろ、キュブリオシクロプロペン構造をなしている。 $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-Cu-C}^4$ の二面角は 175° であり、平面 4 配位に近い構造である。RT1 から CP に変化するに従って、Cu の s 軌道と d 軌道の population が変化 (RT1 では 4s(0.75), 3d(9.76), CP では 4s(0.51), 3d(9.63), B3LYP/631A) する。これは銅からアセチレンへの電子移動を意味している。このような典型的な電子の供与および逆供与の図 (Dewar-Chatt-Duncanson スキーム⁵⁸, B3LYP/631A//MP2/631WH) は、局在化 Kohn-Sham 軌道解析 (図 2-1-14, 電子供与は LMO1, 逆供与は LMO2) によって明らかにすることができた。

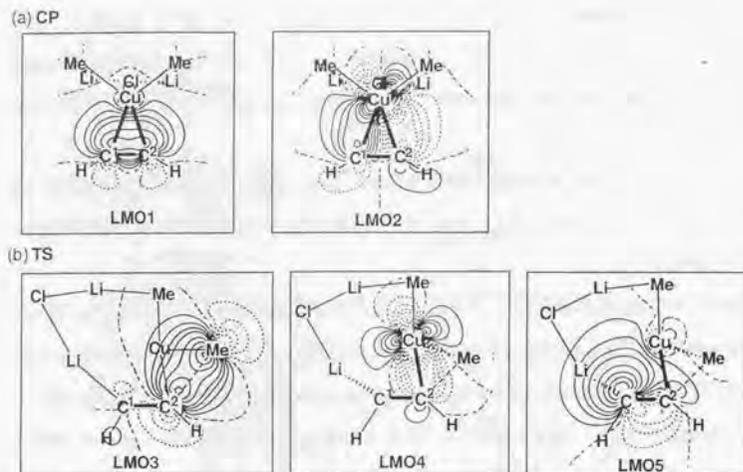


図 2-1-14 (a) CP, TS での局在化 Kohn-Sham 軌道の等高線図

(B3LYP/631A//MP2/631WH). LMO1, LMO2 は C^1-C^2-Cu 平面上, での LMO2, LMO3 は C^1-C^2-Me 平面上, LMO4, LMO5 は C^1-C^2-Cu 平面上である. 等高線の単位は $e \cdot a.u.^{-3}$ で -0.30 から $+0.30$ の範囲で, 間隔は 0.05 . 正の値は実線, 負の値は波線, 節面は長いダッシュ.

反応経路をより詳細に調べるために固有反応座標(IRC)解析を B3LYP/321A レベルで行い, 遷移状態の近くでの会合体構造の変化を明らかにできた(図 2-1-11). TS から CP へ IRC 解析を用いてエネルギーを低下することにより, INT1 構造($s = -3.724 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$, 図 2-1-13, 安定構造ではない)を導いた. この INT1 を初期構造として構造最適化することにより Li^1 が C^3 に近付いた π 錯体 CP を得た.

INT1(B3LYP/321A, 図 2-1-13)では, C^3-Li 結合は解離 (4.322 \AA) し, Li^1 は電子豊富な C^1 に π 配位している. $Li^1-C^1-C^2-H^2$ の 2 面角は -132° である. TS では, 4 配位になった C^3 は C^2 と炭素-炭素結合生成を起こす. 反応座標が $0 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$ (TS) に近づく段階では, C^1H^1 の電荷は増え C^3H_3 の電荷は減少していく (図 2-1-11).

TS では, いくつかの重要な現象が次々と起こっている. 第一の現象は, 炭素-炭素結合の生成過程で銅の配位状態の平面性を保つこと(図 2-1-14, LMO3)である. 図 2-1-14 での局在化軌道

解析の結果をみると, 明らかに生成する炭素-炭素結合間に相互作用がある. $Cu-C^2$

(B3LYP/631A レベルで 1.906 \AA , MP2/631WH レベルで 1.844 \AA) 結合距離は比較的短い, これは C^2 と銅の $3d$ 軌道との相互作用によると考えられる(LMO4). また, LMO5 では, 電子豊富な C^1 の sp^2 軌道が Cu^1 と同様に Li^1 にも相互作用している. 最近の理論計算からの考察⁵⁹を踏まえ, C^1 が $Cu(III)$ を安定化する供与配位子として働いていると考えることもできる. CP での LMO1 と LMO2 で示された供与-逆供与相互作用は, 還元的脱離の TS では LMO4, LMO5 で示された相互作用に変化する.

CP から TS での活性化エネルギーは MP2/631WH//MP2/631WH レベでは 26.6 kcal/mol と高く, B3LYP/631A//B3LYP/631A レベルでは 13.6 kcal/mol と低い. 溶媒の極性効果を Onsager モデルに基づいて考慮した場合 12.7 kcal/mol とほとんど変わらなかったことは前に述べた. MP4SDQ/631WH, CCSD/321A, MP4SDQ/321A から MP4SDQ/631WH レベルの活性化エネルギーを見積もると 19.1 kcal/mol になるだろう. 溶媒和の効果が小さいことは, $(Me_2CuLi)_2$ のアクロレインへの共付加の場合で (3-1 節) わかった. TS での $Li-Cl-Li$ の架橋部分の役割は明らかである. $Li^1-Cl-Li^1$ を取り去りエネルギー計算を行うと活性化エネルギーは 33.4 kcal/mol (MP2/631WH//MP2/631WH) に上昇する. この値は, Me_2Cu のアセチレンへの付加反応の活性化エネルギー(MP2/631WH//B3LYP/631A)レベルの値とよく合う. すなわち, Li^1 による負電荷の安定化が活性化エネルギーを下げることにほかならない.

TS では, Li^1 が C^1-C^2-H からなる平面上にあった銅を追い出す役割を果たしているのも特徴的である. アセチレン炭素と金属との相互作用の状態を変える. この変化は INT2 まで(図 2-1-13)続く. INT2 までは Li^1 が sp^2 炭素(C^1)と σ 結合し, 銅はこれらの平面と垂直に配位するように変位する. これは銅が π 配位したプロベニルリチウムの生成過程と解釈することができる. この過程で銅の電荷が増えており (TS では少なく, INT2 では多い), $Cu(III)$ から $Cu(I)$ へ酸化状態が変化していると解釈することができる.

プロベニルリチウム構造 INT2 ($s = 10.13 \text{ amu}^{1/2} \cdot \text{bohr}$) は安定構造ではない. INT2 を初期構造として構造最適化を行うと生成物 PD に至る. INT2 から PD への構造変化は $MeCu(I)$ の π 配位したプロベニルリチウムからリチウムで π 配位したプロベニル銅へのトランスメタル化が起こる. INT2 (B3LYP/321A) ではすでに C-C 結合が生成しており (1.524 \AA), INT2 から PD へのエネルギーの安定化は C-Li 結合から強い C-Cu 結合の生成による安定化による. 注目すべきこ

とは、 $\text{Li}^1\text{-Cl-Li}^2$ の架橋部分の構造が相対的に変わらないことであり、 $\text{Li}^1\text{-Cl-Li}^2\text{-C}^4\text{H}_3$ の電荷の変化も小さい(± 0.04)。

プロベニル銅アト錯体PDの構造はHFレベルの構造と変わらない。C-Cuの結合長は関連化合物での実験値と変わらない($\pm 3\text{-}7\%$)。PDの特徴はC-Cuの σ 結合性が強くC-Liは π 配位であることである。これは、 $[\text{Li}(\text{OEt}_2)\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ の結晶構造^{8b}でも見られる。

2-1-3-6 (Me_2CuLi)₂の付加反応

Me_2CuLi 2量体の反応での3種類の重要な安定構造及び遷移構造(RT1-d, CP-d, TS-d, 図2-1-15)について検討を行った(B3LYP/631A//B3LYP/631A)。いずれも本質的に $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の付加反応の場合と変わらなかった。例えば、RT1-d, CP-d, TS-dでの $\text{Li}^1\text{-Cl}^1\text{-C}^2\text{-Cu}^1\text{-C}^3\text{-C}^4$ の部分における結合長(B3LYP/631A)は、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の付加反応の場合に比べて0.3.8%の違しか現れなかった。 $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の付加反応の活性化エネルギーは16.1 kcal/molで、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の付加反応の活性化エネルギー13.6 kcal/molに比べて高い。活性化エネルギーが低下した理由として、電気陰性のCl原子と結合した Li^1 の安定化が高いことが挙げられる。 $\text{Cl}^1\text{-Li}^1$ の結合距離は $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の付加反応で2.058 Åなのに対して $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の付加反応で2.087 Åと多少長い。

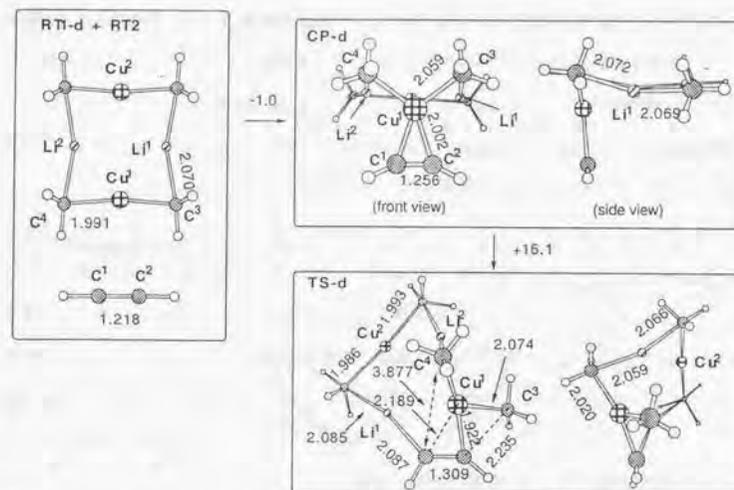
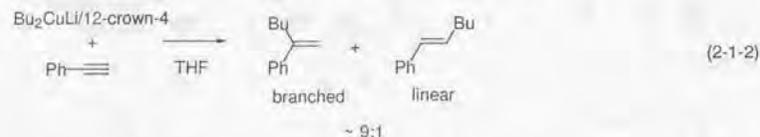


図2-1-15 (Me_2CuLi)₂のアセチレンへの付加反応における原系、錯体、遷移状態。結合距離と角度はB3LYP/631A レベルでそれぞれ単位はÅおよび degree。矢印の上はエネルギー変化で単位は kcal/mol。(Me_2CuLi)₂ (RT1-d)の全電子エネルギーは-3455.476722 hartree。TS-dでの虚の振動数の値は272.8i cm^{-1} 。

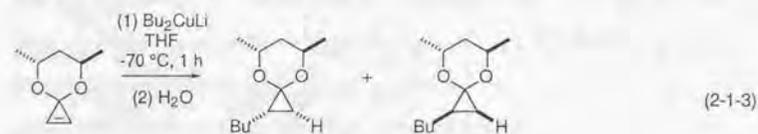
2-1-3-7 リチウムイオンの役割に関する実験

α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応及び酸クロリドへの置換反応で、クラウンエーテルを過剰量加えた条件下では反応が進行しないことが知られている⁴。一方有機銅(I)リチウムにクラウンエーテルを加えると、リチウムイオンが捕捉されてfreeのアニオンが生成し $[\text{R}_2\text{Cu}][\text{Li}(12\text{-crown-4})]^+$ の結晶が得られ、構造も知られている⁴⁶。アセチレンへの付加反応でもリチウムイオンの効果が重要であるかどうか調べるために、クラウンエーテルを過剰量加えてフェニルアセチレンへの付加反応の実験を行った。クラウンエーテルを過剰量加えた結果、有機銅の付加反応の速度が著しく低下することが明らかになった。すなわち、フェニルアセチレンに対して1当量の $\text{Bu}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiI}$ を加え、 -40°C で反応させると、4時間後付加体が91.9 (branchedおよびlinear)の比で生成することがわかった。同じ反応を10当量の12-crown-4を加

えて反応すると反応速度は低下し、同じ条件では12%の収率で生成する。18時間後に-20°Cから0°Cに昇温すると53%の収率で付加体(85:15の比)が得られた。



シクロプロペンへの付加反応でもクラウンエーテルあるいはHMPAによる減速効果があることが伊坂によって確かめられた⁶⁰。



additive (equiv)	combined yield	ratio
none	85%	71:29
18-crown-6 (10)	5%	18:82
HMPA (10)	16%	28:72

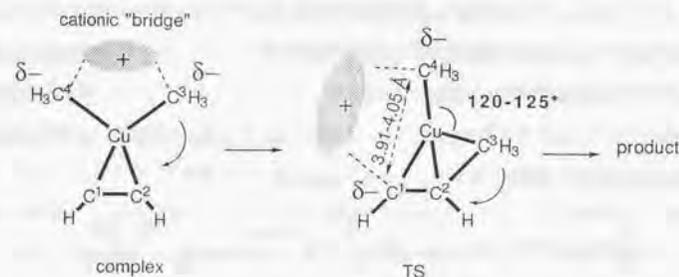
2-1-4 考察

上で得られた結果は有機銅(I)アート錯体の会合体のアセチレンへの付加反応経路に関する初めての理論計算である。図2-1-10でのCP, TS, PDはIRCの反応経路解析および構造最適化によって、すべて反応経路上にのっていることを明らかにした。我々は最初に会合体でない有機銅化合物および会合体とを比較し、つぎに会合体の中でも $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ と $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の反応を比較、検討した。アセチレンおよびシクロプロペンへアルキル基を転位する試薬として、量論的有機銅化合物(RCu)は反応性が低い一方、有機銅アート錯体(R_2CuM)は効果的に反応する。対カチオンである M^+ を溶媒和によって取り除くと、残った R_2Cu^- は反応性を失う。図2-1-5, 2-1-7, 2-1-9で示したように、種々の有機銅化合物の付加反応の活性化エネルギーの計算値(B3LYP/631A//B3LYP/631A)は化合物の性質に依存する。5種類の有機銅アート錯体の中で、 MeCu と最小の会合体である Me_2CuLi の反応のエネルギー変化が異常であり、他の錯体の反応

では似たような傾向を示す。 MeCu と Me_2CuLi のエネルギーに関する異常性の理由に関しては上で議論した。

MeCu のアセチレンへの付加反応の活性化エネルギー(43.6 kcal/mol, B3LYP/631A//B3LYP/631A)は非常に高い。金属中心はLewis酸として働き、C-Cu結合の解離エネルギー(55 kcal/mol)⁶¹が高い活性化エネルギーに反映する。 Me_2Cu^- のアセチレンへの付加反応では、アセチレン π 電子の銅への電子供与のほかに、銅からの逆供与の過程が、銅からの電子移動を引き起こす。活性化エネルギーは MeCu の付加の43 kcal/molから約23 kcal/molも低下し20.3 kcal/molになった。 Me_2Cu^- がリチウム銅アート錯体の一部となっているとき、活性化エネルギーは13.6-16.1 kcal/molにさらに低下する。CCSD(T)/631WHレベルでは19.1 kcal/molではないかと見積もられた。この値は0°C以下での反応としては妥当である。

(a) Geometries of the "core" portion for Me_2Cu^- , $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$, $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$



(b) Geometry of the "core" portion for Me_2CuLi

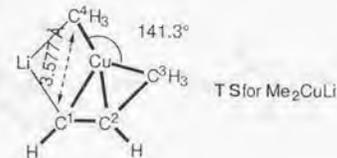


図2-1-16

注目すべきことは、 Me_2Cu^- の反応の錯体と遷移状態構造が、リチウム有機銅アート錯体の会合体 (Me_2CuLi 単量体を除く) の場合とは基本的に変わらなかったことである。この類似性は、銅原子の周囲の原子の配置が銅の配位状態に依存し有機銅会合体の他の部分にはほとんど依存しないという仮定が合理的であることを示す。こうして正に帯電した架橋部分 ($\text{Li}^1\text{-X-Li}^2$, $\text{X} = \text{Me-Cu-Me}$ or Cl) は C^1 と C^4 原子の間の $3.9\text{--}4.05 \text{ \AA}$ を満たすのに十分近づっており、2つの電子豊富な部位 (C^1 と C^4) を安定化する役割を果たす (図 2-1-16)。一方、最小単位の会合体である Me_2CuLi では、架橋部分がなくリチウム陽イオンしか含まないので、“core 構造”の変化で単に安定化のみである (図 2-1-16b)。

架橋部分の電子的特性は電荷の安定化に寄与する。その塩素原子を含む Li-Cl-Li bridge は、分極の度合いが大きいことで Li-Me-Cu-Me-Li よりはいい安定化因子になる。そこで $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ の方が $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ よりは付加の活性化エネルギーが低くなる。

対カチオン (M^+) の効果を要約すると図 2-1-17 のように示すことができる。銅の電子がアセチレンに供与した後 ($d\text{-}\pi^*$ 相互作用) に、対カチオンが電子豊富な部分の安定化に関与し I を得る。この化学種は不安定 (実際、本研究で示したように遷移状態である) であり、還元的脱離が起きた後にビニル金属種と MeCu が生成する。分子内トランスメタル化によってビニル銅化学種が得られる。クラウンエーテルで溶媒和した R_2CuLi の反応性が低いことから、 M^+ が有機銅アート錯体の会合体の一部を担っていることを強く示唆する。

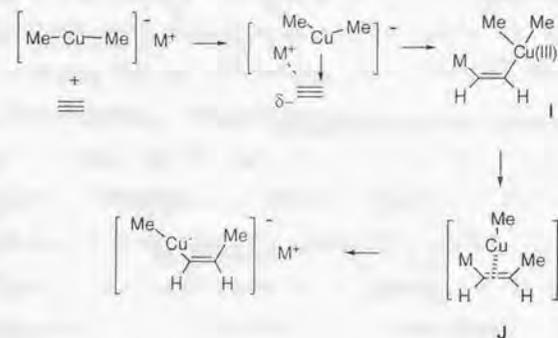


図 2-1-17

有機銅会合体のアセチレンへの付加反応では、銅とリチウムが同時に相互作用することで、反応が活性化することを示した。これは、 Me_2CuLi , $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$, $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の付加反応の活性化エネルギーが MeCu や Me_2Cu^- の付加反応に比べて低いことで明らかであり、 Me_2CuLi の付加反応の 2種類の遷移状態のうち (図 2-1-8), 銅がアセチレンに電子供与しながらリチウムが関与する遷移状態 TS2 の方がリチウムとアセチレンとの相互作用が小さい TS1 に比べて活性化エネルギーが 13.5 kcal/mol 低いことから見てわかる。このような有機金属会合体での多核金属の協同効果が理論的に明示されたのははじめてであり、このような協同効果は鈴木、諸岡らの bimetallic activation⁶² や柴崎らの異核金属錯体を用いた触媒反応などの実験研究でも提唱されている⁶³。尾島らの多元素金属錯体を触媒として用いたオレフィンのカルボニル化反応でも異種の金属による協同効果が指摘されている⁶⁴。尿素分解酵素 (2つの Ni を含む) の触媒反応にも見られる⁶⁵。

上で示したデータから統一的な反応機構を与え、図 2-1-3 で述べた酢酸プロパルギルエステル³¹ とプロパルギルメチルエーテル²⁹ の反応性の差に関する疑問点を解くことができる (図 2-1-18)。理論計算によって得られた反応経路に従うと、最初の段階で有機銅アート錯体から基質へ可逆的に電子供与 (K) する。アセトキシ基 ($-\text{OAc}$) のようなよい脱離基を含む基質では、アセチレン末端への電子移動で脱離基が除かれた後アレニル銅 (III) 種 I を生成し、還元的脱離によりアレンを生成する。脱離基がメトキシ基 ($-\text{OMe}$) のような脱離能の低い官能基を含む基質 (M) との反応では、カルボキューブレーションが起き (N を含む)、安定なビニル銅アート錯体 (O) を生成する。それから 1,2-脱離を起こす。明らかに最初の反応経路が $\text{S}_{\text{N}}2'$ 機構と関係する。

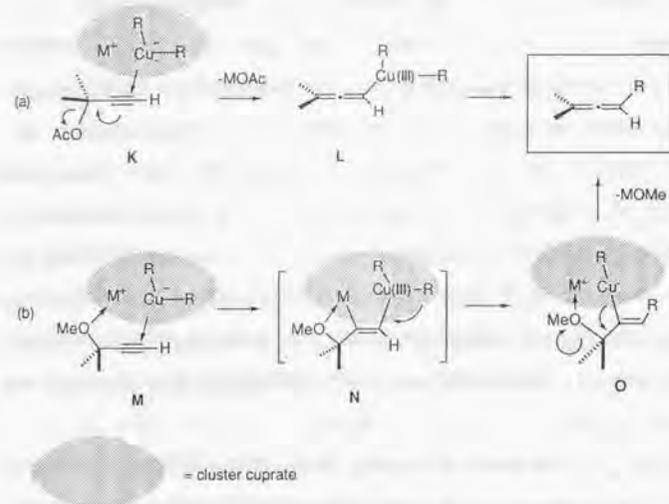


図 2-1-18 酢酸プロパルギルあるいはプロパルギルエーテルへの有機銅試薬の付加反応の統一的反応機構

本章と次章（第 3 章）で明らかにしたのは、有機銅アート錯体の付加反応における炭素-炭素結合生成に直接あずかっている遷移状態構造が、会合状態によってそれほど大きな影響を受けないことである。Me₂CuLi•LiCl および (Me₂CuLi)₂ の会合体の双方とも、アセチレンへの電子移動が起こって、Cu(I) は電子を失い Cu(III) 中間体を生成し、すばやい還元的脱離を起こす。

図 2-1-14 の LMO4, LMO5 の図に示したように、電子移動で生じるアセチレン上の負電荷は銅の 3d 軌道電子から移ったもので、リチウム原子(Li¹)によって安定化される。本研究で得た知見は、金属元素の中で銅は、2 電子酸化ができることと安定なアート錯体を形成できる特異的な金属であることである。Li¹••Li² の架橋部分の構造は原系の会合体の構造を安定化するだけでなく、炭素-炭素結合生成の際の電子の流れを助ける。それゆえ R₂CuM および R₂CuM•LiX での M⁺ と LiX は反応の活性な部分の役割を果たす。

以上まとめると、本章では、有機銅(I)酸リチウムの会合体構造が、アセチレンへのカルボメタル化反応で重要であることを明らかにした。また会合体を形成しない単純な組成の有機銅試

薬(RCu and R₂Cu⁻)では反応が起こらないことを示した。Gilman 試薬のエーテル溶液中で、Me₂CuLi の 2 量体が主に存在することを考えると、以前からいわれてきたように、この 2 量体がよい反応活性種になることを理論的に示した。一方、Me₂CuLi•LiCl および (Me₂CuLi)₂ の類似性から、LiX と複合した会合種 (Me₂CuLi•LiX) も、それらが適切な架橋構造をもち溶液中平衡で存在するならば活性種に成りえることがわかった。最小単位の Me₂CuLi 単量体は、溶液中が低濃度であることから活性種になりにくい可能性がある。Cu(I)/Cu(III) の酸化過程の重要性と M⁺ の役割の重要性は、第 3 章の共役付加反応でも述べた。とくに、後者の M⁺ による負電荷の安定化による push-pull 機構は第 4 章の有機ハロゲン化物の置換反応についても明らかにした。溶媒の極性効果の影響も小さいことが明らかになった。

References and Notes

- Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry 2nd ed.*, University Sciencebooks, Mill Valley, CA: 1987, Chapter 14.
- (a) Reviews: Posner, G. H. *Organic Reactions* 1972, 19, 1-113. Normant, J. F. *Synthesis* 1972, 63-80. Lipshutz, B. H. Sengupta, S. *Organic Reactions* 1992, 41, 135-631. *Organocopper Reagents* R. J. K. Taylor, Ed. (Oxford Univ. Press, UK, 1994). van Koten, G.; Noltes, J. G. *Comprehensive Organometallic Chemistry*: Wilkinson, G.; Stone, F. G. A. Ed. Pergamon, Oxford, 1982; Vol. 2, p.709-763. van Koten, G. James, S. L.; Jastrzebski, J. T. B. H. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. Eds.: Pergamon, Oxford, 1995; Vol. 3; p.57-133. Lipshutz, B. H. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. Eds.: Pergamon, Oxford, 1995; Vol. 12; p.59-130.
- House, H. O.; Respass, W. L.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* 1966, 31, 3128-3141. Cf. Gilman, H.; Jones, R. G.; Woods, L. A. *J. Org. Chem.* 1952, 17, 1630-1634.
- Ouannes, C.; Dressaire, G.; Langlois, Y. *Tetrahedron Lett.* 1977, 10, 815-818.
- Yamamoto, Y. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 947-959. Lipshutz, B. H.; Ellsworth, E. L.; Siahhaan, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1351-1358.
- (a) Chuit, C.; Foulon, J. P.; Normant, J. F. *Tetrahedron* 1980, 36, 2305-2310. (b) Nakamura, E.; Kuwajima, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 3368-3370. Horiguchi, Y.; Matsuzawa, S.; Nakamura, E.; Kuwajima, I. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4025-4028. Nakamura, E.; Matsuzawa, S.; Horiguchi, Y.; Kuwajima, I. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4029-4032. (c) Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 6015-6018 and 6019-6022. (d) Alexakis, A.; Berlan, J.; Besace, Y. *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 1047-1050. (e) Johnson, C. R.; Marren, T. J. *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 27-30. (f) Nakamura, E. in *Organocopper Reagents*, Taylor, R. J. K., Ed. Oxford University Press, UK, 1994, Chapter 6, p.129-142. (g) Me₃SiI による反応の加速効果, See: Eriksson, M.; Johansson, A.; Nilsson, M.; Olsson, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 10904-10905.
- (a) van Koten, G.; Noltes, J. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 940-941. (b) Pearson, R. G.; Gregory, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 4098-4104.
- (a) van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Muller, F.; Stam, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 697-698. (b) Lorenzen, N. P.; Weiss, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1990, 29,

- 300-302. (c) Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* 1990, 9, 1720-1722. (d) Olmstead, M. M.; Power, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8008-8014.
- 9 Bertz, S. H.; Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. J.; Snyder, J. P. *Organometallics* 1995, 14, 1213-1220.
- 10 (a) Ashby, E. C.; Watkins, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 5312-5317. (b) van Koten, G.; Noltes, J. G. *J. Organomet. Chem.* 1979, 174, 367-387. (c) Lipshutz, B. H.; Kozlowski, J. A.; Breneman, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3197-3204.
- 11 Janssen, M. D.; Corsten, M. A.; Spek, A. L.; Grove, D. M.; van Koten, G. *Organometallics* 1996, 15, 2810.
- 12 Johnson, C. R.; Dutra, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 7783-7787.
- 13 Spanenberg, W. J.; Snell, B. E.; Su, M.-C. *Microchem. J.* 1993, 47, 79-89.
- 14 (a) Hallnemo, G.; Olsson, T.; Ullenius, C. *J. Organomet. Chem.* 1984, 265, C22-24. (b) Ullenius, C.; Christenson, B. *Pure Appl. Chem.* 1988, 57-64.
- 15 (a) Bertz, S. H.; Smith, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8276-8277. (b) Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2902-2913.
- 16 Krauss, S. R.; Smith, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 141-148.
- 17 (a) Krause, N.; Wagner, R.; Gerold, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 381-382. (b) Nilsson, K.; Ullenius, C.; Krause, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 4194-4195.
- 18 Willert-Porada, M. A.; Burton, D. J.; Baenziger, N. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 1633-1634. Neumann, D.; Roy, T.; Tebbe, K.-F.; Crump, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1482-1483. Eujen, R.; Hoge, B.; Brauer, D. *J. Organomet. Chem.* 1996, 519, 7-20.
- 19 Kaupp, M.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 986.
- 20 電荷が+1よりも小さいという電子密度の計算に基づき, Cu(III)の酸化状態を使用することの妥当性に疑問符がもたれた (Snyder, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 80-81). (cf. ref.20 and Snyder, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 986-987). Snyderの提案は還元的脱離のような基本的用語を利用することに問題が生じてしまう。そこで酸化数を使うことにする。
- 21 Gerold, A.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Kronenburg, C. M. P.; Krause, N.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 755-757.
- 22 (a) House, H. O.; Chu, C.-Y.; Wilkins, J. M.; Umen, M. J. *J. Org. Chem.* 1975, 10, 1460-1469. (b) Westmijze, H.; Kleijn, H.; Vermeer, P.; *Tetrahedron Lett.* 1977, 23, 2023-2026. (c) Bertz, S. H.; Fairchild, E. H. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Paquette, L. A. Ed.; John & Wiley, Chichester, 1995. Vol. 2, p.1312-1315.
- 23 Bertz, S. H.; Dabbagh, G. J. *J. Org. Chem.* 1984, 49, 1119-1122. Bertz, S. H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 4031-4032. Bertz, S. H.; Fairchild, E. H. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Paquette, L. A. Ed.; John & Wiley, Chichester, 1995. Vol. 2, p.1346-1349.
- 24 Bertz, S. H.; Fairchild, E. H. *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Paquette, L. A. Ed.; John & Wiley, Chichester, 1995. Vol. 2, p.1324-1326. See also: (a) Stoichiometric reagents: Bertz, S. H.; Gibson, C. P.; Dabbagh, G. *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 4251-4254. Lipshutz, B. H.; Stevens, K. L.; James, B.; Pavlovich, J. G.; Snyder, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 6796-6797. (b) Catalytic reagents: Tamura, M.; Kochi, J. *Synthesis*, 1971, 303-305. Giner, J. A.; Margot, C.; Djerassi, C. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 2117-2125. Schlosser, M.; Bossert, H. *Tetrahedron* 1991, 47, 6287-6292.
- 25 Review: Normant, J. F. Alexakis, A. *Synthesis* 1981, 841-870.
- 26 反応は2つのアセチレンと銅アート錯体と反応し2段階でジプロペニル銅を得る(式3-2-1)が、最初の段階のみを仮定した。後述するように、2段階目も似たような反応過程を極ると考えられる。
- 27 Alexakis, A.; Normant, J.; Villieras, J. *Tetrahedron Lett.* 1976, 38, 3461-3462.

- 28 Cf. Negishi, E.; Takahashi, T. *Synthesis* 1988, 1-19.
- 29 Alexakis, A.; Marek, I.; Mangeney, P.; Normant, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8042-8047.
- 30 Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 3063-3066.
- 31 (a) Luche, J. L.; Barreiro, E.; Dollat, J. M.; Crabbé, P. *Tetrahedron Lett.* 1975, 4615-4618. Dollat, J.-M.; Luche, J.-L.; Crabbé, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 761-762. (b) Vermeer, P.; Meijer, J.; Brandsma, L. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 1975, 94, 112-114.
- 32 GAUSSIAN 94, Revision B.2, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; GomperTS, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN, Inc.; Pittsburgh, PA, 1995.
- 33 Wachtters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 1033-1036.
- 34 Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 4377-4384.
- 35 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; John Wiley; New York, 1986. References cited therein.
- 36 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5652.
- 37 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- 38 Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 2571-2577.
- 39 Scuseria, G. E.; Scheiner, A. C.; Lee, T. J.; Rice, J. E.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 2881-2890. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K.; *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 5968-5975.
- 40 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* 1988, 88, 899-926. NBO Version 3.1 in Gaussian 94 package implemented by Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F.
- 41 Boys, S. F. *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*; (Ed.: P. O. Lowdin) Academic Press; New York, USA, 1968, p.253-262. Haddon, R. C.; Williams, G. R. *J. Chem. Phys. Lett.* 1976, 42, 453-455.
- 42 S. M. thanks Prof. N. Koga and Dr. C. Mugaruma for their assistance on the generation of the contour maps.
- 43 溶液相反応における統計的取り扱いや非平衡性もしばしば指摘されるが本研究では取り扱わない。See: Jorgensen, W. L. *Adv. Chem. Phys.* 1984, 469-486. Gao, J. *Acc. Chem. Res.* 1996, 29, 298-305. 長岡正隆, 山邊時雄, 化学, 1994, 49, 564-569.
- 44 Onsager, L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1486-1493. Tapia, O.; Goscinski, O. *Mol. Phys.* 1975, 29, 1653-1661. Wong, M. W.; Wiberg, K. B.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 8991-8998. Wong, M. W.; Wiberg, K. B.; Frisch, M. J. *J. Comput. Chem.* 1995, 16, 385-394.
- 45 誘電率 ϵ の連続媒体の中に半径 a_0 の球(双極子モーメント $\vec{\mu}$)が存在すると考える。このとき、球が電氣的に中性ならば全電子エネルギーは次の式で与えられる。

$$E = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot \vec{R}$$

ただし、 \vec{R} は反応電場(reaction electric field)と名付けられたベクトル量で、

$$R = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)a_0} \mu$$

と表される。Gaussian 94上では、 a_0 はMonte Carlo法で見積もっている。

- 46 Hope, H.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Sandell, J.; Xu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4337-4338.
- 47 Böhme, M.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *Organometallics* **1994**, *13*, 4237-4245.
- 48 Lambert, C.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1129-1140.
- 49 Pearsall, M.-A.; West, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7228-7229.
- 50 (a) Snyder, J. P.; Tipsword, G. E.; Splanger, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1507-1510. (b) Snyder, J. P.; Splangler, D. P.; Behling, J. R.; Rossiter, B. E.; *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2665-2667. Stenmler, T. L.; Barnhart, T. M.; Penner-Hahn, J. E.; Tucker, C. E.; Knochel, P.; Böhme, M.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12489-12497. Huang, H.; Alvarez, K.; Cui, Q.; Barnhart, T. M.; Snyder, J. P.; Penner-Hahn, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8808-8816, and **1996**, *118*, 12252 (correction).
- 51 Hall, S. R.; Raston, C. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 4070-4073. Amstutz, R.; Dunitz, J. D.; Laube, T.; Schweizer, W. B.; Seebach, D. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 434-443. Raston, C. L.; Whitaker, C. R.; White, A. H. *Aust. J. Chem.*, **1989**, *42*, 201-207.
- 52 Nakamura, E.; Miyachi, Y.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6686-6692. Nakamura, E.; Nakamura, M.; Miyachi, Y.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 99-106.
- 53 (a) Thompson, J. S.; Whitney, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5488-5490. (b) Munakata, M.; Kitagawa, S.; Kawada, I.; Maekawa, M.; Shimono, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2225-2230. (c) Brantin, K.; Håkansson, M.; Jagner, S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 229-236.
- 54 Böhme, M.; Wagener, T.; Frenking, G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 31-43.
- 55 Me_2Cu のアセチレンへの付加反応で、偏極sp関数($\alpha = 0.438$)を炭素に対して加えても、構造と活性化エネルギー($<1.2\%$ for geometry and 0.3 kcal/mol for energy)にほとんど変化がなかった(Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. v. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294-301).
- 56 Lüthl, H. P.; Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2156-2161. Siegbahn, P. E. M.; Svensson, M. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 147-154.
- 57 RMP2(FC)レベルでのCPの構造において、RHF波動関数の3重項不安定性がほとんど現れなかった(UHFレベルでの s^2 値が0.052である). RB3LYP/631AレベルでのCP and CP-dの構造に関するRB3LYP波動関数は安定である。See: Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3045-3050.
- 58 Dewar, M. J. S. *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1951**, C71-C77. Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- 59 Dorigo, A. E.; Wanner, J.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 476-478. Snyder, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11025-11026.
- 60 Isaka, K. Ph.D. Dissertation, Tokyo Institute of Technology, 1991, Chapter 3, pp 83-84.
- 61 Armentrout, P. B.; Georgiadis, R. *Polyhedron* **1988**, *7*, 1573-1581.
- 62 (a) Suzuki, H.; Omori, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics* **1988**, *7*, 2579-2581. Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y.; *Organometallics* **1994**, *13*, 1129-1146. (b) Koga, N.; Morokuma, K. *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 181-189.
- 63 Shibasaki, M.; Sasai, H.; Arai, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236-1256. See also, Iida, T.; Yamamoto, N.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4783-4784.
- 64 Ojima, I.; Okabe, M.; Kato, K.; Kwon, H. B.; Horváth, I. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 150-157.

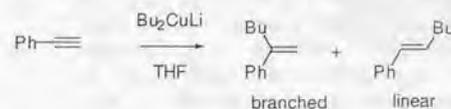
- 65 Steinhagen, H.; Helmchen, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2339-2342. Lippard, S. J. *Science* **1995**, *268*, 996-997. References cited therein.

Experimental Procedures

General: All the reactions dealing with air or moisture sensitive compounds were carried out in a dry reaction vessel under nitrogen. Routine chromatographic purification was achieved with Merck Kieselgel 60 (230-400 mesh) with Et₂O/pentane as eluent. ¹H NMR (400 MHz) and ¹³C NMR spectra (100 MHz) were measured for a CDCl₃ solution on JEOL EX-400 instrument. The ¹H NMR spectra are reported in a parts per million from internal tetramethylsilane, and the ¹³C NMR spectra from chloroform (77.0 ppm). IR spectra were recorded on a JASCO IR-800; absorptions are reported in cm⁻¹. Gas chromatographic (GC) analysis was performed on a Shimadzu 8A or 14A or 14B machine equipped with glass capillary columns coated with HR-1.

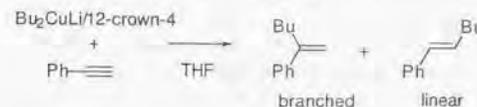
Material: Etherial solvents were distilled from benzophenone ketyl under nitrogen immediately before use, or dried over molecular sieves 4A.

Carbocupration in the absence of 12-crown-4 (a control experiment)



To a suspension of CuI (52.3 mg, 0.275 mmol) in dry ether (4.5 mL) was added a 1.55-M hexane solution of *n*-BuLi (0.355 mL, 0.55 mmol) at -40 °C over 5 min. Resulting black solution was stirred at -25 °C for 30 min and then was cooled to -40 °C again. Phenylacetylene (55.0 μL, 0.51 mmol) was added to the solution of the cuprate at that temperature. The reaction mixture was stirred for 4 h, and then quenched with sat. aq. NH₄Cl. The reaction mixture was diluted with Et₂O and passed through a pad of silica gel. Evaporation of solvent *in vacuo* afforded a pale yellow oil. Silicagel chromatography (silica gel 2.0 g, pentane) afforded a 91:9 mixture of linear and branched carbocupration products as a colorless oil (53.3 mg, 0.28 mmol, 56% yield).

Carbocupration in the presence of 10 equiv of 12-crown-4:



To a suspension of CuI (31.4 mg, 0.165 mmol) in dry ether (2.7 mL) was added a 1.55-M hexane solution of *n*-BuLi (0.215 mL, 0.167 mmol) at -40 °C over 5 min. Resulting black solution was stirred at -25 °C for 30 min and 12-crown-4 (0.53 mL, 3.3 mmol) was added dropwise. The resulting charcoal gray suspension was stirred for additional 30 min and then was cooled to -40 °C again. Phenylacetylene (32.9 μL, 0.3 mmol) was added to the suspension at that temperature, the reaction mixture was stirred for 4 h, and then quenched with sat. NH₄Cl. After workup as mentioned above, silicagel chromatography (silica gel 1.0 g, pentane) afforded a 85:15 mixture of linear and branched carbocupration products as colorless oil (5.9 mg, 0.031 mmol, 12.3% yield). Upon running the reaction further at -20 ~ 0 °C for 18 h, the products were obtained in 53% yield. The rate retardation effect of the crown ether was also observed, when *n*-BuLi was treated first with the crown ether before preparation of the cuprate reagent. Physical data for the carbocupration product: IR (neat, a 91:9 mixture of regio isomers) 2656.3, 2927.4, 2861.8, 1625.7, 1492.6, 1456.0, 1378.9, 1261.2, 1095.4, 1025.9, 894.8, 777.1, 700.0; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, major isomer) δ 0.89 (t, *J* = 7.08 Hz, 3H), 1.29-1.51 (m, 4H), 2.50 (br t, *J* = 7.57 Hz, 2H), 5.05 (br s, 1H), 5.25 (br s, 1H), 7.2-7.5 (m, 5H); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, minor isomer); δ 0.92 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.29-1.51 (m, 4H), 2.20 (dt, *J* = 7.0, 14.5 Hz, 2H), 6.22 (dt, *J* = 6.9, 16.0 Hz, 1H), 6.37 (distorted br d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 7.2-7.5 (m, 5H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, major isomer) δ 13.91, 22.41, 30.46, 35.07, 112.00, 126.10 (2 C), 127.20, 128.21 (2 C), 128.44, 148.76; Elemental analysis. (for a 91:9 mixture of regio isomers) Calcd for C₁₂H₁₆: C, 89.94; H, 10.06. Found: C, 90.21; H, 9.79.

Chapter 2-1. Cartesian Coordinates:

Complex in the MeCu addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1757.58020

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -1756.00117

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.807245	-.612803	-.000555
2	1	2.017235	-1.663118	-.000606
3	6	1.807245	.612803	-.000555
4	1	2.017235	1.663118	-.000606
5	29	-.186324	.000000	.000768
6	6	-2.122357	.000000	.001044
7	1	-2.541240	-.000007	1.015236
8	1	-2.521320	.881834	-.517954
9	1	-2.521320	-.881826	-.517966

TS in the MeCu addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1757.51072

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -1755.91747

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.561975	-.467649	.000000
2	6	.498198	-1.233182	.000000
3	6	-1.557443	-.651399	.000000
4	29	.000000	.664315	.000000
5	1	2.593899	-.814012	.000000
6	1	.199098	-2.275639	.000000
7	1	-2.109552	.320562	.000000
8	1	-1.849913	-1.191336	.900689
9	1	-1.849913	-1.191336	-.900689

Product in the MeCu addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1757.61150

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -1756.01976

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	1.839103	2.046136	.000000
2	6	1.336249	1.071482	.000000
3	6	.000000	1.046261	.000000
4	6	2.265805	-.109502	.000000
5	1	-.541289	1.994326	.000000
6	29	-1.050199	-.511511	.000000
7	1	1.700587	-1.048921	.000000
8	1	2.922525	-.103583	.881354
9	1	2.922525	-.103583	-.881354

Complex in the Me₂Cu⁻ addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1797.48951

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -1795.74692

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	.884590	-1.700303	.000000
2	6	-.382191	-1.875884	.000000
3	29	.000000	.051925	.000000
4	1	1.848708	-2.200421	.000000
5	1	-1.171970	-2.621549	.000000
6	6	-1.743088	1.055674	.000000
7	1	-1.587239	2.146059	.000000
8	1	-2.363105	.818508	.881370
9	1	-2.363105	.818508	-.881370
10	6	1.368607	1.519316	.000000
11	1	2.425757	1.208271	.000000
12	1	1.221723	2.165991	.881437
13	1	1.221723	2.165991	-.881437

TS in the Me₂Cu⁻ addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1797.45856
 E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -1795.69037

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-2.110817	-2.165092	.129180
2	6	-1.461613	-1.295492	.272604
3	6	-1.687458	-.122485	-.235853
4	6	-.702340	1.742074	.137511
5	1	-2.433905	.427369	-.811441
6	29	.279908	-.187658	-.023307
7	1	.183842	2.115938	.666838
8	1	-.758261	2.217506	-.849733
9	1	-1.587215	2.021227	.720849
10	6	2.265813	-.133491	-.027158
11	1	2.661457	.677347	-.667448
12	1	2.760599	-1.056856	-.373622
13	1	2.680552	.061000	.978646

Product in the Me₂Cu⁻ addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1797.56887
 E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -1795.80623

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	3.170355	-.999583	.000059
2	6	2.243436	-.400529	.000071
3	6	1.022056	-.971183	-.000047
4	6	2.498156	1.089038	.000230
5	1	1.100971	-2.075349	-.000151
6	29	-.761884	-.182441	-.000056
7	6	-2.582324	.566678	-.000069
8	1	-3.371302	-.207671	.000051
9	1	-2.793211	1.201905	-.879668
10	1	-2.793140	1.202105	.879404
11	1	1.542232	1.625105	.000226
12	1	3.075453	1.420209	-.881539
13	1	3.075351	1.420038	.882130

Complex in the Me₂CuLi addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1805.04121
 E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -1803.23731

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.902754	-.623671	-.000055
2	29	.002464	-.000001	-.000001
3	6	1.902756	.623664	-.000054
4	1	2.304151	-1.620388	-.000066
5	1	2.304154	1.620381	-.000065
6	6	-1.111662	-1.782014	.000032
7	1	-2.215503	-1.970278	.000044
8	1	-.765401	-2.339613	.880809
9	1	-.765423	-2.339619	-.880750
10	3	-2.226775	.000006	.000071
11	6	-1.111652	1.782019	.000033
12	1	-2.215492	1.970290	.000046
13	1	-.765411	2.339623	-.880749
14	1	-.765388	2.339615	.880811

TS in the Me₂CuLi addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1805.01584
 E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -1803.19571

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	.752115	1.765159	.148279
2	6	1.495431	.721127	-.165367
3	29	-.188668	-.255602	-.155902
4	6	1.431289	-1.390129	.312221
5	1	2.499864	.559144	-.538951
6	1	.738730	-2.169929	.659105
7	1	1.986392	-1.745420	-.557778
8	1	2.113571	-1.154804	1.128260
9	1	1.208628	2.740847	-.076148
10	3	-1.289388	1.622226	.609698
11	6	-2.217099	-.225353	.031161
12	1	-2.524535	-1.205988	-.352124
13	1	-2.648845	-.193063	1.050585
14	1	-2.804682	.490153	-.578648

Product in the Me₂CuLi addition

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1805.09431

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	3.141624	-1.039122	.012998
2	6	2.226469	-.437751	-.023892
3	6	.993512	-1.001423	.029795
4	6	2.500745	1.046795	-.205327
5	1	1.574886	1.648443	-.229496
6	1	2.977536	1.236982	-1.176239
7	1	3.187563	1.456795	.551856
8	1	1.040907	-2.093937	.125823
9	29	-.831881	-.228092	-.074676
10	3	.723463	.548429	1.401154
11	6	-2.572528	.622386	-.011689
12	1	-2.863424	.946057	-1.023342
13	1	-2.649960	1.513440	.628761
14	1	-3.344147	-.079319	.338462

CP(MP2)

E(MP2/631WH//MP2/631WH) = -2270.46807

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	1.657986	1.731839	-1.954071
2	6	1.430626	1.429941	-.943123
3	6	1.406036	1.696556	.308644
4	1	1.602744	2.387624	1.115253
5	29	.835208	-.135071	.032892
6	3	-1.171624	.224087	1.434519
7	6	.493967	-.936396	1.822975
8	1	.447081	-.297885	2.725709
9	1	1.417305	-1.512168	1.958442
10	1	-.311800	-1.687916	1.908962
11	6	.557270	-1.595933	-1.290113
12	1	.490677	-1.371496	-2.371482
13	1	1.509889	-2.130026	-1.192585
14	1	-.208219	-2.360783	-1.063462
15	17	-2.770510	.375779	-.096671
16	3	-1.180180	-.489209	-1.379031

CP(B3LYP)

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -2272.90329

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -2270.45874

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-2.091608	1.482375	-1.867347
2	6	-1.846373	.513513	-1.474944
3	6	-1.826495	-.731508	-1.398372
4	1	-2.048049	-1.746496	-1.670246
5	29	-.808539	.007634	.183912
6	3	1.304430	-1.422874	.154635
7	6	-.341065	-1.650530	1.342608
8	1	-.314442	-2.680400	.934578
9	1	-1.278373	-1.618367	1.913076
10	1	.446671	-1.591171	2.118197
11	6	-.409462	1.819548	1.123559
12	1	-.362984	2.780012	.573948
13	1	-1.376249	1.858940	1.641890
14	1	.333753	1.879638	1.942918
15	17	2.872961	-.016123	-.543816
16	3	1.308552	1.416882	.101135

INT1(MP2)

NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT = 6.41473

E(MP2/631WH//MP2/631WH) = -2270.44484

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-0.097669	2.462976	-1.469736
2	6	0.355774	1.747999	-0.780857
3	6	1.410963	1.737602	-0.025689
4	6	2.263693	-0.595990	1.169021
5	3	-1.430569	1.399326	0.349303
6	29	0.882862	-0.087034	-0.134837
7	1	2.250969	2.281848	0.387493
8	1	1.998920	-1.585459	1.555452
9	1	2.381822	0.096942	2.007019
10	1	3.223552	-0.664929	0.643784
11	6	0.336640	-1.893855	-0.770005
12	1	1.326365	-2.279740	-1.031245
13	1	-0.034095	-2.613397	-0.015228
14	1	-0.257841	-2.040991	-1.694761
15	3	-1.523912	-1.250781	-0.401353
16	17	-3.160824	0.026268	0.360518

INT1(B3LYP/321A)

NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT = 3.72462

E(B3LYP/321A//B3LYP/321A) = -2269.75670

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	.464310	2.843110	-1.341453
2	6	.582956	1.942012	-.731167
3	6	1.539924	1.614033	.078329
4	6	1.973078	-.677783	1.404581
5	3	-1.386917	1.473604	-.258178
6	29	.860927	-.152382	-.172829
7	1	2.421876	1.975974	.584295
8	1	1.719990	-1.724070	1.610957
9	1	1.777933	-.058695	2.284336
10	1	3.028395	-.596617	1.121533
11	6	.177181	-1.887075	-1.022030
12	1	1.132196	-2.072377	-1.533935
13	1	.048573	-2.773541	-.365791
14	1	-.586728	-1.922064	-1.823452
15	3	-1.483995	-1.391178	.045728
16	17	-3.058795	.150175	.396154

TS(MP2)

E(MP2/631WH//MP2/631WH) = -2270.42560

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	.000000	.000000	.000000
2	6	.000000	.000000	1.097900
3	6	1.171219	.000000	1.723438
4	6	1.541181	.213205	3.791211
5	3	-1.975675	.458860	1.548448
6	29	.160241	-.979839	2.914937
7	1	2.218918	.086100	1.449251
8	1	.937369	.351118	4.696760
9	1	1.888036	1.197576	3.473084
10	1	2.410162	-.414003	4.008016
11	6	-.569590	-2.288309	4.198828
12	1	.352640	-2.731923	4.590868
13	1	-1.086503	-1.930574	5.109901
14	1	-1.139660	-3.163097	3.830209
15	3	-2.324709	-1.536778	3.507679
16	17	-3.806335	-.160311	2.630464

TS(B3LYP)

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -2272.88158

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -2270.42415

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-.434948	-2.850287	-1.166797
2	6	-.481424	-1.920211	-.579343
3	6	-1.650827	-1.492132	-.176688
4	6	-2.298757	.235076	1.234159
5	1	-2.680418	-1.828765	-.143938
6	29	-.843912	.234551	-.197374
7	1	-1.929473	1.124941	1.755509
8	1	-3.259032	.446769	.757136
9	1	-2.409113	-.579279	1.950407
10	6	-.159363	2.114118	-.586372
11	1	-1.125641	2.513230	-.917900
12	1	.119821	2.773144	.258858
13	1	.523492	2.356414	-1.425199
14	3	1.484108	-1.570196	-.081261
15	3	1.600370	1.277363	-.063320
16	17	3.173974	-.205926	.337587

INT2 (MP2)

NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT = 7.17589

E (MP2/631WH//MP2/631WH) = -2270.49717

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-0.908456	-1.883602	-1.671720
2	6	-0.851651	-1.477792	-0.651113
3	6	-2.106339	-1.137437	-0.205045
4	6	-2.443261	-0.556468	1.154563
5	3	1.181352	-1.685953	-0.117737
6	29	-0.618202	0.459903	-0.280636
7	1	-2.996681	-1.306196	-0.823373
8	1	-1.555682	-0.437789	1.785204
9	1	-3.130896	-1.228160	1.683984
10	1	-2.955313	0.410442	1.073422
11	6	-0.006223	2.262474	0.003023
12	1	-0.920427	2.869022	0.002637
13	1	0.471318	2.518640	0.968071
14	1	0.609540	2.726439	-0.790026
15	3	1.748916	1.145205	0.054625
16	17	3.115795	-0.584023	0.252414

INT2 (B3LYP/321A)

NET REACTION COORDINATE UP TO THIS POINT = 10.13232

E (B3LYP/321A//B3LYP/321A) = -2269.83056

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-1.165408	-1.423806	-1.997857
2	6	-.973212	-1.300233	-.917963
3	6	-2.136846	-1.097918	-.221884
4	6	-2.248653	-.931443	1.289297
5	3	1.029049	-1.669218	-.515603
6	29	-.595990	.597391	-.267426
7	1	-3.113048	-1.118639	-.718397
8	1	-1.259410	-.888061	1.759382
9	1	-2.787657	-1.787102	1.720762
10	1	-2.814328	-.029060	1.555936
11	6	.148953	2.401346	.121652
12	1	-.747269	3.015603	-.046744
13	1	.473073	2.659947	1.150777
14	1	.899913	2.800285	-.589236
15	3	1.740083	1.062944	.434347
16	17	2.985235	-.774423	.208110

PD (MP2)

E (MP2/631WH//MP2/631WH) = -2270.52724

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	29	-.047759	-1.155964	-.112433
2	6	1.561487	-.434348	-.819319
3	1	1.869468	-.814070	-1.802192
4	6	2.503344	.391297	-.284033
5	1	-3.442395	.584902	-.813044
6	6	2.406103	1.068481	1.062264
7	1	1.426793	.899658	1.528328
8	1	3.156072	.662630	1.750862
9	1	2.594116	2.148469	1.002326
10	3	.359502	1.366179	-.586632
11	6	-1.726215	-1.921715	.523849
12	1	-2.111891	-1.643478	1.522949
13	1	-1.467718	-2.983100	.633967
14	1	-2.598334	-1.938267	-.157601
15	3	-2.158509	.093574	.280753
16	17	-1.646892	2.212038	-.140233

PD(B3LYP)

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -2272.98299

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -2270.52560

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	29	-.045937	-1.118202	-.157379
2	6	1.582953	-.313284	-.879761
3	1	1.861008	-.603864	-1.902450
4	6	2.534100	.445531	-.280540
5	1	3.465494	.691060	-.804304
6	6	2.479209	.972473	1.135491
7	1	1.516344	.749422	1.613605
8	1	3.259890	.503459	1.750301
9	1	2.661349	2.055782	1.187091
10	3	-.298145	1.394413	-.649124
11	6	-1.697129	-1.983842	.560822
12	1	-2.036782	-1.765081	1.592067
13	1	-1.334025	-3.019498	.619627
14	1	-2.607708	-2.059185	-.065245
15	3	-2.155301	.039635	.362764
16	17	-1.722160	2.167550	-.104922

CP(ether)

B3LYP(SCRF = dipole, e0 = 4.34)/631A = -2272.90238604

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-2.150759	1.491903	-1.819387
2	6	-1.893141	.518866	-1.445097
3	6	-1.870322	-.725534	-1.375684
4	1	-2.097964	-1.741373	-1.639742
5	29	-.813257	.006645	.188325
6	3	1.300830	-1.418409	.106380
7	6	-.312410	-1.658941	1.325082
8	1	-.292504	-2.687109	.912920
9	1	-1.238027	-1.671104	1.914234
10	1	.490736	-1.111104	2.085124
11	6	-.388875	1.111104	1.120905
12	1	-.352138	2.777399	.572644
13	1	-1.342927	1.858102	1.661636
14	1	.373759	1.874103	1.922724
15	17	2.892657	-.711397	-.549130
16	3	1.301514	1.111348	.064415

TS(ether)

B3LYP(SCRF = dipole, e0 = 4.34)/631A = -2272.88186932

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-.363514	-2.852392	-1.132873
2	6	-.442905	-1.920545	-.551338
3	6	-1.630865	-1.509823	-.187790
4	6	-2.352654	.232029	1.186614
5	1	-2.655808	-1.861200	-.183006
6	29	-.850851	.227508	-.192950
7	1	-2.010788	1.128279	1.715667
8	1	-3.295802	.431516	.671855
9	1	-2.482900	-.579633	1.902506
10	6	-.178383	2.119969	-.550539
11	1	-1.154341	2.532787	-.831431
12	1	.139091	2.748885	.304007
13	1	.473048	2.386209	-1.407632
14	3	1.507876	-1.574460	-.007930
15	3	1.589520	1.249368	-.137440
16	17	3.197784	-.181571	.330052

CP-d

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3532.80389

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -3529.46253

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.929354	.493918	1.837479
2	6	1.900180	-.759241	1.758300
3	29	1.631393	-.003048	-.075923
4	1	2.059844	1.428595	2.354386
5	1	1.994821	-1.752962	2.160744
6	6	1.617945	1.733232	-1.184159
7	1	2.664050	1.672353	-1.509337
8	1	1.030110	1.738236	-2.118735
9	1	1.534279	2.743335	-.737520
10	6	1.532764	-1.554790	-1.426057
11	1	2.560604	-1.451159	-1.795893
12	1	1.460103	-2.621792	-1.135885
13	1	.893418	-1.414461	-2.314323
14	3	-.232746	1.644820	-.271721
15	3	-.236606	-1.621075	-.311497
16	29	-2.098346	.004535	.051501
17	6	-2.238168	1.989709	.104968
18	1	-3.311560	2.082998	.320560
19	1	-1.753444	2.563957	-.918300
20	1	-2.098789	2.574417	-.824547

21	6	-2.232747	-1.982014	.054988
22	1	-3.301660	-2.086960	.286664
23	1	-1.730894	-2.575351	.844461
24	1	-2.107162	-2.540461	-.892598

TS-d

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3532.778203

E(MP2/631WH//B3LYP/631A) = -3529.418295

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-1.942785	3.001497	.348539
2	6	-1.687483	1.969340	.075636
3	6	-2.547048	1.256841	-.607472
4	6	-2.340642	-.737751	-1.593931
5	29	-1.700635	-.207064	.306560
6	1	-3.491013	1.372243	-1.126544
7	1	-1.674144	-1.604711	-1.696794
8	1	-2.227111	-.125104	-2.488574
9	1	-3.373369	-1.086325	-1.511372
10	6	-.965661	-1.480379	1.691937
11	1	-1.798225	-1.405705	2.404010
12	1	-.071480	-1.227389	2.287494
13	1	-.905482	-2.564914	1.471283
14	3	.338487	1.625560	.437671
15	3	.439340	-1.586438	-.189991
16	29	2.229455	.074029	-.155949
17	6	2.306276	-1.854555	-.652884
18	1	2.349947	-2.620495	.145388
19	1	3.308894	-1.877339	-1.101837
20	1	1.651231	-2.259906	-1.448778
21	6	2.385042	1.999452	.303645
22	1	3.475781	2.117417	.239005
23	1	2.140452	2.349979	1.325281
24	1	1.985145	2.753718	-.399395

2-2 有機銅化学の計算の信頼性

2-2-1 序

有機銅化合物に関する理論検討が数多く行われている一方、これまで有機銅会合体の反応経路に関する理論検討が行われていないために、反応経路における構造、エネルギーの計算レベル依存性がどの程度かは今まで明らかになっていない。最近開発された B3LYP 交換-相関汎関数¹には半経験的パラメータが含まれるにもかかわらず、計算時間は MP2 法よりも手軽でかつ高精度の *ab initio* 法 (CCSD(T)法など) に匹敵する結果が報告されている²。遷移金属化合物についても同様のことが言える。

本節では (1) 電子相関の重要性 (2) 構造、エネルギーの議論における *ab initio* 法と密度汎関数法の相違、(3) 基底関数の効果、相対論の効果の諸点について、有機銅-リチウム会合体の反応に関する計算方法の信頼性を、主としてアセチレンへの付加反応に対して調べた。

2-2-2. 計算方法

計算レベルの信頼性を調べるため、 MeCu , Me_2Cu^- , and $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の原系、錯体、TS について検討した。エネルギーは B3LYP/631A レベルで求めた構造に対し、MP2, MP3, MP4SDQ,³ および CCSD(T)⁴ レベルでの 1 点計算を行い、比較した。これら電子相関はすべて価電子の部分のみ考慮した frozen core 近似である。 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の反応の錯体と TS の CCSD(T) 計算には、321A 基底を用いた (A は Ahlrichs の SVP 基底、2-1 節参照⁵)。調和振動数の変化については 631A の銅の基底を Wachters の (62111111/411111/311) に縮約した全電子用拡張基底⁶と Hay の diffuse d 関数⁷を組み合わせた基底関数に置き換えた関数系を用いた (631WH 基底と呼ぶ)。銅の内殻電子の相対論的效果を見積もるために、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の錯体と遷移状態での銅について有効内殻ポテンシャル近似を行い、10 個の内殻電子については Dolg らの相対論的ポテンシャルを用い、同じく Dolg らの外殻電子 (311111/22111/411) に縮約した基底関数を選んだ⁸。他の元素には 6-31G(d)

を選んだ。(この基底関数を631Dと呼ぶことにする)その他、基底関数の効果などは本文で説明する。

2-2-3 計算レベルの比較

有機銅化合物の安定構造に関する理論計算は Me_2Cu^+ , $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ などいくつかの例について以前報告されている。しかし、本論文で採用した方法(B3LYP/631A)の信頼性は確かめられていない。さまざまな方法を有機銅化合物の安定構造に適用した結果をTable 2-2-1に示す。 Me-Cu-Me に関してみるとC-Cu結合長について次のような結果になった。HF/631WHレベルでの長さ(2.066 Å)は実験値⁹(1.935 Å)よりも6%長い。一方、MP2/631WH (1.929 Å), MP2/631A (1.948 Å), B3LYP/631A(1.969 Å), および以前のMP2^{10,11} および密度汎関数法(DFT)¹²の値はHFレベルに比べて実験値(1.935 Å)により近い。全電子基底である631A基底関数を用いてB3LYP法で求めた結果(1.969 Å)では、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ (RTI)の構造はすでにSnyderらにより報告されている $\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)\cdot\text{Li}(\text{OH}_2)$ ¹³の錯体の構造に近い。 $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ (RTI-d)および $[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)]_2$ (RTIw)のMP2法の理論計算で求めた構造は以前にも報告されている⁵。他の構造のデータは表2-2-1に要約した。B3LYP法で求めた構造はMP2法で求めた構造を再現している。また、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ (RTI)でHF法のC-Cu結合距離は、電子相関を含んだ方法よりも3.6-6%長くなっている。

表 2-2-1. RTI-d ($(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$), RTIw ($[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)]_2$), RTI ($\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$), $\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)\cdot\text{Li}(\text{OH}_2)$ の代表的な構造のパラメータの計算方法の比較

Model	Level	C-Cu ^a	C-Li ^a	C-Cu-C ^b
RTI-d	B3LYP/321A	1.992	2.091	171.6
	B3LYP/631A	1.991	2.070	171.3
	MP2/631HW ^c	1.968	2.043	174.2
RTIw	B3LYP/321A	1.987	2.229, 2.207	168.4
	MP2/321HW ^c	1.983	2.259, 2.240	168.5
	MP2/LANL2DZ ^d	2.007	2.216	170.3
RTI	HF/631WH	2.066	2.071	177.4
	B3LYP/631A	1.994	2.087	177.9
	MP2/631WH	1.948	2.140	174.4
$\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)\cdot\text{Li}(\text{OH}_2)$				
	MP2/LANL2DZ ^d	2.007	2.188	169.4

^a Bond lengths in Å. ^b Angles in degree. ^cReference 14. HWはHay&Wadtの“outermost”有効内殻ポテンシャル近似。(Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 270-283.; *idem.*, *ibid.*, 299-310) ^d Reference 17.

次に、MeCuの調和振動数と結合解離エネルギーをB3LYP法とMP2法で計算し、以前に報告された計算値¹⁴及びメタン固体マトリックス(12 K)中での銅の光反応で得られるMeCuの実験値¹⁵との比較を行った¹⁶。振動数についてはMP2/631WH, B3LYP/631WH, 以前のCCSD(T)レベルおよび振動数¹⁸を表2-2-2に要約した。B3LYP法での振動数はCCSD(T)の振動数とよい一致を示すが、MP2は多少大きめの値になった。MeCuの振動数の実験値¹⁹とは、一部を除いてよい一致を示す。Me-Cu結合解離エネルギー44.6 kcal/mol(MP2/6-31G*+WH with ZPE)および47.9 kcal/mol(B3LYP/631WH+ZPE)は、ともにハイレベルのab initio法とされるCCSD(T)法の値(45.0 kcal/mol)¹⁷, MCPF法の値(49.9 kcal/mol)¹⁴および実験値(55±4 kcal/mol)¹⁸とよく合う。

表 2-2-2. MeCu の調和振動数

	B3LYP	MP2	CCSD(T) ^a	expt. ^b
Cu-C(A ₁)	523.6	553.8	529	350
CH ₃ tilt(E)	717.4	743.6	669	424
C-H symmetric bend(A ₁)	1177.2	1245.5	1149	1196
C-H antisymmetric stretch(E)	1490.4	1529.3	1479	1336
C-H symmetric stretch(A ₁)	3069.3	3125.4	3072	2929
C-H antisymmetric stretch(E)	3168.0	3226.6	3182	2880

a. Reference 18. b. Reference 19. MeCu についての値.

2-2-4 有機銅反応の構造最適化における電子相関の効果

一般に第一遷移系列の元素の化合物については電子相関効果が非常に大きいことが知られている^{19,20,21}。また電子相関を含んださまざまな方法の中でも B3LYP 密度汎関数法が MP2 法よりも優れているという結果がいくつか報告されている²²。2-2-3 で述べたように、Cu(I)化合物の安定構造については HF 法と MP2 法であまり変わらない結果を与える。一方、Cu(III)化合物の安定状態あるいは有機銅化合物の反応の遷移状態についての信頼度に関する検討は全く行われていない。有機銅化合物の反応における電子相関の重要性があるかどうか調べるために、まず Me₂Cu⁺ のアセチレンへの π 錯体構造について HF/321A, MP2/321A および B3LYP/631A レベルで比較した。

その結果、MP2/631A, および B3LYP/631A レベルで π 錯体が求まり、その構造は互いに似ていることがわかった。錯体でのアセチレンの炭素-炭素結合は MP2/631A, B3LYP/631A レベルでそれぞれ 1.262, 1.279 Å であり、原系のアセチレン (1.218 Å) に比べて 3.6-5.0% 長くなる。H-C-C の角度も 147.8, 144.7° に曲がっている。B3LYP/631A の構造を初期構造として HF/631A レベルで π 錯体を求めようとしたが、構造が変化し図に示すように、Me₂Cu⁺ とアセチレンが水素結合で弱く相互作用している錯体に変化した。

HF 法と MP2, B3LYP 法とで構造が全く異なることは、有機銅化学の銅に対する電子相関の効果の大きいことを意味している。他の第一遷移系列元素の場合と同様に、銅の 3d 軌道電子についても電子相関を考慮しなければならないことがわかった。Cu⁺での 3d 軌道電子密度の最大値

をとる半径は 0.32 Å であり (Pd⁰ の 4d 軌道では 0.55 Å), 4s 軌道関数の半径 1.2 Å に比べて非常に小さい²³。実際、MP2, B3LYP での π 錯体構造での銅/アセチレン間の相互作用に対する銅の 3d 軌道の関与が大きいのに対して、HF 法では銅の 3d 軌道は配位に関与しない。

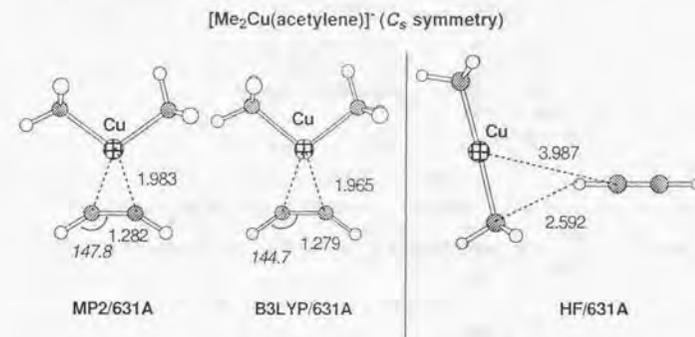


図 2-2-1 Me₂Cu⁺ のアセチレンとの錯体における電子相関の効果。原子間距離の単位は Å。イタリックは角度で単位は度である。

次に、Me₂CuLi⁺LiCl のアセチレンへの付加反応について HF/631WH 法を用いていくつかの定常点の構造最適化を行った。その結果、以下に詳しく述べるように遷移状態の議論に Hartree-Fock 法が適していないことがわかった。まず炭素-炭素結合生成の遷移状態 (TS1(HF)) を求めた。TS1(HF) では C¹-Cu-C⁴ がほぼ直線型を示しており、C³-Cu の結合は解離した (Cu...C³ = 3.421 Å)。この TS1(HF) は IRC 解析によって TS1(HF) から -86.7 kcal/mol 低い PD(HF) に変化したことから、この遷移状態が HF レベルにおいて炭素-炭素結合生成の遷移状態であることを確認した。一方、TS1(HF) から原系方向への IRC 解析を行っても、Cu とアセチレンの π 錯体は見つからなかった。なお、生成物 PD(HF) の構造は MP2 法や B3LYP 法での構造と本質的に同じであった。

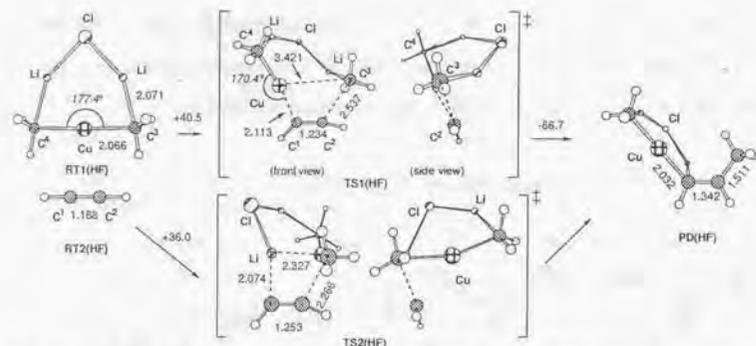


図 2-2-2 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の HF 法による構造最適化 (HF/631WH). 原子間距離の単位は Å, イタリックは角度で単位は度, 矢印の上はエネルギー変化で単位は kcal/mol.

TS1(HF) と原系とのエネルギー差は非常に高く, 40.5 kcal/mol (HF/631WH//HF/631WH) であった. MP2/631WH//HF/631WH レベルの 1 点計算を行っても 42.3 kcal/mol と高い. Me-Li 結合が切断しながら炭素-炭素結合が生成するもう一つの遷移状態 TS2(HF) が求めたが, 原系からの不安定化は 36.0 kcal/mol (HF/631WH//HF/631WH) とやはり非常に高い²⁴. このことから, 電子相関を考慮した方法による構造最適化が必須であることがわかる. 実際, 第 2-1 節で述べたように MP2 法および B3LYP 法での構造最適化を行うと, Cu とオレフィンの π 錯体が求まり, 活性化エネルギーが 13–20 kcal/mol 程度に低下した.

2-2-5 反応中間体及び遷移状態の構造の比較

MeCu, Me_2Cu^- , $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の反応中間体のエネルギー変化の計算レベルの違いを比較した. エネルギー変化図は B3LYP/631A レベルで求めた構造に関して MP2/631WH, B3LYP/631A, CCSD(T)/631WH レベル ($\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の付加反応での CCSD(T) エネルギー計算には 321A レベルを用いた.) のエネルギー計算を行った. 図 2-2-3 に示す.

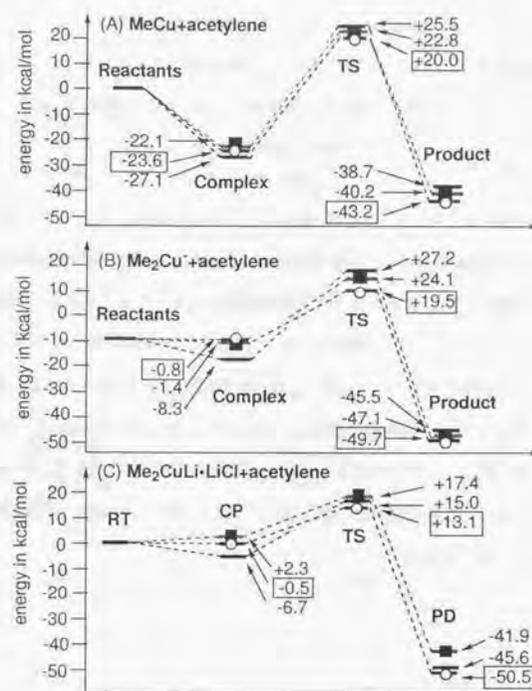


図 2-2-3 (A) MeCu, (B) Me_2Cu^- , (C) $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応における原系からのエネルギー変化 [kcal/mol]. ○付きで数字を四角で囲った値は B3LYP/631A//B3LYP/631A レベルの値, ■付きのものは CCSD(T)/631WH//B3LYP/631A レベル(A, B) あるいは CCSD(T)/321A//B3LYP/631A level (C). ほかは MP2/631WH//B3LYP/631A レベルの値.

MP2 法でのアセチレンの π 錯体形成エネルギーが CCSD(T) のエネルギーよりも大きい傾向がある. とくに, MeCu より d 軌道の関与が大きい Me_2Cu^- の π 錯体のエネルギーの過大評価は顕著である. 例えば, Me_2Cu^- の錯体で B3LYP 法で 0.8 kcal/mol, CCSD(T) 法で 1.4 kcal/mol 原系より安定であるのに対し, MP2 法では 8.3 kcal/mol と過大評価する. TS のエネルギーについては, 全体的に B3LYP 法が低め, MP2 法が高めになっている ($\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の付加反応で

はMP2法の相対エネルギー -15.0 kcal/mol (原系を0としたときの)はCCSD(T)/321A//B3LYP/631Aレベルのエネルギー -17.4 kcal/molよりは低い)。したがって、付加反応の活性化エネルギーはB3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルで低めなのに対し、MP2/631WH//B3LYP/631Aレベルでは高めに見積られる。

基底関数の効果も調べた。アセチレンへの $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の付加について321A, 631Aの比較を行い、互いに2.3%以内の誤差でよい一致を示した(図2-2-4)。631Aより大きな基底であるAhlrichsのDZP基底に6-31G*を組み合わせた基底関数系に対しても、(B3LYP汎関数法)B3LYP/631Aレベルは1.5%以下の誤差である。C, Li, Clへの分極関数(*)の効果も大きくない。アクロレインへの共役付加反応(3-1節)でもB3LYP/321A法とB3LYP/631A法の結果を比較した。CPop, TSでの重原子間の結合距離は、basis set superposition errorによりO-Li², O-Li¹結合がB3LYP/321Aレベルでは2.4~5.3%短くなるが、その他は最大2.1%の誤差である。図2-2-5で示したように、構造は本質的に変わらない。藤永、酒井らのMIDI基底関数系²⁵でも同様な結果を得ることがわかった。

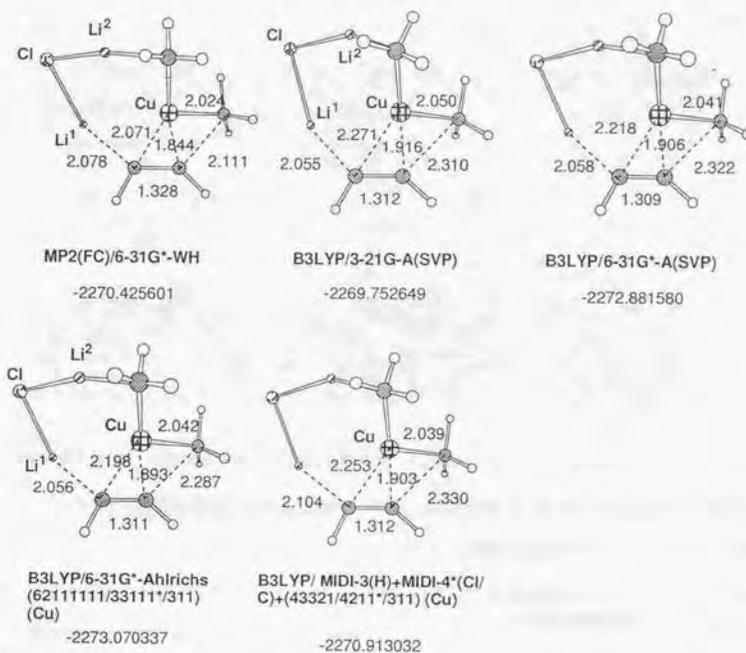


図2-2-4 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応における計算レベルの比較。構造の下にレベル、レベルの表示の下には全電子エネルギー[hartree]を示した。

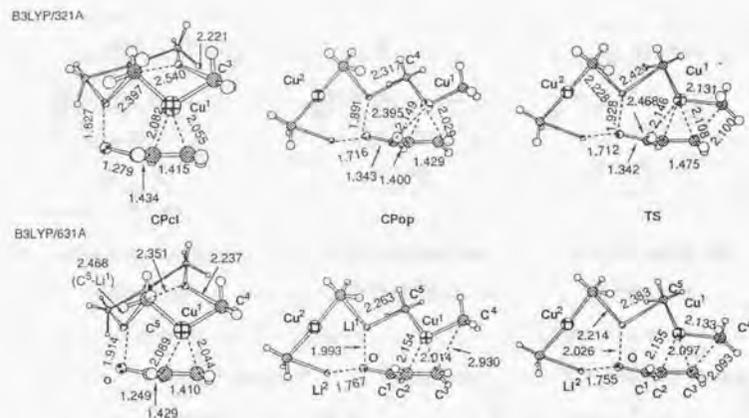


図 2-2-5 $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ のアクロレインへの共役付加反応における計算レベルの比較。左から閉鎖した錯体 CPcl, 開鎖した錯体 CPop, 炭素-炭素結合生成の遷移状態 TS。上が B3LYP/321A レベル, 下が B3LYP/631A レベル。

2-2-6 相対論の効果

原子番号が大きくなればなるほど相対論的效果は大きい。とくに第 4 周期より下の周期の元素に対する相対論の取り扱いが重要である²⁶。たとえば、水銀原子の 1s 電子での v/c は 0.58 と見積もられる²⁷。相対論を考慮すると s, p 軌道の収縮²⁸および d, f 軌道の膨張が予測される。spin-orbit 相互作用の大きい系も相対論が重要な役割を果たす。しかし、分子に対して相対論をあらわに取り扱う (非相対論的取扱の Hartree-Fock-Roothan 方程式に対応する Dirac-Fock 方程式を解く) ことは計算機資源上困難である。化学の分野では、運動エネルギーの割合の大きい有効内殻電子の挙動を、内殻ポテンシャルを用いて近似する方法がよく用いられている。

銅は第一遷移系列元素の中で最も相対論的效果が大きいとされている³⁰。いくつかの有機銅錯体の理論計算に関する論文では、有効内殻ポテンシャル近似を用いて相対論効果が疑似的に考慮されている¹⁵。 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の錯体、遷移状態について銅への相対論効果を考慮した B3LYP/631D レベルの構造最適化を行った。その結果、B3LYP/631A レベルと B3LYP/631D レベルの構造の差は 1.7% 以下であった (図 2-2-6)。

B3LYP/631A//B3LYP/631A レベルでの付加反応の活性化エネルギーは 13.6 kcal/mol である。相対論効果を考慮した検討の結果、B3LYP/631D//B3LYP/631D レベルでの活性化エネルギーはほとんど変わらなかった (12.7 kcal/mol)。

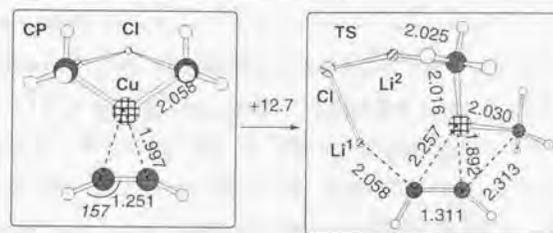


図 2-2-6 B3LYP/631D レベルでの $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加の錯体と遷移状態の構造。

2-2-7 大規模計算に要する計算時間

反応系中で実在する錯体をモデル化したため、本研究で構造最適化を行った系は最大 2 個の遷移金属と 2 個の典型金属を含めた大規模な系である。

本研究は 1993 年に開始した。1992 年に導入された IBM RS/6000 ワークステーション 340 (Power PC 33 MHz, ピーク性能 14.8 MFLOPS, 64MB memory) を使用したとき、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の遷移状態 (MP2(FC)/631WH レベル, 175 basis functions) のエネルギー 1 点計算だけで、8 h 9 min (Gaussian 92 使用, 含む, MP2 density 計算, July 1995) もかかり、構造最適化計算を遂行するには非現実的であった。東工大情報処理施設内のスーパーコンピュータ Cray C916/12256 (ピーク性能 1GFLOPS/1CPU, 2GB memory, March, 1995) では、同じ系の構造最適化 1 回あたり 36 分要する程度の速さであり、電子相関を含む方法を用いた研究初期である 1995 年初頭は主にこのコンピュータで計算を行っていた。1995 年 1 月に分子研大型計算機センターに導入された汎用機 IBM SP2 (wide node, 66MHz Power2 搭載, ピーク性能 130MFLOPS/1CPU, 256 MB memory/1 node) で同じ系の構造最適化 1 回あたり 1 h 42 min である。1994 年後半には B3LYP 密度汎関数法が利用可能な Gaussian 92/DFT プログラムが発売され、1995 年中ごろから主にこの方法を用いたが、当初、経験的パラメータを含む B3LYP 法の信頼性はわかっていなかった。そこで、MP2 法などとの比較を行うこ

とによって、有機銅化合物の反応系についてB3LYP法の信頼性を検討せざるを得なかった。1997年に当研究室に導入された演算サーバーIBM 595(ピーク性能262 MFLOPS, 135MHz Power2 搭載, 512MB memory)では、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の系のエネルギー1点計算に要する時間はB3LYP/631A (151 basis functions)レベルで10 min 20sec [構造最適化1回あたり39 min], MP2(frozen core)/631A レベルで15 min 24 sec [構造最適化1回あたり58 min]であり、MP2の方がB3LYP法に比べて1.5倍程度計算時間を要する。1997年の段階で、5年前のワークステーションでは現実的に構造最適化の検討不可能であった系の計算が高速に行えることを意味している。B3LYP/321A レベルでの $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の2-シクロヘキセノンへの共役付加反応のclosed 錯体(エカトリアル攻撃, 3-2節参照) CPc1eqの構造最適化(B3LYP/321A, 209 basis functions)には初期構造を1回目として収束するまで95回要した。収束するまでの計算時間は、IBM 595でのべ4 days 17 h 25 minであった。

$(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ のアグロレインへの共役付加反応(B3LYP/631A, 234 basis functions)の系は分子科学研究所の電子計算機センターのIBM SP2(wide)で構造最適化1回あたり約2h, IBM 595でのエネルギー1点計算で34 minである。2-シクロヘキセノンの共役付加反応の系(B3LYP/321A, 209 basis functions)で構造最適化1回あたり約1時間(IBM 595)である。最も計算時間を要した計算として、 $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の2-シクロヘキセノンへの共役付加反応の炭素-炭素結合生成の遷移状態の振動解析が挙げられる。512MB memory 装備のIBM 595で41時間要した(B3LYP/321A, 209 basis functions)。この系でのエネルギー1点計算及びNMR化学シフト計算(GIAO法, B3LYP/6-311+G(d)-A(DZP), 447 basis functions)で29時間(IBM 595)要した。

- 1 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- 2 古賀伸明, 有機合成化学協会誌, **1997**, *55*, 152-158.
- 3 Trucks, G. W.; Salter, E. A.; Sosa, C.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 359-366.
- 4 Scuseria, G. E.; Scheiner, A. C.; Lee, T. J.; Rice, J. E.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 2881-2890. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K.; *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968-5975.
- 5 なお, 第一遷移系列元素に用いるd関数の数は5個以上要することが報告されている。Tatewaki, H.; Miyoshi, E.; Nakamura, T. *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 5073-5086.
- 6 Wachters, A. J. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033-1036.
- 7 Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377-4384
- 8 Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866-872.
- 9 Hope, H.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Sandell, J.; Xu, X. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4337-4338.
- 10 Böhme, M.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *Organometallics* **1994**, *13*, 4237-4245.
- 11 Antes, I.; Frenking, G. *Organometallics* **1995**, *14*, 4263-4268.
- 12 Sosa, C.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6630-6636.
- 13 Bertz, S. H.; Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. J.; Snyder, J. P. *Organometallics* **1995**, *14*, 1213-1220.
- 14 Sodupe, M.; Bauschlicher Jr., C. W.; Lee, T. J. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 266-272.
- 15 Parnis, J. M.; Mitchell, S. A.; Garcia-Prieto, J.; Ozin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8169-8178.
- 16 この研究は1995年に行ったが, 我々とは独立に, 1996年に似たような研究が報告された。彼らの研究ではTZ2P程度の非常に大きな基底関数を用いているが, 我々の631WH基底の結果は彼らの結果とよい一致を示す。See Barone, V.; Adamo, C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2094-2099.
- 17 Bauschlicher Jr., C. W.; Langhoff, S. R.; Partridge, H.; Barnes, L. A.; *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2399-2411.
- 18 Armentrout, P. B.; Georgiadis, R. *Polyhedron* **1988**, *7*, 1573-1581.
- 19 Mitchell, S. A.; Blitz, M. A.; Siegbahn, P. E. M.; Svensson, M. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 423-432.
- 20 Almlöf, J.; Fægri Jr, K.; Schilling, B. E. R.; Lüthi, H. P. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 266-270.
- 21 Lüthi, H. P.; Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J.; Fægri Jr, K.; Heiberg, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *111*, 1-6. Lüthi, H. P.; Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2156-2161.
- 22 Ricca, A.; Bauschlicher Jr., C. W. *Theor. Chim. Acta.* **1995**, *92*, 123-131. Bernardi, F.; Bottoni, A.; Calcinari, M.; Rossi, I.; Robb, M. A. *J. Phys. Chem. A*, **1997**, *101*, 6310-6314.
- 23 Fraga, S.; Karwowski, J.; Saxena, K. M. S. *Handbook of Atomic Data*, Elsevier, Amsterdam, 1976, p78.
- 24 例えば, 分子内エン反応の活性化エネルギーの実験値31.2-32.9 kcal/molは240-290°Cでの値である。Pickenhagen, W.; Ohloff, G.; Russell, R. K.; Roth, W. R.; unpublished work cited by Oppolzer, W.; Snieckus, V. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 476-486.
- 25 Tatewaki, H.; Huzinaga, S. *Int. J. Quantum. Chem.* **1980**, *14*, 93-106. Sakai, Y.; Miyoshi, E.; Klobukowski, M.; Huzinaga, S. *J. Comput. Chem.* **1987**, *8*, 226-255.
- 26 Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.

27 非相対論的には、水素類似原子の 1s 電子の平均速度は Z a.u. である(光の速さは 137.0 a.u.).

28 相対論によれば、質量 m_0 の質点のエネルギーは、

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

で表される。有効質量 m を、

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

と定義すると、有効 Bohr 半径 a_0 は、

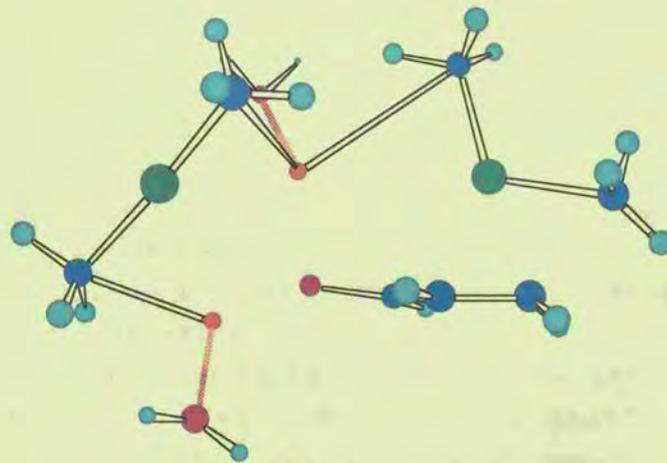
$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar}{me^2}$$

である。 v/c の値が大きいくほど、 m が大きくなり、結果として a_0 は小さくなる。

第 3 章

α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応

Conjugate Addition to α, β -Unsaturated Carbonyl Compounds



TS in the conjugate addition of $[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)]_2$ to acrolein

第3章 α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応

3-1 アクロレインへの共役付加反応

3-1-1 背景

有機銅アール試薬の α, β -不飽和カルボニル化合物およびその関連化合物への共役付加反応は、その合成化学的有用性にもかかわらず反応機構が不明確であることから化学者の多大なる関心が持たれてきた¹。1960年代、Houseらはその反応活性種が Gilman 試薬(R_2CuLi)であり、 $Cu(I)$ の役割がカルボニル基質に電子を与えることであると指摘した²。しかしながら、1電子移動の直接的証拠は得られず³、1電子移動を必ずしも支持しない実験結果も報告されている⁴（電子受容能の高い基質では1電子移動で進行する機構でないと説明できないと考えられる実験事実もある⁵）。様々な研究成果が報告されてきてはいるが、立体的に混み合っていない α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応は、現在のところ $Cu(I)/Cu(III)$ の間の変換を経た酸化還元過程を含んで起きると考えられている。エノンの β 位の立体的かさ高さに反応速度が依存するという知見が速度論的検討で得られており⁶、1電子移動の機構ではなく通常の有機遷移金属化合物を経た反応機構で進行することを支持する。

この反応では2量体 $[(R_2CuLi)_2]$ が反応活性種であるという考え方が広く認められている。この2量体がジエチルエーテル中で主たる会合種として存在することが分子量測定などによって証明されており⁷、その結晶構造は $R=Ph, Me_3SiCH_2$ の場合について、X線解析により明らかにされている⁸。図3-1-1に示したように2つのリチウムにエーテルが1分子ずつ配位した構造(A)が存在する。最近の理論計算によって、環状構造 $A(R=Me, S=H_2O)$ が Me_2CuLi 単量

体(開環した構造, 2章参照)⁹よりも安定であるということが示された。速度論的検討によれば、2量体とエノンの錯体が炭素-炭素結合生成に関与している¹⁰。すなわち、有機銅アート錯体とエノン基質とが可逆的に錯体を生成し、共役付加生成物を与えるという結論が得られている。炭素-炭素結合生成の段階で1:1の錯体が関与するという事実はS_N2アルキル化の反応でも知られている¹¹。これらの速度論的研究では、LiIを加えたときには反応速度への影響はあるが反応速度式は変わらないということが明らかにされている。

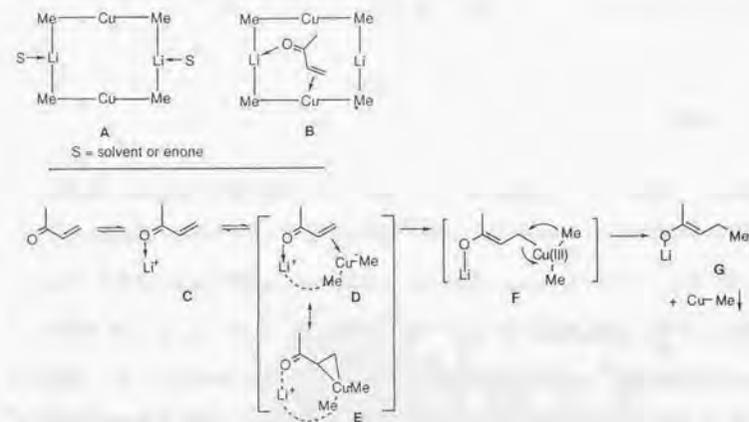


図3-1-1 共役付加反応に関する従前の反応機構

最近の溶液NMRによる研究で、以前 Krauss と Smith らによる速度論的検討で観測された銅アート試薬とエノンとの錯体が同定されている^{12,13}。不活性な α, β -不飽和ケトン、エステル、ニトリルが錯体を形成することが見いだされた。この錯体は一般的にBの構造であることが、2量体構造についての実験的知見に基づいて提案され、拡張Hückel法、PRDDO計算も行われた¹⁴。加えて、最近、 α, β -不飽和ニトリルの β -炭素と $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCN}$ 上の銅原子と結合しているメチル基(Me^*)との間に $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ NMRスピニングが観測され¹⁴、 Me^* 基がCuとLi部分を架橋しているだけでなく、C(β)と銅の間にも結合があるという結論が得られた。このKrauseらの $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$ スピニングの研究で、BでのC(α)-C(β)の2重結合が顕著に弱

くなっていることもわかった。ゆえに有機銅アート試薬とエノンとの錯体BはキュブリオシクロプロパンEとも表すこともできる(すなわち、donation/back-donation錯体である¹⁵)。

リチウム原子がカルボニル基への配位していることはNMR研究により明らかになっている(たとえばCあるいはS=エノンのときのA)¹⁶。そのリチウム原子をリチウム有機銅アート錯体からクラウンエーテルで取り除いたとき、共役付加反応は起きない¹⁷。 Me_2CuLi とクラウンエーテルの錯体のX線結晶構造解析から、クラウンエーテルの存在下では直線型のMe-Cu-MeアニオンとLi+が分離されていることは明らかである¹⁸。このように頑丈なMe-Cu結合に比べて、Aでの5配位のメチル基と2配位のリチウムとの間の結合は格段に弱い¹⁹。Lewis塩基がリチウム原子へ配位することによりMe-Li結合は解離しやすくなる。このように5配位のアルキル基におけるR-Li結合が弱いという知見は、アルキルリチウム会合体がエーテル中でオリゴマーから2量体などへと容易に解離することからもわかる²⁰。

有機銅アート錯体と基質の錯体形成以後の反応機構についてはいまだに議論の余地がある。Cu(III)中間体^{21,22}Fが形成したのち、還元的脱離がすみやかに起こり、リチウムエノラートGが生成する。MeCuは、PPh₃などの配位子が共存しない条件でしばしば沈殿する²³。最近の、有機銅化合物の単純なモデル $\text{Me}_3\text{Cu(III)}$ に関する理論計算によると、 $\text{R}_3\text{Cu(III)}$ が中間体として存在し、これが速やかに分解して還元的脱離生成物R-Rと RCu(I) を与える²⁴。

有機銅アート錯体の共役付加は2段階で進行するということが以前から提唱されている。すなわち初めの段階はキュブリオシクロプロパン型の錯体(D/E)の形成で、この錯体では銅とエノンとの間にdonation/back-donationの相互作用²⁵が存在する。2段階目にはC=C結合の転位、炭素-炭素結合形成、そしてMeCuの生成を含んだ結合の再編成(D/E \rightarrow F \rightarrow G)が起きる。反応中(Me_2CuLi)₂がかかっているという知見が広く認められているにもかかわらず、2量体の構造がどのように共役付加反応にかかわるかは明らかになっていない。密度汎関数法を用い、我々は(Me_2CuLi)₂のアクロレインへの共役付加反応の反応経路上の中間体と遷移状態などのエネルギーを明らかにした。重要な炭素-炭素結合生成の場面では、より詳細な知見を得るために固有反応座標(intrinsic reaction coordinate, IRC)解析を行った。有機銅試薬が会合種として存在することで、2つのリチウム原子と1つの銅原子が協同作用を行うことを示した。本章で主として、気相中での(Me_2CuLi)₂の共役付加反応を検討したが、溶媒の配位の効果についても検

討し、溶媒効果が余り大きくないことも確かめている。また $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ および Me_2CuLi の共役付加反応を比較し、会合体の役割についても考察した。この反応と第1章のアセチレンへの付加反応、第4章の置換反応を検討することで、会合体の役割を明らかにした。

3-1-2 モデルおよび計算方法

3-1節では α, β -不飽和カルボニル化合物のモデルとして、最小の分子であるアクロレインを選んだ。(3-2節では2-シクロヘキセノンモデルとして選んだ。)有機銅アート錯体のモデルとして、反応活性種ではないかと言われている2量体 RTI を中心に検討した。 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiX}$ で $X = \text{CN}$ の場合はしばしば“higher-order cuprate 論争”の中で用いられた²⁶。最近の分子量測定によると、THF中では $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiI}$ が単量体として存在することが知られている。それゆえ、 Me_2CuLi 2量体と比較するために $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ をモデルとして選んだ。さらに最小の会合体である Me_2CuLi 単量体を選び、会合状態による反応経路の影響を考察した。実際これらの化学種は反応活性種として認知されていない。アセチレンへの付加反応を検討した第2章では、反応活性種ではないとされている MeCu と Me_2Cu についても検討を行ったことを述べた。アクロレインへの付加反応では改めて検討しない。

本研究によって有機銅の反応の研究では dynamical な電子相関の効果を考慮にいれなければならないことが明らかになっている(第2-2節)。さらに密度汎関数法でよく用いられている、Beckeの交換汎関数²⁷にLee-Yang-Parrの非局所的相関汎関数²⁸を組み合わせたB3LYP法で求めた構造は、MP2法で求めた構造と本質的に変わらないことが明らかとなった。エネルギーの議論にはB3LYP法の方がMP2法よりもCCSD(T)法²⁹に近いことを示した。加えて、銅への相対論効果は小さいことが明らかになっている。

そこで、B3LYP密度汎関数法による構造最適化を行った。B3LYP法についても対称性を有する安定構造および遷移構造については振動解析を行い、それぞれ虚の振動数が0、1個であることを確認した。B3LYP法の構造最適化に用いた基底関数系は主に2種類である。1つはCuにHorn, AhlrichsらのSVP全電子用基底³⁰、他の元素に3-21G基底(基底関数系を321Aとする)を組み合わせた関数系である。もうひとつは321A基底関数系のうち銅以外の元素を6-31G(d)³¹で置き換えたものである(631Aと略す)。主にB3LYP/631Aレベルで構造最適化を行

い、断りのないかぎりエネルギーはB3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルで求めたものである。TSからの固有反応座標(IRC)法解析³²はB3LYP/321Aレベルで行った。なお、 s は反応座標³³で単位は $\text{amu}^{1/2}\cdot\text{bohr}$ 、TSの値を0にとった。定常点及び反応経路上のいくつかの構造上の原子、原子団の電荷はNatural population 解析によるものである³⁴。前に述べたように、B3LYP/321Aレベルで求めた構造はB3LYP/631Aレベルの構造と本質的に変わらない(リチウム-酸素の相互作用エネルギーはbasis set superposition error³⁵のため過大評価する)。RB3LYP/321Aレベルで求めた錯体、遷移状態での波動関数はRB3LYP-UB3LYP不安定性及び三重項不安定性を示さない³⁶。より系の大きな $[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)]_2$ のアクロレインへの共役付加の遷移状態の計算は、B3LYP/321Aレベルで行った。

軌道相互作用の解析には、B3LYP/321Aレベルで求めた構造に対して、B3LYP法でのKohn-Sham軌道をBoysらの方法³⁷で変換した局在化軌道を用いた。さらに¹³C NMRの化学シフト計算³⁸にはgauge invariant atomic orbital法(GIAO)^{39,40}をB3LYP/631Aレベルで求めた。化学シフトは Me_4Si (遮蔽テンソルのisotropic部分は189.7 ppm)で与えられる。 $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の¹³C化学シフトは-11.6 ppmで、実験値の-9.25 ppmおよび以前報告されたLORG法の値の-10.8 ppm~-13.6 ppmと一致する¹¹。

以上、すべての計算にはGaussian 94を用いた⁴¹。とくに断らないかぎり、 C_1 対称で構造最適化を行った。

3-1-3 結果

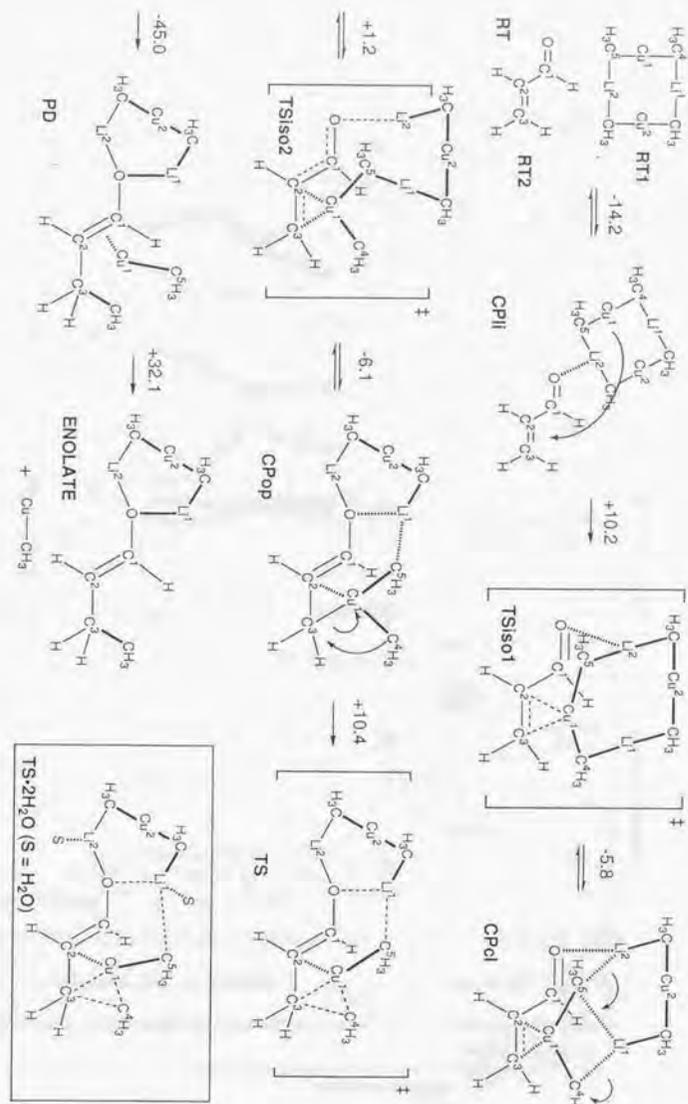
3-1-3-1. $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ のアクロレインへの反応経路

第2章で述べたアセチレンへの付加反応経路で、銅から基質への電子供与の重要性を示した。以前の実験事実及びアセチレンへの付加反応で得た知見を基礎にして、我々は共役付加反応の反応機構の探究を開始した。

理論計算で得られた共役付加反応経路の過程のスケッチを図3-1-2に要約する。原系 $\text{RTI} + \text{RT}_2$ から生成物 PD までのすべての安定及び遷移構造を示した。 CPop から PD への経路は、炭素-炭素結合生成の遷移状態(TS)からのIRC解析あるいは構造最適化によって明らかに進んでいることが明らかになった。図3-1-2で示したような反応経路は、B3LYP法で検討した気相

中の(Me₂CuLi)₂のアクロレインへのメチル基転位の経路を表している。図3-1-3aはB3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルのエネルギー変化の図である。この図から、2つの高いエネルギーの過程が存在することがわかった。第一(TSiso1, 面選択の過程)は銅とオレフィンのπ錯体の形成過程、第二の過程(TS)は炭素-炭素結合生成である。第2章のアセチレンへの付加反応における計算レベルの妥当性について調べた検討から、C-C結合生成の過程(CPop → TS)の活性化エネルギー10.4 kcal/mol(B3LYP/631A//B3LYP/631A)は低く、MP2/631A//B3LYP/631Aレベルの24.4 kcal/molは高すぎ、実際の値はその中間ではないかと予想される^{24b}。Onsagerモデルに基づくSCRFF法(ジエチルエーテルの誘電率ε=4.34)によって求めた活性化エネルギーは10.2 kcal/mol(B3LYP(SCRFF, ε=4.34)/631A//B3LYP/631A)であり、真空中の値とほとんど変わらない。図3-1-2では、安定構造と遷移構造、およびIRC上の代表的な構造におけるエネルギー変化(a)、構造のパラメータの変化(bとc)、natural chargeの変化(d)をB3LYP/321Aレベルで示した図である。

図3-1-2. (Me₂CuLi)₂のアクロレインへの共後付加反応経路。3D表示は図3-1-3を参照。矢印の上はB3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルのエネルギー変化で単位はkcal/mol, inset: 2つの水分子で溶媒和したTS (S = H₂O)



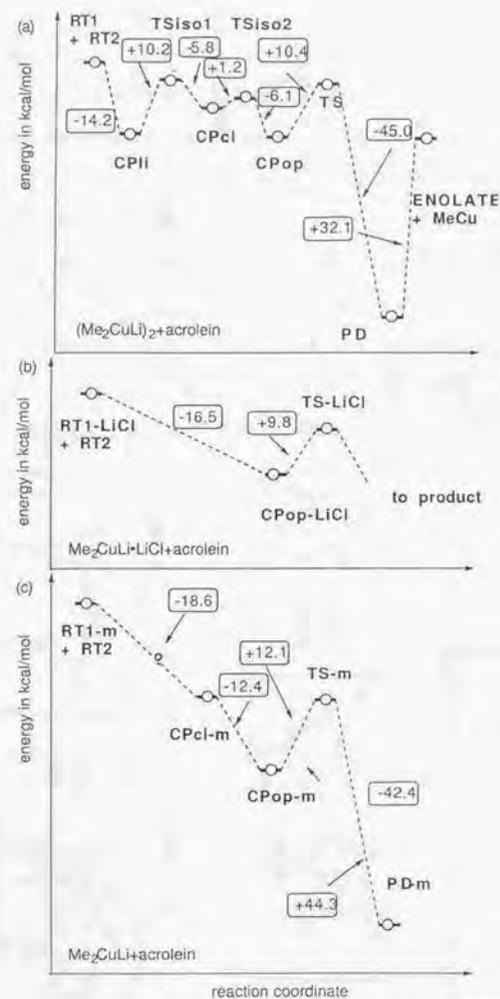


図3-1-3 (a) $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$, (b) $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$, (c) Me_2CuLi のアクロレインへの共役付加のエネルギー変化。枠中の値は B3LYP/631A//B3LYP/631A レベルのエネルギー変化で単位は kcal/mol.

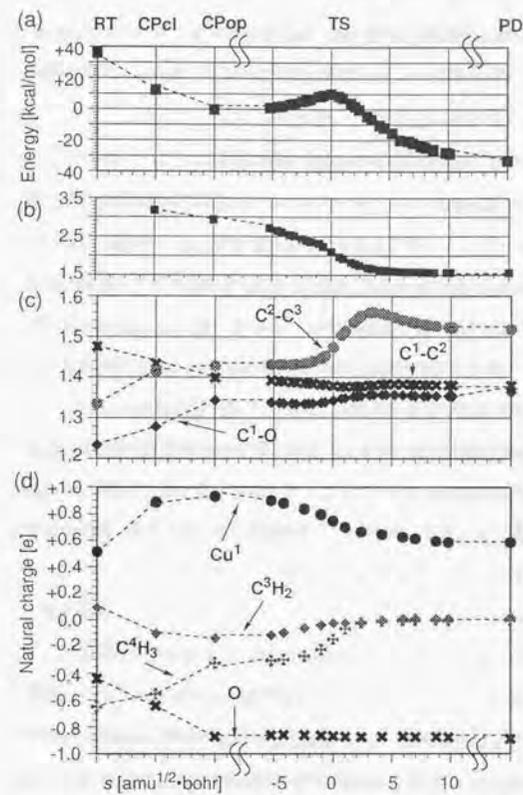


図3-1-4. 代表的な定常点とTS付近のIRCの代表的な点(B3LYP/321A). (a)エネルギー変化 [kcal/mol], (b) $\text{C}^3\text{-C}^4$ 結合距離 [Å], (c) 結合距離, x, $\text{C}^1\text{-C}^2$; •, $\text{C}^2\text{-C}^3$; square, $\text{C}^1\text{-O}$ [Å], (d) 反応座標に沿ったさまざまな原子と原子団の natural charge: •, Cu^1 ; x, O; cross, C^4H_3 ; square, C^3H_2 .

最初に、以前から提唱されていたリチウム-カルボニル錯体と「閉じた」銅-オレフィン錯体(有機銅アート錯体の原系の環構造が閉じたままの錯体)について検討した。リチウム-カルボニル錯体 CPli はアクロレイン(RT2)の Me_2CuLi 2量体上のリチウムへの配位によって形成

される(図3-1-2)。CPLiにおける、Li¹-酸素間の配位を保ちつつMe₂CuLi 2量体のCu¹がアクロレインのオレフィンに配位し配位の遷移状態TSiso1(活性化エネルギーは10.2 kcal/mol)を経由してCPdを形成する。この段階でオレフィンの面が選択される。これらの2種類の錯体についてすでに議論が行われている^{13,14}。

以上の定常点はすでにその存在がこれまで議論されてきたものであるが、ほかに我々は、いまままで提唱されてこなかった錯体, CPopを求めることができた。この錯体では原系のRTIの環構造が「開いて」42銅がオレフィンに、2つのリチウムがともにアクロレインの酸素に配位したものである。これはclosed錯体CPdと平衡にあり、CPdとCPopとの間に異性化の遷移状態TSiso2が存在することも見いだした。CPdとTSiso2の間のエネルギー差は1.2 kcal/molと極めて小さい。注目すべきことは、CPopでカルボニル基が2つのリチウムに2重に活性化されており、一つのリチウムはカルボニル平面上に近くもう一つはそれとほぼ垂直なことである。ここで得た重要な知見は、CPopが固有反応経路上滑らかに炭素-炭素結合の遷移状態(TS、この段階は面選択の段階とは独立に)、10.4 kcal/molの活性化エネルギーを伴って、生成物PDに変化することである。一方、有機銅アートの試薬が開環したままの錯体CPdからPDへ直接つなげる経路は存在しなかった。すなわち、このような過程は、5配位の炭素C⁴がエネルギー的に得でない6配位の炭素を経なければならぬからである。図3-1-2bに示したように、形成するC³-C⁴結合距離はCPopからPDに進むにしたがって単調減少する。この生成物は銅が配位したリチウムエノラートであり、純粋なリチウムエノラートと共役付加反応で生じたエノラート種の間は差が生じる可能性がある。PDとMeCuとが解離すれば、Me₂CuLiとブタナールのエノラートであるENOLATEが生じ、そのエネルギーは気相中では32.1 kcal/mol不安定である。実験的には、MeCuはしばしば多量体として沈殿する一方^{43,44}、溶解性の高い有機銅試薬では、PDに対応する化学種が溶液中に残存することも多い。ENOLATEはMe₂CuLi・LiX(X=OCHCH₂CH₃)の形式で書くことのできる有機銅アート錯体でもあり、それ自身さらに反応する可能性がある(Me₂CuLi・LiClの反応の項でも述べる)。あるいはENOLATEは会合状態の再編成によってRTIに戻る可能性もある。これらの反応経路の違いについては、現時点での研究の目的から外れるのでこれ以上検討しないこととした。

図3-1-4c, d(B3LYP/321A//B3LYP/321A)では、共役付加反応で主に2つの過程が存在することを示している。第一の過程は、原系RTから開環した錯体CPopまでの変化の過程であり、カ

ルボニルβ位のC³H₂の電子密度とカルボニル酸素の電子密度が上昇していることを示しており、これはCu¹からの電子の逆供与による。事実、酸素のnatural chargeは、CPopには-0.86eにまで増加する。酸素の電荷は生成物PD(-0.89e)まで変わらない。このような電荷の変化は構造に反映しており、エノラートの構造(長いC¹-O結合と短いC¹-C²結合)がCPopの段階ですでに形成されている。2段階目は炭素-炭素結合生成の遷移状態TSの付近の段階である。求核的C⁴H₃基の電荷の減少(+0.16e)は銅の電荷の増加(-0.15e)に対応する。これはCPopでの4配位のCu(III)からPDでのCu(I)の状態への変化を示す。アセチレンへの付加反応(第2章)および2-シクロヘキセンへの共役付加反応(3-2節)にも類似の電子の動きが見られる。

以上要約すると、B3LYP/631Aレベルで気相中の共役付加反応経路上の、さまざまな中間体及び遷移状態を求め、CPLiからPDまで滑らかに接続することを示した。最初の段階は、銅のオレフィンへの電子移動によってCu(III)が生成すると同時にアクロレインがエノラートに変化する原系からCPop形成までの段階。第二の段階は還元脱離によってCu(I)の状態にもどるCPop形成から生成物に至る段階である。後に述べるように、TSでの2つのリチウム原子への溶媒和はTSの構造を根本的に変えない。

3-1-3-2. 構造

以下の議論は、すでに図3-1-4および3-1-5に挙げた構造に関する情報をより詳細に述べるものである。錯体CPLiではアート錯体2量体(RTI)とアクロレイン(RT2)とがLi-Oを介して結合したものである。以前のMe₂CuLiと[Me₂CuLi(OH₂)₂]^{10,11}の比較のときと同じように、C⁴-Li²、C⁵-Li²結合はH₂Oの配位によって3.4-6.4%伸びた。リチウムのカルボニル酸素への配位はカルボニル平面上で起き、アクロレインの各結合の長さはほとんど変わらない。CPLiからTSisoを経由したCPdの生成では、Li²はカルボニル平面上からそれとは垂直になるように変位する。その結果、オレフィンへの銅のπ配位が起き、アクロレインの共役は保ったままである。CPdは、2量体のCu¹とLi²がそれぞれアクロレインのオレフィンとカルボニル酸素に配位した錯体であり、Li²はカルボニル酸素のπ軌道に配位している。その結果、銅がオレフィンに配位した構造になっている。Li²-O結合距離は、酸素がリチウムにn配位しているCPLiに比べて1.8%長い2.003 Åになっている。C⁴-Cu(2.025 Å)、C⁵-Cu(2.058 Å)結合は原系のC-Cu

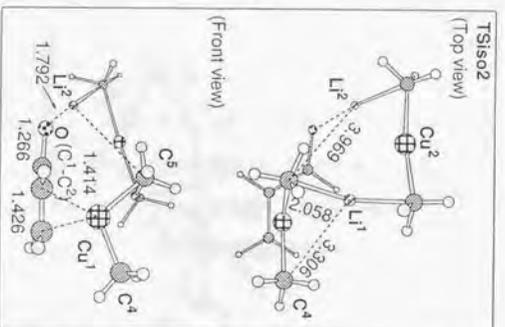
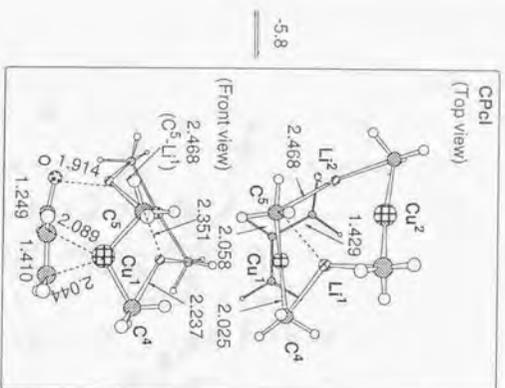


図3-1-5 (To be continued)

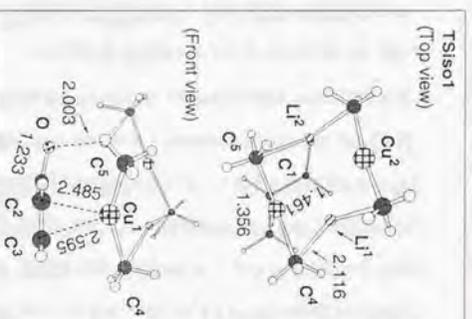
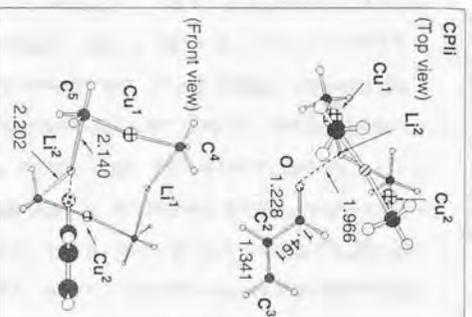
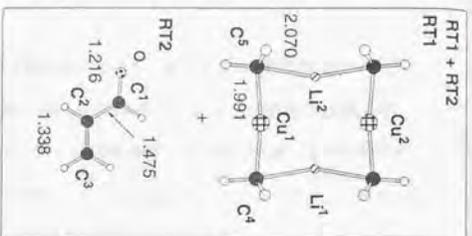


図3-1-5. (Me₂CuI₂)₂のテトラリンへの共役付加反応での原系と中間体、遷移状態、生成物の構造。結合長はB3LYP/631Aレベルで単位はÅ。矢印の上のエネルギー変化はB3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルで単位はkcal/mol。TSiso1, TSiso2およびTTSの虚の振動数はそれぞれ140.9i, 39.9i, 338.5i cm⁻¹。RT1, RT2の全電子エネルギー(B3LYP/631A//B3LYP/631A)はそれぞれ-3455.47672, -191.91197 hartree。

結合(1.991 Å)に比べて1.7, 3.3%長くなった。この傾向はMe₂CuLiの *trans*-シナミル後メチルの錯体でC-Cu結合距離(1.99 Å)が原系(1.95 Å)より長いというEXAFSによる実験結果の傾向と一致する⁴⁵。大きな構造上の変化はC⁴-Cu-C⁵の角度である。CPdではすでに曲がっており、Cuと結合している四種類の炭素との結合距離はCPopでもCPdでもほぼ等しく(2.025 Å~2.089 Å), Cu¹とそのまわりの炭素はほぼ平面上にある(Cu(III) d⁸の配位形式^{21,22})。この配位が銅からオレフィンへの電子移動を可能にし(図3-1-3c)、オレフィンの炭素-炭素結合の長さ(1.410 Å)は原系アクロレイン(RT2, 1.338 Å)と生成物(PD, 1.515 Å)の中間にあり、¹³C-¹³CのNMRカップリング測定の結果から得られた知見と一致する。CPdでC⁵-Li²結合は長くなり(2.468 Å)、一方C⁵はLi¹との相互作用を開始し(2.351 Å)、Li¹-C⁴結合が長くなる(2.237 Å, RT1での2.070 Åよりも14.5%の伸び)。

錯体CPopでは、Li¹と結合をつくる相手はC⁴からC⁵に移りC⁵と結合をつくっている。C⁴とLi²との結合は切れ、C⁴H₃基はLiの配位がない4配位である。また、アセチレンへの付加反応、シクロヘキセンへの共役付加反応、有機ハロゲン化物への置換反応で著者が報告したように、有機銅会合体のクラスターの再配列は2配位のリチウムと5配位の炭素との解離によって起きる。今回の理論検討で、このクラスターの開環は溶媒和のない状態でも起きていることが明らかになった。

CPopにおけるキュブリオシクロプロパン構造は、CPopでCu¹が若干C³の方に寄っているほかはCPdと同様である。O-C¹結合(1.305 Å)はアクロレインのそれ(1.216 Å)よりも7.3%伸び(PDではRT2に比べて8.8%の伸び)、C¹-C²結合(それぞれ1.402 Å)は5.0%(PDでは6.3%)RT2よりも縮んだ。Li²-O結合の距離1.767 ÅはPDでのLi²-O結合距離(1.775 Å)に近く、すでにLi-O結合が形成されている。Li¹はOに1.993 Åの距離で配位しており、Li¹-C^b結合は伸びCPopで2.263 Åの長さになった。先程のべた電荷の変化は、この構造の変化に対応しており、CPopでアクロレインがエノラート構造に変化したことを示している。

CPopから炭素-炭素結合生成が起きると遷移状態TSに変化する。CPopからPDとの間の反応経路上にTSがあることはIRC解析で確かめた。CPopからTSへの活性化エネルギーは10.4 kcal/molであった。この過程での構造変化は図3-1-4で見ることができる。もっとも大きな変化はC³-C⁴結合生成である。C⁵-Li結合がCPopの2.279 Åから2.419 Åに6.0%伸びており、C⁴-Cu-C⁵部分が会合体の残りとして切り離される。この遷移状態は2量体1分子とアクロレインか

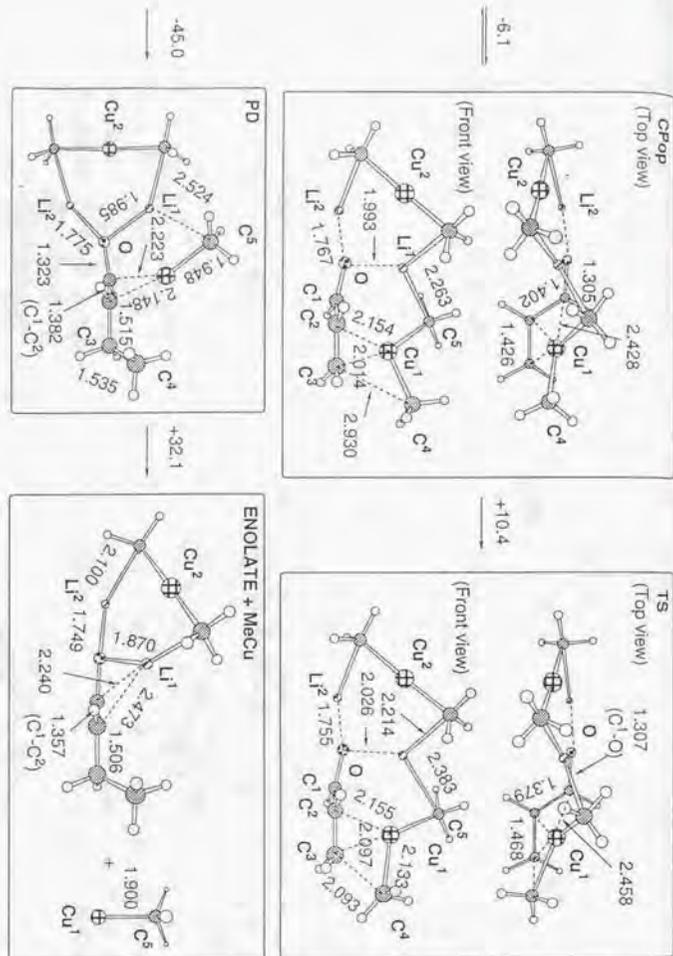


図3-1-5 (continued).

らなっており、 Me_2CuLi 2量体が活性種であるとする速度論的研究によって得られた結果に対応する遷移状態である。TSにおける局在化軌道 LMO1 (図3-1-6) の図は、 $\text{C}^2\text{-C}^3\text{-C}^4$ 平面で切断されたもので、 C^3 と C^4 の間の炭素-炭素結合生成に対応する。 $\text{C}^2\text{-C}^3\text{-Cu}^1$ 平面で切断された LMO2 の図では、銅の $3d_{xz}$ 電子が $\text{Cu}^1\text{-C}^3$ 結合に関与していることがわかる。注目すべきことは、 $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-Cu}^1$ 平面上の LMO3 で、エノラートの π 軌道が $\text{Cu}^1(\text{III})$ の安定な配位子として働いていることである。

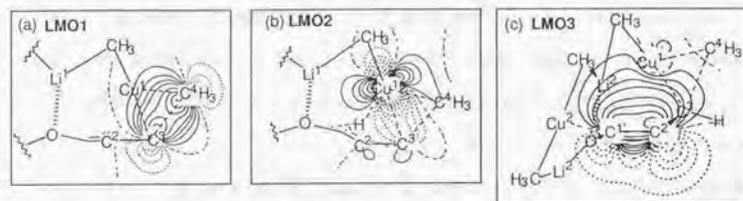


図3-1-6 TSでの局在化 Kohn-Sham 軌道の等高線図 (B3LYP/631A): (a) $\text{C}^2\text{-C}^3\text{-C}^4$ 平面での LMO1, (b) $\text{C}^2\text{-C}^3\text{-Cu}$ 平面での LMO2, (c) $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-Cu}^1$ 平面での LMO3. 等高線の単位は $\text{e}\cdot\text{a.u.}^{-3}$ で -0.30 から $+0.30$ の範囲で、間隔は 0.05 . 正の値は実線、負の値は波線、節面は長いダッシュ。

PD は、ブタナルエノラートと $\text{MeCu}(\text{I})$ の π 錯体であり、 $\text{MeCu}(\text{I})$ で弱く配位しており (PD での $\text{Cu-C}^1, \text{Cu-C}^2$ の距離はそれぞれ $2.223, 2.148 \text{ \AA}$), C^5 と Li^1 の距離は 2.524 \AA と TS に比べてさらに弱くなっている。溶液中では MeCu は多量体になって沈殿する。気相中では、リチウムエノラート (ENOLATE) と MeCu の解離は PD に比べて 32.1 kcal/mol だけエネルギー的に損である。

共役付加の立体化学という話題で忘れてはならないのがエノンの *s-cis,trans* 立体化学に起因する生成物エノラートの立体化学である。これは昔反応機構のプロープとして用いられてきた構造パラメータである *s-cis* の付加の遷移状態は、反応中心に関して *s-trans* の遷移状態と同様であり、そのエネルギーは *s-trans* の遷移状態に比べて 2.7 kcal/mol 安定だった (図3-1-7)。すなわち、今回の立体化学の検討に付随して、アクロレインについてこの問題について検討したところ、*s-cis, s-trans* とともに全く問題なく反応にかかわることができることを意味している。

以前にいわれていたように *s-cis, s-trans* 問題が反応機構に大きくかかわるといふ仮説は根拠がないことがわかった^{2,46}。

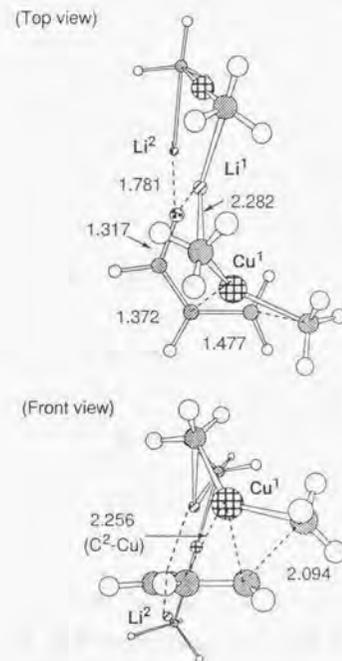


図3-1-7 (Me_2CuLi_2) の *s-cis* アクロレインへの共役付加反応の炭素-炭素結合生成の TS, 結合長は B3LYP/631A レベルで単位は Å .

3-1-3-3. 溶媒和の効果

溶媒和効果を、反応の重要な段階である炭素-炭素結合生成の遷移状態 (TS) について B3LYP/321A レベルで検討した。TS の2つのリチウム原子に水分子を1分子ずつ、2量体の結晶構造 A^{S} と同様に配位した。溶媒和した TS ($\text{TS}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 全体の構造、特にアクロレイン部分とアクロレインに結合した原子の構造は、溶媒和を考慮しない構造 (TS) と似ていることがわかった (図3-1-8)。最も大きな違いは $\text{Li}^2\text{-C}^5$ 結合が溶媒和で長くなった (3.096 \AA) ことである。溶

媒和したTSと溶媒和した原系⁴⁷に対するエネルギー差(-3.4 kcal/mol, B3LYP/631A//B3LYP/321A)は溶媒和のない場合のエネルギー差(-4.3 kcal/mol, B3LYP/631A//B3LYP/321A)と本質的に変わらない⁴⁸.

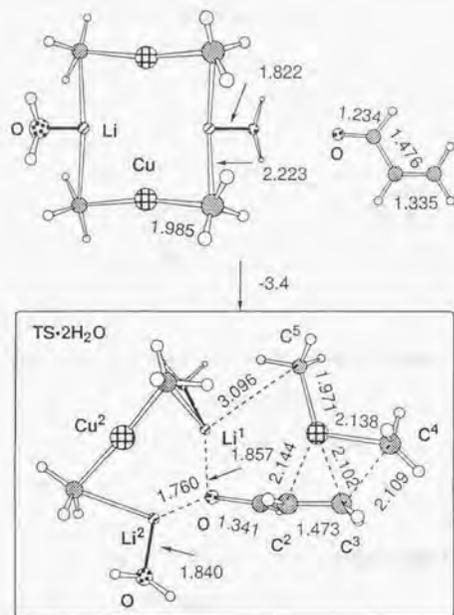


図3-1-8. $[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{H}_2\text{O})]_2$ のアクロレインへの共役付加反応での原系と遷移状態の構造. 結合長はB3LYP/321Aレベルで単位はÅ. エネルギー変化はB3LYP/631A//B3LYP/321Aレベルで単位はkcal/mol. $[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{H}_2\text{O})]_2$ およびアクロレインの全電子エネルギーは, B3LYP/631A//B3LYP/321Aレベルでそれぞれ, -3608.34614および-191.91127 hartree.

3-1-3-4. $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ と Me_2CuLi のアクロレインへの反応

アセチレンへの付加反応及びアクロレインへの共役付加反応における R_2CuLi 2量体のうち, 半分の R_2CuLi 部分は反応に関与するが残りの部分は関与しないというのが理論計算からの示唆である. また, THF溶液中では, $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ が単量体で存在することが分子量測定から明

らかにされている⁴⁹. それゆえ, 我々は塩素で架橋した会合体 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}(\text{RT1-LiCl})$ の反応がすみやかに起こるかどうか検討した. 図3-1-9で示したように, RT1の6員環が開裂したopen錯体(CPop-LiCl)の構造と共役付加の遷移状態(TS-LiCl)の構造は, 2量体の反応と本質的に同じであることを示した. 図3-1-3bに示したように, 活性化エネルギー9.8 kcal/molは2量体の場合(10.4 kcal/mol)とほとんど変わらなかった.

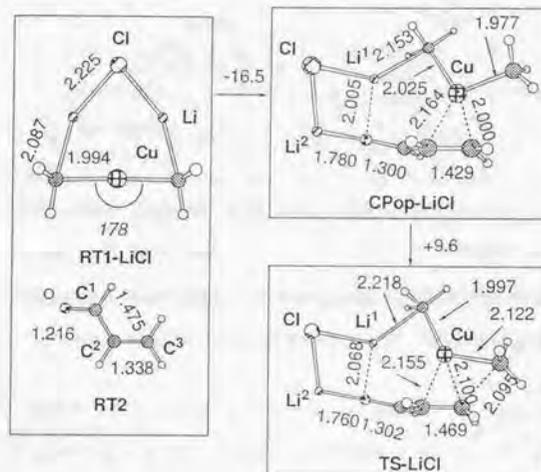


図3-1-9. $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアクロレインへの共役付加反応での原系とopen錯体, 遷移状態の構造. 結合長はB3LYP/631Aレベルで単位はÅ. エネルギー変化はB3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルで単位はkcal/mol. $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}(\text{RT1-LiCl})$ の全電子エネルギーは, B3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルでそれぞれ, -2195.57684 hartree. 遷移状態での虚の振動数の値は $334.0i \text{ cm}^{-1}$.

会合体の構造と反応性の相関について詳細に調べるため, 最小単位の会合体である Me_2CuLi 単量体(以前理論的な検討が行われた⁵⁰)のアクロレインへの共役付加反応についても調べた(エネルギー変化は図3-1-3c, 構造は図3-1-10).

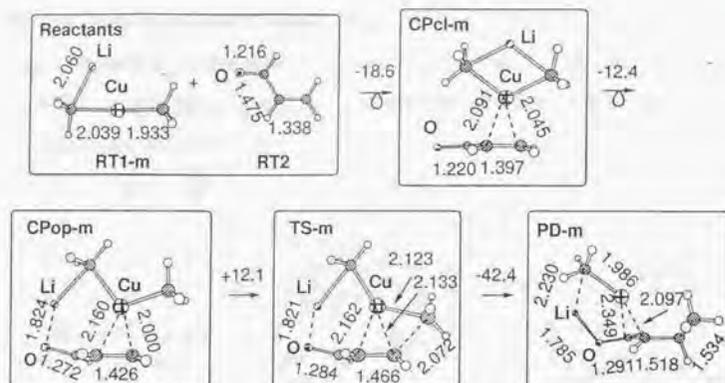


図3-1-10 Me_2CuLi のアクロレインへの共役付加反応での原系、錯体、遷移状態、生成物の構造。結合長はB3LYP/631Aレベルで単位はÅ。エネルギー変化はB3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルで単位はkcal/mol。遷移状態での虚の振動数の値は $356.5i \text{ cm}^{-1}$ 。 $\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{RT1-m})$ の全電子エネルギーは、B3LYP/631A//B3LYP/631Aレベルでそれぞれ、 -1727.68718 hartree。

Me_2CuLi 2量体と異なり、 Me_2CuLi 単量体 RT1-m の最安定構造は開環している。会合体の構造は小さすぎて2量体で見いだしたように直線型の Me-Cu-Me のアニオンを完全に安定化できない (Me_2CuLi は2量体よりも不安定)。アクロレインへの錯体形成の際、 CPcl-m を形成する。この過程で銅-オレフィン錯体形成とともに RT1-m の4員環が閉じているのが特徴的である。その結果、錯体のエネルギーは原系よりも18.6 kcal/molも安定である。 Me_2CuLi 単量体は小さすぎるため、酸素原子に対カチオンは配位していない。さらに開環した錯体 CPop-m 及び炭素-炭素結合生成の遷移状態 TS-m も求まった。 RT1-m の4員環が開環していることから、open錯体は RT1-m を経て直接生成する可能性がある。(CPlI のようなLi-カルボニル錯体も存在するに違いないが、反応に直接関与しなさそうなので、これ以上求めなかった。また CPcl-m および CPop-m の間の異性化の遷移状態もあるかもしれない。) CPop-m から TS-m への活性化エネルギー12.1 kcal/molは、これまでの会合体の反応の活性化エネルギーと同様である。 Me_2CuLi の反応のポテンシャルエネルギー曲面上の定常点は、これまでの(Me_2CuLi)₂および $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl}$ の反応の定常点の「core構造」と解釈することも可能である。生成物はリチウ

ムエノラートと MeCu の混合錯体である。それゆえ、もし RT1-m が溶液中に形成した場合には単量体のまま反応する可能性があることを示した。

3-1-3-5. ^{13}C NMR 化学シフト計算

^{13}C NMR化学シフトの実験値は、我々の理論計算の値と比較することができる。NMR測定で用いられた10-メチル- $\Delta^{1,9}$ -2-オクタロンと $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiI}$ の錯体は現在の研究と最も近いケースである¹⁶。現在の計算機能力では、この化合物自身の計算は不可能であるが、基質が異なっても錯体と原系との化学シフトの差に関して議論することは不可能ではない。実際、3-2節では2-シクロヘキセノンへの共役付加の錯体についても検討し、アクロレインへの共役付加反応の場合と同じ傾向を示した。2量体のアクロレインへの付加反応のLi-カルボニル錯体 CPlI 、銅-オレフィン/リチウム-カルボニルの2種類の錯体 CPcl 、 CPop について ^{13}C NMR化学シフトを検討した。

実験的には、いくつかの中間体(その構造異性体のためシグナルは複数個存在する)が生成し(図3-1-11)これらの中間体の濃度は共役付加反応が進行するとともに減少する。H, I, Jは観測されたシグナルで同定された中間体の構造である¹⁶。リチウム-カルボニル錯体 CPlI での計算値は実験的に同定されたリチウム-カルボニル錯体Hの値と一致する⁵¹。銅-オレフィン錯体I, Jで、オレフィン炭素はかなり大きな高磁場シフトを示す一方、カルボニル炭素の値の変化は小さい。IとJのオレフィン炭素の化学シフトの変化は、 CPcl あるいは CPop のどちらかによって定量的に説明される。一方、 CPop でのカルボニル基はエノラートの性質を帯びており、カルボニル炭素のシグナルは30.4 ppm高磁場シフトした。IおよびJでのカルボニル炭素の化学シフトはそれぞれ5.9 ppm, 8.9 ppm高磁場シフトしており、これは CPcl と CPop との化学シフト変化の間にあり、約2:1の割合の平衡にあるとすれば実験的傾向を説明できる。しかしながら化学シフトのデータの解釈はすでに得られたエネルギー変化と一致しない。すなわち、 CPcl は CPop よりも4.9 kcal/mol不安定であり、 CPop から CPcl への変換のエネルギー障壁はほんの1.2 kcal/mol (CPop と TSiso2 との差)である。IおよびJのNMR化学シフトのデータを説明するには、さらなる研究が必要と思われる⁵²。実際、3-2節でのべるように、シクロヘキセノンへの付加反応のopen錯体とclosed錯体の化学シフト変化の傾向もアクロレインの場合と同様であ

る。しかしながら、現時点ではCPIIのようなリチウム-カルボニル錯体は化学種Hと同定でき、IおよびJがCPopあるいはCPClのような銅-オレフィン錯体であると同定できる。

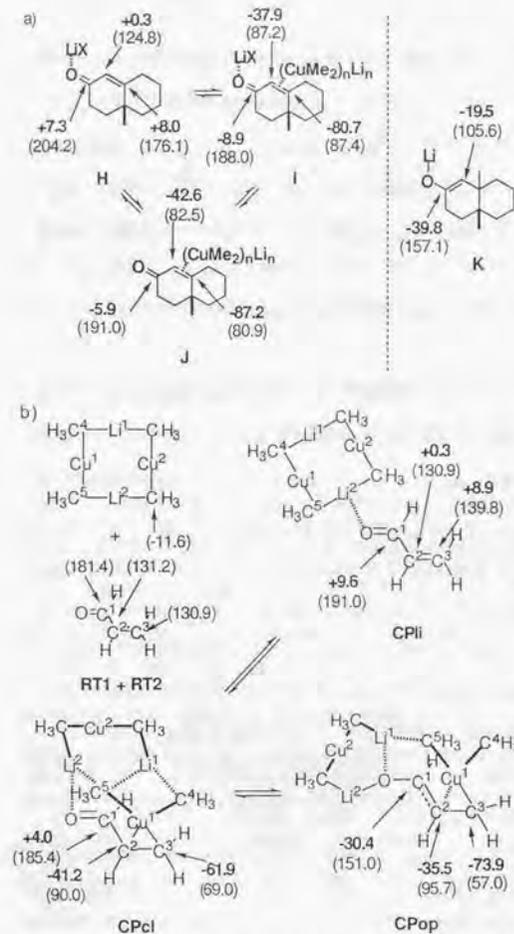


図3-1-11 ¹³C NMRのデータの(a)実験値と(b)計算値。カッコ内はMe₄Siを基準とした化学シフト, 太字は原系のカルボニル化合物を基準とした化学シフト変化。(a) 10-メチル- $\Delta^{1,9}$ -2-オクタ

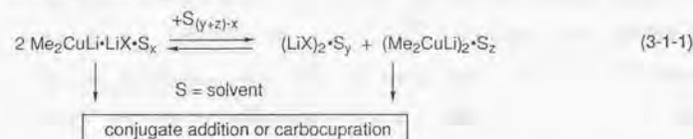
ロンとMe₂CuLi・LiIの共役付加反応におけるエノンと銅アト試薬の錯体の代表的な実験値。(ref.16) (b) ¹³C NMR化学シフトの GIAO-B3LYP/631A レベルの計算値(カッコ内) およびアクロレインを基準としたときの化学シフト変化(太字)。構造の三次元的表示は図3-1-5を参照。

3-1-4 考察

上の結果は、有機銅アト錯体会合体の不飽和カルボニル化合物の共役付加反応に関する最初の理論解析である。図3-1-4および3-1-5に示したエネルギー変化と構造は、実験的観測に基づいた銅アト錯体の反応機構の基本的な骨格と一致している。本研究では、第一に2量体が直接共役付加反応を起こす過程が存在することを明らかにし、第二にはリチウムと銅の協同効果が反応を活性化することを示した。一連の錯体は互いに平衡で存在し、その後不可逆的な炭素-炭素結合生成が起きる。図3-1-1で議論したような、従前の反応機構とも一致する。以前提唱された銅-オレフィン錯体の形成を理論的に支持するとともに、3中心相互作用の錯体CPopの構造を新しく提唱した。これらの錯体は容易に変換しあい、生成物は、2種類の銅-オレフィン錯体のうちCPopのみを経由して得られる。興味深いことにオレフィンの面選択とCu(III)の選元的脱離を含む炭素-炭素結合生成は別個の段階であり、これらの段階の ΔG^\ddagger は反応条件に依存することも示した。

会合体からアクロレインへの電荷移動は、銅を経由して起こり、この反応機構は以前提唱されていた1電子移動機構と見かけ上いくつか共通性をもつ⁵³。オレフィンの結合の異性化はMe₂CuLiの立体的に嵩高い置換基を有するcis-エノンへの共役付加反応の中で起き、一電子移動の兆候としてしばしば取り上げられている。しかし、LiIを加えるだけでエノンのE/Zの異性化が起きるという報告もあるが、その重要性はいまでは疑問視されていない⁵⁴。また、本研究で新たに提唱できた“open経路”をもとにするとC(α)-C(β)結合が回転することで異性化が説明可能である⁵⁵。こうして、原系とCPopとの間の過程は可逆的でありCPopでのエノラート部分はCu(III)への配位子として認識されている。CPopでのCu(III)中心へ強い配位子が配位すればエノラートと銅との配位結合が弱まり(すなわちFのような中間体の生成)、結果として二重結合の異性化が起きる(原系に戻った後に)。

我々は、2量体と $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の反応の定常点における構造とエネルギー変化の類似性を見いだした。これは会合体が適度な大きさで、直線型の Me-Cu-Me の2つのアニオン性を有するメチル基を十分安定化できる限り、熱力学的に安定な化学種として存在しうる。また反応中でも電子の流れを合理的にできる。エーテル中で $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ が主な存在種であるという観点から、2量体の関与は不合理ではない。一方、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の共役付加の活性化エネルギーが2量体の場合と同様な値を示すことから、 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiX}$ の溶液中の濃度が高ければ⁴⁹ 反応活性種になってもよい。 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiI}$ のエーテル溶液中 $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ が支配的であることは下式の平衡式で表される。



共役付加反応とカルボメタル化反応の生成物は互いに全く異なるが（後者では生成物で銅は炭素と共有結合しているが、前者は緩く結合している）、その類似性はこれまで正しく認識されてこなかった。しかしながら、今回の理論解析によって、図3-1-12に示すような共通の類似性が明らかになった。これらの反応で、銅アート錯体は電子で満たされたd軌道を通じ、オレフィンあるいはアセチレンに電子を与える（図3-1-12a, b）。そのその他の炭素-炭素結合の末端に結合する電子の“ため池”に流れ込む。その“ため池”の役割を果たすのは共役付加反応ではカルボニル酸素（図3-1-12a）、アセチレンへのカルボメタル化ではアセチレン末端の炭素(C^1)である（図3-1-12b）。同様な電子の流れは MeX ($\text{X} = \text{ハロゲン, トシロキシ}$) の置換反応でも提唱した（第4章）。 Cu(III) を含む化学種が還元的脱離を起こし、炭素-炭素結合が生成する。 Me_3Cu の還元的脱離の遷移状態は最近理論計算を根拠に提唱され²⁴、本研究でのアセチレンへの付加反応やアクロレインへの共役付加反応の遷移状態と顕著な類似性を示す。

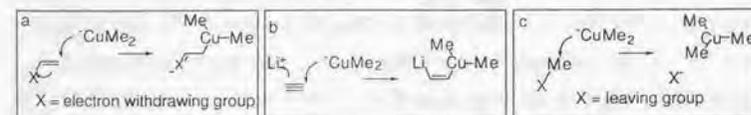


図3-1-12

図3-1-13に示したように、これらの三種類の遷移状態ではC-C結合が短く平面4配位に近い。四番目の配位子の構造（波線で記した）の違いは分子間と分子内の配位の違いに帰結する。

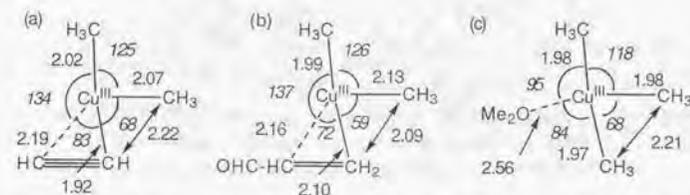


図3-1-13 (a) アセチレンへの $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の付加, (b) アクロレインへの $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の共役付加, (c) $\text{Me}_3\text{Cu}(\text{Me}_2\text{O})$ の還元的脱離の各遷移状態構造の比較(B3LYP/631A)。結合距離の単位はÅ, イタリックで示された値は角度で単位はdegree。

カルボメタル化反応のように、共役付加反応の現反応機構は“trap-and-bite”過程で現われ、第一段階では、基質と強く結合するために会合体が開環し、基質を捕捉する。続いて炭素-炭素結合が生成する。この意味で、アセチレンへの付加が MeLi の銅で駆動された1,2-付加というのと同様に、共役付加は、銅で駆動された MeLi の1,4-付加というように解釈することができる。求核反応および塩基の反応で会合体の開環する経路は、有機銅試薬のみ見られることなく、一般的な反応機構であると考えたほうがよい。このことは第1, 5章で述べた通りである。

この開環過程の特長は、金属の配位で活性化された配位可能な求核種の求電子剤の中心への攻撃で認められる push-pull 機構と理解できることである。

2量体のアクロレインへの共役付加反応に関する本研究で特徴的なのは、遷移状態において、酸素にリチウムが2つとも配位していることである。このような求電子部分の二重活性化は、最近の丸岡らの二点配位型 Lewis 酸によって反応が活性化されるという実験的事実とも関連した興味深い点である⁵⁶。

References and Notes:

- 1 Reviews: Posner, G. H. *Org. React.* 1972, 19, 1-113. Kozlowski, J. A. *Comprehensive Organic Synthesis*; Trost, B. M.; Fleming, I. Eds.; Pergamon, Oxford, 1991; Vol. 4; p.169-198. *Organocopper Reagents*, R. J. K. Taylor, Ed.; Oxford Univ. Press, UK, 1994.
- 2 House, H. O.; Respass, W. L.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* 1966, 31, 3128-3141. Cf. Gilman, H.; Jones, R. G.; Woods, L. A. *J. Org. Chem.* 1952, 17, 1630-1634.
- 3 House, H. O.; Umen, M. J. *J. Org. Chem.* 1973, 38, 3893-3901. House, H. O. *Acc. Chem. Res.* 1976, 9, 59-67. Smith, R. A. J.; Hannah, D. J. *Tetrahedron* 1979, 35, 1183-1189.
- 4 Casey, C. P.; Cesa, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 4236-4244. Bertz, S. H.; Dabbagh, G.; Cook, J. M.; Honkan, V. J. *Org. Chem.* 1984, 49, 1739-1743.
- 5 (a) Yamamoto, Y.; Nishii, S.; Ibuka, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 617-618. (b) 銅(I)塩触媒存在下でのGrignard試薬のイソプロロンへの付加反応で、β位同士が結合したイソプロロン2量体が副生成物として生成した。See: Hooz, J.; Layton, R. B. *Can. J. Chem.* 1970, 48, 1626-1628.
- 6 Krauss, S. R.; Smith, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 141-148.
- 7 (a) van Koten, G.; Noltes, J. G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 940-941. (b) Pearson, R. G.; Gregory, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 4098-4104.
- 8 Lorenzen, N. P.; Weiss, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 300-302. Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* 1990, 9, 1720-1722.
- 9 Böhme, M.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *Organometallics* 1994, 13, 4237-4245.
- 10 Bertz, S. H.; Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. J.; Snyder, J. P. *Organometallics* 1995, 14, 1213-1220.
- 11 Whitesides, G. M.; Fischer Jr, W. F.; San Filippo Jr, J.; Bashe, R. W.; House, H. O. *J. Am. Chem. Soc.* 1969, 91, 4871-4882. Johnson, C. R.; Dutra, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 7777-7782 and 7783-7788. Guo, C.-y.; Brownawell, M. L.; San Filippo Jr, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6028-6030.
- 12 (a) Hallnemo, G.; Olsson, T.; Ullenius, C. *J. Organomet. Chem.* 1984, 265, C22-24. (b) Ullenius, C.; Christenson, B. *Pure Appl. Chem.* 1988, 57-64.
- 13 Krause, N.; Wagner, R.; Gerold, A. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 381-382.
- 14 PRDDOで計算されたアクロレインへのπ錯体はMe₃CuLi₂で行われた。Snyder, J. P.; Tipword, G. E.; Splanger, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1507-1510.
- 15 Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 3063-3066. Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 6015-6018.
- 16 Bertz, S. H.; Smith, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8276-8277.
- 17 Ouannes, C.; Dressaire, G.; Langlois, Y. *Tetrahedron Lett.* 1977, 10, 815-818.
- 18 Hope, H.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.; Sandell, J.; Xu, X. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 4337-4338.
- 19 Mobley, T. A.; Müller, F.; Berger, S. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1333-1334.
- 20 McGarrity, J. F.; Ogle, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1805-1810. McGarrity, J. F.; Ogle, C. A.; Brich, Z.; Loosli, H.-R. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 1810-1815.
- 21 Cu(III)の酸化状態の形式は計算により電荷が+1程度と、+3よりも圧倒的に小さいことで疑問が表明された。この提案は、遷元的脱離のような有機金属化学での基本的な概念を真っ向から否定するものであり、我々はこれに賛同しない。See: Snyder, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 80-81. Käupp, M.; von Schnering, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 986. Snyder, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 986-987.
- 22 有機銅(III)化合物のX線結晶構造解析の例。Willert-Porada, M. A.; Burton, D. J.; Baenziger, N. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 1633-1634. Neumann, D.; Roy, T.; Tebbe, K.-F.; Crump, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1482-1483. Eujen, R.; Hoge, B.; Brauer, D. J. *J. Organomet. Chem.* 1996, 519, 7-20.
- 23 ジメチル銅(II)酸リチウム以外の有機銅(II)酸リチウムでは、あるいは有機銅試薬が配位子によって十分に配位していれば、アルキル銅は溶液中に残る
- 24 (a) Dorigo, A. E.; Wanner, J.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 476-478. (b) Snyder, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 11025-11026.
- 25 Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2902-2913.
- 26 (a) Snyder, J. P.; Tipword, G. E.; Splanger, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1507-1510. (b) Snyder, J. P.; Splangler, D. P.; Behling, J. R.; Rossiter, B. E. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 2665-2667. Stemmler, T. L.; Barnhart, T. M.; Penner-Hahn, J. E.; Tucker, C. E.; Knochel, P.; Böhme, M.; Frenking, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 12489-12497. Huang, H.; Alvarez, K.; Cui, Q.; Barnhart, T. M.; Snyder, J. P.; Penner-Hahn, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8808-8816, and 1996, 118, 12252 (correction).
- 27 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648-5652.
- 28 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785-789.
- 29 Scuseria, G. E.; Scheiner, A. C.; Lee, T. J.; Rice, J. E.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 2881-2890. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Raghavachari, K.; *J. Chem. Phys.* 1987, 87, 5968-5975.
- 30 Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* 1992, 97, 2571-2577.
- 31 Hehre, W. J.; Radom, L.; Schleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; John Wiley: New York, 1986. References cited therein.
- 32 Fukui, K. *Acc. Chem. Res.* 1981, 14, 363-368. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.* 1989, 90, 2154-2161.
- 33 Gonzalez, C.; Schlegel, H. B. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 5523-5527.
- 34 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* 1988, 88, 899-926. NBO Version 3.1 in Gaussian 94 package implemented by Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F.
- 35 Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* 1970, 19, 553-566.
- 36 Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* 1977, 66, 3045-3050.
- 37 Boys, S. F. *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*; (Ed.: P. O. Lowdin) Academic Press: New York, USA, 1968, p. 253-262. Haddon, R. C.; Williams, G. R. *J. Chem. Phys. Lett.* 1976, 42, 453-455.
- 38 総説: de Dios, A. C. *J. Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectr.* 1996, 229-278.
- 39 Ditchfield, R. *Mol. Phys.* 1974, 27, 789-807.
- 40 Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* 1996, 104, 5497-5509. S. M. thanks Dr. M. J. Frisch for a preprint before publication.
- 41 GAUSSIAN 94, Revision B.2, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN, Inc.; Pittsburgh, PA, 1995.
- 42 Cf. (a) Bernstein, M. P.; Collum, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 789-790. (b) Willard, P. G.; Liu, Q.-Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 3380-3381. (c) Nakamura, M.; Nakamura, E.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 11016-11017. Nakamura, M.; Nakamura, E.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1994, 90, 1789-1798. (d) Yamakawa, M.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6327-6335.
- 43 House, H. O.; Wilkins, J. M. *J. Org. Chem.* 1976, 41, 4031-4032.
- 44 House, H. O.; Wilkins, J. M. *J. Org. Chem.* 1978, 43, 2443-2454. Cf. Klein, J.; Levené, R.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans 11* 1973, 1971-1978.
- 45 Barnhart, T. M.; Huang, H.; Penner-Hahn, J. E. *J. Org. Chem.* 1995, 60, 4310-4311.

- 46 Riviere, M. H.; Tang, P.-W. *Bull. Chim. Soc. Fr.* 1973, 7, 2455-2460.
- 47 図 3-1-8の原系は、以前報告された水で溶媒和された2量体 (refs. 9 and 10)の異性体であり、B3LYP/321A//B3LYP/321Aレベルで、以前報告された立体化学を有する構造に比べて0.7 kcal/mol安定である。
- 48 第2章で述べたほとんどの定常点の計算はB3LYP/631A およびB3LYP/321A レベルで行った。(2-1節の図2-1-11にはB3LYP/321Aレベルのグラフを示した。)構造は非常に似ており、異なるレベルでも定量的な比較が可能である。エネルギープロファイルもまた両レベル間で似ており、エネルギーの変化の度合(たとえば原系と遷移状態の間のエネルギー差)に違いが見られるが、定性的な議論は可能である。この差は、おそらく321Aの基底が酸素と金属間の相互作用エネルギーを過大評価することによるのであろう。
- 49 Gerold, A.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Kronenburg, C. M. P.; Krause, N.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 755-757.
- 50 Dorigo, A. E.; Morokuma, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 1884-1886.
- 51 これが銅-エノン間の錯体であるか単にハロゲン化リチウムとエノンとの間の錯体であるのかは実験では判断できない。
- 52 この不一致に関していくつかの説明が可能である。実験はエノンであるのに対して、計算のモデルは単にアクリレンにすぎない。現時点での、B3LYP/631Aレベルで最適化されたB3LYP/631AレベルのNMRの化学シフト計算は十分に精度は高くない。分極関数を加えた構造最適化に (ref. 39 and see also: Schindler, M.; Kutzelnigg, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 1360-1370.) triple-zeta plus polarizationの基底関数系を用いたレベルの計算が必要であるという論文もある (ref. 40 and Sieber, S.; Schleyer, P. v. R.; Gauss, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6987-6988. Reference cited therein.). また溶媒効果を考慮していないことが誤差を生み出す原因になっている可能性もある。弱いリチウムとカルボニル酸素との π -配位があるCPelでは、Li⁺が強く配位しているCPopに比べてリチウムが溶媒の配位をより多く受け取る能力を持っており、CPelが溶液中CPopよりも安定になる可能性がある。
- 53 錯体と遷移状態においては、RB3LYP-UB3LYPの不安定性が見られなかった。
- 54 Corey, E. J.; Hannon, F. J. Boaz, N. W. *Tetrahedron* 1989, 45, 545-555.
- 55 House, H. O.; Weeks, P. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 2770-2777.
- 56 Ooi, T.; Takahashi, M.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11307-11308. Asao, N.; Liu, P.; Maruoka, K. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2507-2509.

Chapter 3-1: Cartesian Coordinates

CP1i

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3647.41138
 E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -3643.19467

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	8	-1.687316	-1.473005	.398773
2	3	-.071477	-.656951	1.164992
3	6	1.514769	-2.056507	1.485825
4	6	-.686547	1.177511	2.216986
5	29	-.138606	1.819433	.427363
6	29	2.087154	-1.115480	-.160586
7	1	2.380949	-2.716877	1.640074
8	1	.648730	-2.738129	1.429668
9	1	1.434717	-1.498964	2.437399
10	1	-.854295	2.140103	2.724160
11	1	.058086	.672159	2.858583
12	1	-1.635135	.627335	2.334785
13	6	2.888070	-.381849	-1.838939
14	1	3.579554	-1.206537	-2.060782
15	1	2.277946	-.286577	-2.757963
16	1	3.540461	.512526	-1.799641
17	6	.316798	2.715289	-1.298797
18	1	-.362281	3.576837	-1.231955
19	1	1.316687	3.174097	-1.427666
20	1	.062147	2.243660	-2.267430
21	3	1.531825	1.037086	-1.203266
22	6	-2.635646	-.875276	-.103441
23	1	-2.645511	.230945	-.110713
24	6	-3.781473	-1.548768	-.710392
25	1	-3.775326	-2.635779	-.707382
26	6	-4.783171	-.833308	-1.241341
27	1	-4.765861	.254650	-1.232775
28	1	-5.648080	-1.303000	-1.699641

TSisol

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3647.40241
 E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -3643.19984

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-2.114831	1.794219	-0.280620
2	29	-1.997633	-0.282869	0.237982
3	6	-0.771121	-0.657957	1.826419
4	3	1.819118	1.941460	0.312812
5	6	-2.973084	0.922802	-1.014161
6	6	-2.904731	-1.982373	-0.237637
7	1	-4.044521	0.963841	-0.842204
8	1	-2.693039	0.621004	-2.022118
9	1	-2.485405	2.372553	0.563179
10	1	-2.152269	-2.741775	-0.494590
11	1	-3.419426	-2.314557	0.671822
12	1	-3.624307	-1.918133	-1.057478
13	1	-1.480595	-0.279736	2.574740
14	1	-0.581088	-1.702872	2.134279
15	1	0.157511	-0.086671	2.001864
16	3	0.312881	-1.387477	0.236915
17	6	-0.734847	1.873802	-0.579639
18	1	-0.413908	1.306719	-1.476528
19	8	0.145498	2.527512	0.053832
20	29	2.646042	-0.423130	-0.179153
21	6	3.715265	1.152988	0.400621
22	1	4.702807	0.673081	0.439880
23	1	3.588991	1.576625	1.416175
24	1	3.862549	2.008702	-0.286662
25	6	1.894939	-2.145873	-0.834383
26	1	2.775277	-2.495031	-1.391619
27	1	1.693046	-2.964766	-0.116297
28	1	1.080982	-2.172711	-1.583916

CPc1

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3647.40428
 E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -3643.20393

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.485052	1.898583	-.679502
2	1	2.424162	-2.692630	.401178
3	29	-1.563971	-.554888	.233335
4	6	-2.642131	1.175548	-.221090
5	1	-4.039635	-.421024	-.688315
6	6	-.368776	-.182148	1.866950
7	1	-1.146784	-.526216	2.569083
8	1	.534190	-.745218	2.158267
9	1	-.174914	.855537	2.192662
10	6	-1.410977	-2.514663	-.253371
11	1	-2.430472	-2.912944	-.241125
12	1	-1.017553	-2.709927	-1.262037
13	1	-.851686	-3.152892	.457034
14	3	.651337	1.620051	.523805
15	3	.574689	-1.626400	.269252
16	29	2.446475	-.033798	-.197755
17	6	2.687057	1.922216	.048782
18	1	3.771547	1.966841	-.129565
19	1	2.253603	2.628610	-.679136
20	1	2.569305	2.386598	1.047968
21	6	2.489462	-2.008869	-.468983
22	1	3.533141	-2.106809	-.799772
23	1	1.900803	-2.474638	-1.280119
24	6	-3.106324	.065123	-.955501
25	1	-3.118175	1.504327	.700105
26	1	-2.791054	-.072888	-1.987814
27	8	-.813871	2.722884	-.022923
28	1	-1.155752	1.646395	-1.709736

TSiso2

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3647.40241

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -3643.19984

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-2.114831	1.794219	-0.280620
2	29	-1.997633	-0.282869	0.237982
3	6	-0.771121	-0.657957	1.826419
4	3	1.819118	1.941460	0.312812
5	6	-2.973084	0.922802	-1.014161
6	6	-2.904731	-1.982373	-0.237637
7	1	-4.044521	0.963841	-0.842204
8	1	-2.693039	0.621004	-2.022118
9	1	-2.485405	2.372553	0.563179
10	1	-2.152269	-2.741775	-0.494590
11	1	-3.419426	-2.314557	0.671822
12	1	-3.624307	-1.918133	-1.057478
13	1	-1.480595	-0.279736	2.574740
14	1	-0.581088	-1.702872	2.134279
15	1	0.157511	-0.086671	2.001864
16	3	0.312881	-1.387477	0.236915
17	6	-0.734847	1.873802	-0.579639
18	1	-0.413908	1.306719	-1.476528
19	8	0.145498	2.527512	0.053832
20	29	2.646042	-0.423130	-0.179153
21	6	3.715265	1.152988	0.400621
22	1	4.702807	0.673081	0.439880
23	1	3.588991	1.576625	1.416175
24	1	3.862549	2.008702	-0.286662
25	6	1.894939	-2.145873	-0.834383
26	1	2.775277	-2.495031	-1.391619
27	1	1.693046	-2.964766	-0.116297
28	1	1.080982	-2.172711	-1.583916

CPop(B3LYP)

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3647.41204

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -3643.21205

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.437073	1.630436	-0.713343
2	6	2.859497	-1.558946	-0.791197
3	6	4.037174	-1.074395	-0.277834
4	29	2.309194	-0.178892	0.065436
5	1	3.327259	1.542158	-1.769545
6	1	3.463215	2.020025	-0.009785
7	1	4.440268	-0.868155	-1.271637
8	1	3.854818	-2.145382	-0.158331
9	1	4.746200	-0.732310	0.483523
10	1	0.842592	1.452516	-1.610146
11	6	1.328821	-1.529184	1.184183
12	1	2.121600	-1.907619	-1.837723
13	1	0.530431	-1.206648	1.879983
14	1	0.964664	-2.398117	0.617741
15	6	0.749432	1.628214	0.508213
16	1	1.305361	1.887757	1.419989
17	8	-0.532543	1.420396	0.636604
18	3	-0.487739	-0.529646	0.278072
19	3	-2.271802	1.719303	0.554022
20	29	-3.007875	-0.432126	-0.206084
21	6	-1.852595	-1.974095	-0.652675
22	1	-2.576063	-2.576943	-1.222819
23	1	-1.516915	-2.634141	0.163855
24	1	-0.998126	-1.871244	-1.348445
25	6	-4.223333	1.107221	0.195553
26	1	-5.201478	0.663003	-0.033236
27	1	-4.186540	2.012002	-0.444562
28	1	-4.332969	1.467614	1.237972

TS

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3647.39539

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -3643.18127

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.594967	-1.561427	-.574358
2	6	-3.054782	-1.416690	-.516312
3	6	-4.195070	.336403	-.597975
4	29	-2.195886	.379277	.143518
5	1	-3.557777	-1.696576	-1.436287
6	1	-3.532520	-1.866235	.354267
7	1	-4.114157	.687200	-1.628690
8	1	-4.325399	1.186436	.079436
9	1	-5.059565	-.316574	-.490276
10	1	-1.094882	-1.452534	-1.536523
11	6	-1.307664	1.941890	.987995
12	1	-2.090669	2.395538	1.611289
13	1	-.471172	1.790758	1.696719
14	1	-.987508	2.725617	.287548
15	6	-.801450	-1.602204	.559475
16	1	-1.286985	-1.792818	1.528264
17	8	.496811	-1.451360	.579305
18	3	.484985	.549309	.262472
19	3	2.211671	-1.805456	.459233
20	29	3.031504	-.342869	-.208967
21	6	1.961240	1.954858	-.600809
22	1	2.729677	2.544615	-1.124829
23	1	1.634733	2.595386	.233993
24	1	1.122083	1.921684	-1.320443
25	6	4.186198	-1.259332	.128323
26	1	5.181700	-.844331	-.079609
27	1	4.116170	-2.134420	-.549227
28	1	4.277879	-1.667634	1.154810

PD

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3647.46711

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -3643.25207

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-2.220285	-1.196050	-.303366
2	6	-3.628312	-1.611171	.071290
3	6	-4.723571	-.713655	-.520994
4	29	-1.783899	.873033	.071506
5	1	-3.798169	-2.644420	-.267731
6	1	-3.723310	-1.632779	1.165402
7	1	-4.646918	-.664972	-1.613802
8	1	-4.641937	.310563	-.136768
9	1	-5.722204	-1.090475	-.272575
10	1	-1.963721	-1.212653	-1.365528
11	6	-1.049096	2.675808	.142630
12	1	-1.924127	3.342030	.133887
13	1	-.490668	2.933441	1.055457
14	1	-.432421	2.983620	-.714665
15	6	-1.177709	-1.198964	.603422
16	1	-1.424617	-1.367196	1.662135
17	8	.108700	-1.053370	.329436
18	3	.739588	.816056	.107641
19	3	1.659058	-1.902525	.171974
20	29	3.149320	-.051121	-.107270
21	6	2.635020	1.856160	-.140194
22	1	3.635443	2.308005	-.221115
23	1	2.198912	2.333462	.755989
24	1	2.083334	2.254647	-1.009424
25	6	3.721223	-1.968661	-.077994
26	1	4.805051	-1.865795	-.223937
27	1	3.406608	-2.648275	-.895436
28	1	3.632379	-2.549090	.862163

ENOLATE

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1967.19894

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -1964.55975

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	2.555121	-.564249	.440171
2	6	3.994316	-.358736	.046271
3	6	4.365933	1.115985	-.181393
4	1	-3.305568	-1.831906	-.910101
5	1	4.655486	-.769767	.824074
6	1	4.205039	-.932435	-.866356
7	1	4.169814	1.715800	.716084
8	1	3.780938	1.545117	-1.003717
9	1	5.428831	1.225337	-.427690
10	1	2.234646	-.134160	1.395213
11	1	-.412698	2.326669	.906227
12	6	-3.315589	-1.168542	-.022286
13	1	-4.322084	-.728297	-.034835
14	1	-3.329658	-1.832534	.864999
15	6	1.676195	-1.335912	-.247988
16	1	2.016244	-1.853023	-1.155356
17	8	.387534	-1.458622	.051294
18	3	.310421	.409500	.077773
19	3	-1.321743	-1.828479	.016099
20	29	-2.163439	.462818	-.010417
21	6	-1.000226	2.079841	.000780
22	1	-1.759116	2.873926	-.046302
23	1	-.342956	2.289140	-.865452

CP-LiCl

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -2387.51505

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -2384.47740

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	0.484708	1.655379	-0.495397
2	6	1.909498	1.553923	-0.539076
3	6	3.067336	-1.110707	-0.381270
4	29	1.317396	-0.277527	0.007186
5	1	2.407754	1.663854	-1.496208
6	1	2.495041	1.896137	0.313994
7	1	3.754876	-0.521164	-0.989520
8	1	2.828502	-2.052029	-0.884909
9	1	3.516665	-1.320833	0.594935
10	1	-0.093993	1.610754	-1.424708
11	6	0.260334	-1.812305	0.798296
12	1	1.045532	-2.489019	1.146341
13	1	-0.363111	-1.629748	1.695359
14	1	-0.335907	-2.412883	0.088760
15	6	-0.240351	1.551194	0.698992
16	1	0.305352	1.670723	1.646035
17	8	-1.524530	1.370590	0.782836
18	3	-1.433775	-0.576086	0.311581
19	3	-3.190668	1.311369	0.158101
20	17	-3.564398	-0.738993	-0.532910

TS-LiCl

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -2387.49948

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -2384.44785

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	.734162	1.534191	-.458480
2	6	2.178401	1.289222	-.343448
3	6	3.242995	-.513163	-.415221
4	29	1.175451	-.509725	.061938
5	6	-.104683	1.598597	.641187
6	1	.273444	1.518224	-1.446072
7	1	2.635228	1.661133	.573165
8	1	2.742385	1.586175	-1.222080
9	1	3.229237	-.887599	-1.441351
10	1	4.119999	.112579	-.260615
11	1	3.292781	-1.346955	.293180
12	6	.051668	-2.085461	.553190
13	1	.764859	-2.891642	.763834
14	1	-.607995	-2.496227	-.230781
15	1	-.556962	-2.018809	1.475034
16	1	.356266	1.693154	1.636219
17	8	-1.404945	1.548173	.609360
18	3	-1.451084	-.485014	.234459
19	3	-3.082532	1.546961	.077490
20	17	-3.653657	-.509680	-.447695

CPcl-m

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1919.62875

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -1917.22640

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-1.494786	-.536550	1.569849
2	3	2.317939	1.423590	-.135301
3	6	-.376566	-1.798867	.202558
4	1	.837842	2.573382	1.092237
5	6	-1.288571	-.794215	.532349
6	29	.589496	-.001341	.065520
7	6	2.519108	-.680833	-.348777
8	1	2.388333	-1.360944	-1.199595
9	1	3.432488	-.101118	-.633983
10	1	2.850893	-1.295589	.498868
11	6	.420508	2.078489	.191552
12	1	-.660369	2.225477	.268541
13	1	.715266	2.714150	-.671898
14	6	-2.183572	-.194134	-.464152
15	1	-.374955	-2.228805	-.798420
16	1	.088057	-2.408321	-.972237
17	1	-2.022995	-.556973	-1.507575
18	8	-3.044301	.635096	-.220702

CPop-m

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1919.64859

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -1917.25235

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.076462	-1.117544	-0.493781
2	6	-0.095066	-1.831051	-0.105639
3	6	-2.572827	-0.346597	0.234652
4	29	-0.655983	0.087727	-0.032288
5	1	-0.631838	-2.414584	-0.846765
6	1	-0.162558	-2.219642	0.909857
7	1	-2.959191	-0.980348	-0.569363
8	1	-3.116133	0.603172	0.245520
9	1	-2.715771	-0.860781	1.190889
10	1	1.289468	-0.951404	-1.550824
11	6	-0.430964	2.130424	-0.057173
12	1	-1.451784	2.486417	0.100591
13	1	0.151402	2.604807	0.759873
14	1	-0.121536	2.627670	-1.002097
15	6	1.974912	-0.531166	0.436416
16	1	1.899067	-0.870587	1.485688
17	8	-2.821758	0.375665	0.157327
18	3	1.517737	1.533823	-0.377493

TSop-m

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1919.62922

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -1917.21930

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-.700930	-1.250566	.523205
2	6	.627067	-1.707884	.102224
3	29	.568735	.422505	.011793
4	6	2.386466	-.654395	-.191466
5	1	1.154751	-2.302405	.843276
6	1	.641359	-2.180590	-.879240
7	1	2.615273	.107107	-.947781
8	1	2.854419	-.392440	.761452
9	1	2.791236	-1.600794	-.544895
10	1	-.891617	-1.066048	1.581619
11	6	-1.730688	-.959825	-.379001
12	8	-2.781637	-.269533	-.116531
13	1	-1.600408	-1.320909	-1.417301
14	6	.022933	2.355143	-.001151
15	1	.944268	2.939485	-.104100
16	1	-.445503	2.770576	.915283

17	1	-.604634	2.687281	-.850653
18	3	-1.776152	1.189169	.303249

PD-m

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -1919.69684

E(MP2/631A//B3LYP/631A) = -1917.28827

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.033117	.667338	.380159
2	6	-2.411144	.301743	-.142204
3	6	-2.784480	-1.172018	.063661
4	29	.588827	-.596802	-.029798
5	1	-3.173812	.927664	.347286
6	1	-2.468359	.542446	-1.213108
7	1	-2.735555	-1.447135	1.124378
8	1	-2.091818	-1.827279	-.480005
9	1	-3.801221	-1.383249	-.288798
10	1	-.907571	.634857	1.467914
11	6	2.501378	-1.130910	-.064639
12	1	2.479256	-2.227464	-.121300
13	1	3.099250	-.818916	-.939618
14	1	3.122480	-.932022	.832163
15	6	-.221499	1.591545	-.298751
16	1	-.539400	1.847590	-1.326793
17	8	.858588	2.158651	.123105
18	3	2.255082	1.058456	.282609

s-cis TS in the (Me₂CuLi)₂ addition to acrolein

E(B3LYP/631A//B3LYP/631A) = -3647.399773

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-2.170546	-1.748385	-.543512
2	6	-2.467099	-1.337825	.844194
3	6	-3.246169	.426466	1.658954
4	29	-2.131626	.462129	-.092088
5	6	-.924749	-1.729556	-1.117854
6	1	-2.903514	1.465856	1.725758
7	1	-4.297189	.393499	1.365452
8	1	-3.107839	-.041051	2.631876
9	1	-3.371982	-1.799882	1.227049
10	1	-1.631656	-1.460804	1.532278
11	1	-2.991417	-2.105352	-1.159686
12	1	-.831202	-2.130653	-2.135525
13	8	.182397	-1.280559	-.563925
14	6	-1.353314	1.917683	-1.205024
15	1	-.690675	1.667302	-2.054322
16	1	-.893290	2.766524	-.679578
17	1	-2.249254	2.329427	-1.693098
18	3	.425481	.680361	-.487742
19	3	1.827856	-1.811574	-.137751
20	29	2.899494	.290982	.212799
21	6	3.814835	-1.484995	.356299
22	1	4.831714	-1.171858	.629101
23	1	3.959519	-2.098122	-.555770
24	1	3.529625	-2.190385	1.163140
25	6	2.053996	2.068365	.099831
26	1	2.906953	2.691275	.411731
27	1	1.762709	2.474756	-.883747
28	1	1.248400	2.336934	.805281

TS•2H2O

E(B3LYP/321A//B3LYP/321A) = -3797.47356

E(B3LYP/631A//B3LYP/321A) = -3800.26284

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.527139	1.630188	-.233112
2	6	2.990003	1.798336	-.278636
3	6	4.473701	.370997	-.735840
4	29	2.552653	-.241683	-.026218
5	1	3.339018	2.333163	-1.155780
6	1	3.439746	2.168427	.641435
7	1	.970243	1.610475	-1.167229
8	1	4.381544	.170730	-1.805449
9	1	4.838632	-.514980	-.206665
10	1	5.164903	1.194929	-.560194
11	6	2.303836	-2.165377	.325453
12	1	2.946952	-2.458302	1.171023
13	1	2.636213	-2.730974	-.557893
14	1	1.283769	-2.501857	.555138
15	6	.848557	1.361680	.938362
16	1	1.401061	1.455584	1.881410
17	8	-.445646	1.020833	1.023098
18	3	-.452966	-.773647	.545696
19	3	-2.112375	1.477577	.689867
20	8	-2.585557	3.141239	.061621
21	1	-1.960448	3.804737	-.319209
22	1	-3.390940	3.075442	-.510957
23	8	-.880862	-2.233653	1.620916
24	1	-.190206	-2.798335	2.050633
25	1	-1.398993	-2.782238	.972586
26	6	-1.453473	-1.858763	-1.357698
27	6	-4.179931	.531762	.239178
28	29	-2.765118	-.629998	-.525410
29	1	-4.582326	1.276962	-.473254
30	1	-4.104048	1.028044	1.228592
31	1	-4.984446	-.211451	.375285
32	1	-.361193	-1.672154	-1.364733
33	1	-1.584417	-2.921522	-1.075958
34	1	-1.750013	-1.800017	-2.419597

3-2 2-シクロヘキセノンへの共役付加反応

3-2-1 背景

有機銅化合物は有機化学上最も重要な遷移金属化合物である。その発見は19世紀にさかのぼるが、1960年代の後半以後、有機化学上重要な地位を占めるに至った。その理由としては、共役付加反応やS_N2'反応など他の有機金属化合物では実現不可能な反応を特異的に行うことや反応の立体選択性が高いことが挙げられる。中でも高い立体選択性が発現する反応として重要なのが有機銅錯体の2-シクロヘキセノン類への共役付加反応である。KharaschとTawneyが報告した最初の共役付加反応の基質に用いられて以来¹、反応機構を検討する上で適切な基質としてもよく用いられてきた。Stork, Heathcockらによるリコポジン(lycoperdine)の全合成²など天然物の合成への応用も数限りなく行われている(図3-2-1)。

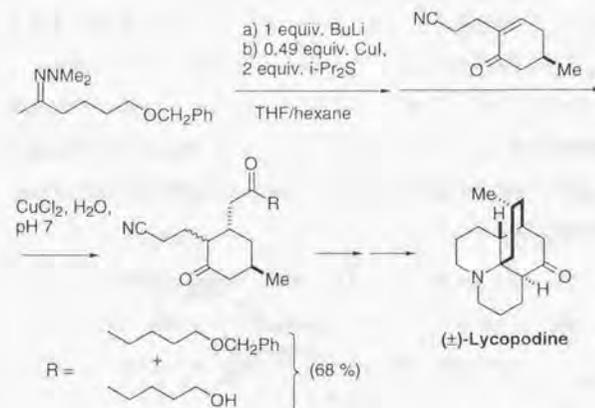
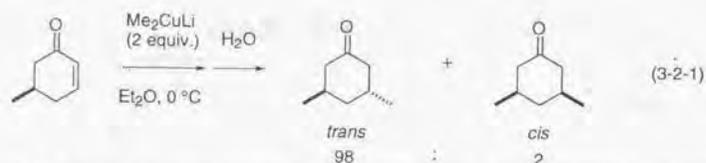
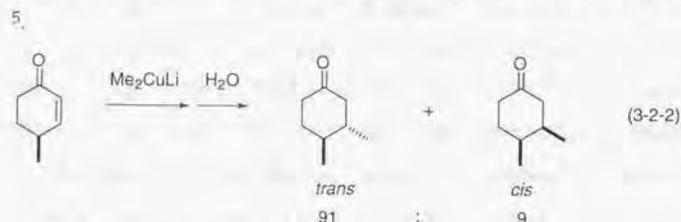


図3-2-1 リコポジンの全合成への有機銅アート錯体の反応の応用

隣接位に不斉中心を有するシクロヘキセノンへの共役付加反応での立体選択性の研究は、古くは銅(I)塩触媒のGrignard試薬の共役付加反応を用いてAllingerとRiewによって行われた³。4位置換-2-シクロヘキセノンへの共役付加は立体選択的付加反応の典型例であり、トランス-3,5-ジ置換シクロヘキサノンに98%の高ジアステレオ選択性を与える(式3-2-1)⁴。



6位置換-2-シクロヘキセンへの付加も高立体選択的にトランス付加体を与える (式3-2-2)



このようにトランス付加体を高選択性で生成する理由として主に2つの相反する説がある。Allingerら、のちにCoreyらは基質のシクロヘキセンの部分が椅子形配座である遷移状態A (図3-2-2) を挙げ、5位のアルキル置換基がエクアトリアル位に出るコンフォメーションが安定であることを考えると、立体反発を避けるためにアキシアルからの攻撃を起こさざるを得ないと説明した^{6,7}。一方、ElieとWilensの教科書ではシクロヘキセンの立体配座については舟形の遷移状態Bを経て反応が進行する図を記している^{8,9}。以上の2つの例が典型的な説明であるが、これまで反応の立体化学がどの段階で決定されているのかわからないためにこれらは単なる想像の域を出なかった。

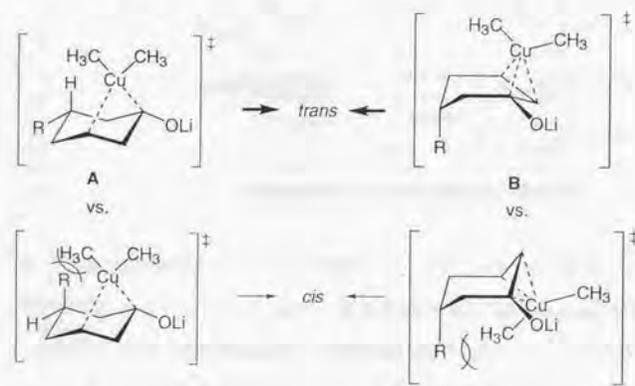
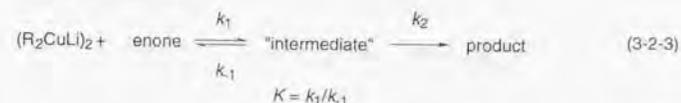


図3-2-2 これまで提唱された遷移状態の構造

有機銅アートの不飽和ケトン類への共役付加反応の反応速度論に関しては、KraussとSmithによる先駆的研究がある¹⁰。共役付加反応については下のようなスキームが確定しており、生成物の生成速度は下の式3-2-3、3-2-4で表される。式3-2-4からこの反応の活性種が2量体であることが提唱された。



$$\frac{d[\text{intermediate}]}{dt} = \frac{kK[(CH_3)_2CuLi_2]}{1 + K[(CH_3)_2CuLi_2]} [\text{enone}] \quad (3-2-4)$$

さらに、後の研究では、 $(Me_2CuLi)_2$ のエノンとの反応の中間体が検知され、これが銅とアクロレインのπ錯体であると推定されている。最近のVellekoopとSmithの論文¹¹によると、4-メチル-3-ペンテン-2-オンとの反応の場合、 -80°C の低温では共役付加は進行せず、 $k_1/k_{-1}=1.5$ 、 $k_{-1} \gg k_2$ と見積もられ、2段階目が律速であると述べられている。

Bertzらは多くの置換基によって比較的不活性になっている2環性シクロヘキセンと Me_2CuLi との反応をNMRで追跡していくつかの中間体を検知し、これらの消長を見ることによって次のような帰属をしている (図3-2-3)¹²。カルボニルα位、β位の sp^2 炭素の化学シフトが原系より37-81 ppm 高磁場にシフトしている系は、銅とアクロレインのπ錯体と同等されている。¹³ ^{13}C - ^{13}C NMRカップリング測定によりオレフィン炭素が sp^2 混成から sp^3 混成に変化しているという解釈も行われている¹³。

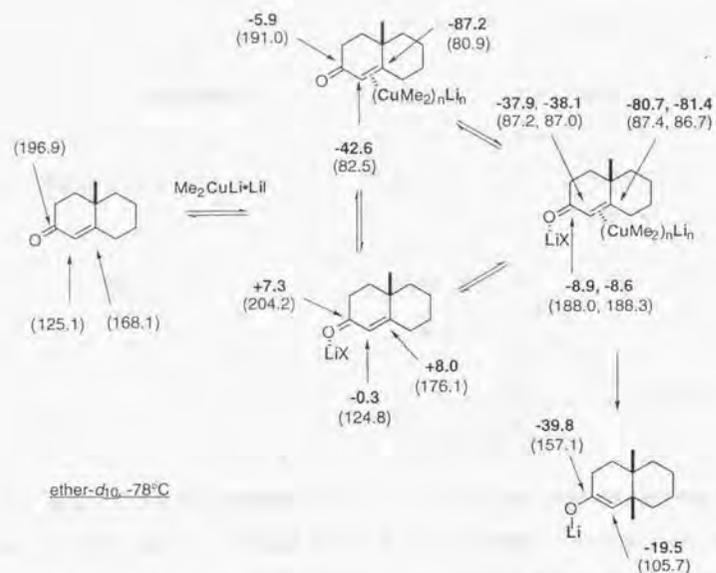


図3-2-3 Betzらによる2環性シクロヘキセノンへの付加反応の中間体の¹³C NMRスペクトルの化学シフトの原系からの差(カッコ内)。

3-1節に示したように我々は理論的手法を用いて有機銅会合体のアクロレインへの共役付加の反応経路を最初から最後まで初めて求めて、そこでのクラスターの構造変化とエネルギー変化の詳細を理論的見地から明らかにした。

ここで求めた経路ではじめて得た知見の中で重要なことは、有機銅アート錯体の会合状態が“閉環した”状態と“開環した”状態の2種の形で関与していることである(図3-2-4)。

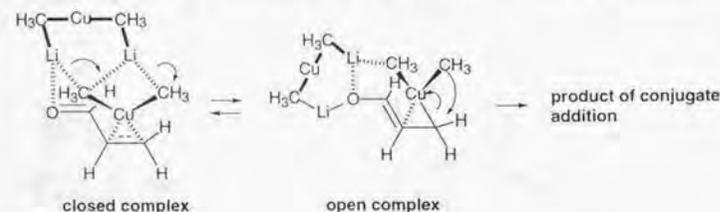


図3-2-4 (Me₂CuLi)₂の共役付加反応におけるクラスターの開環経路

2-シクロヘキセノンへの共役付加でのKIEの測定と簡単なモデルでの理論計算がごく最近行われており(図3-2-5)¹⁴、炭素-炭素結合生成が律速段階であると決定されている。

以上述べたように、シクロヘキセノンへの共役付加反応での立体選択性と反応経路との関係についてまだに明らかになっていない一方で、このような立体選択性について理論研究と実験結果を照合することによって反応座標の詳細が明らかになると期待される。われわれは関連づけが今後の不斉合成の設計の鍵になると考え、実験的に良く調べられている2-シクロヘキセノンへの付加反応の経路と立体化学を検討することによって反応の立体化学決定段階を理論計算により調べることにした。

3-2-2 モデルおよび計算方法

本研究では、2-シクロヘキセノンについて検討を深め、相対立体化学決定の段階が、反応の律速段階でもある炭素-炭素結合生成の段階であるという結果を得た。また、本節における2-シクロヘキセノンへの共役付加の検討で用いたB3LYP/321Aレベルの誤差を見積もるため、前節でのアクロレインへの共役付加反応の炭素-炭素結合生成の遷移状態についても、KIEの計算を行い基底関数の効果を調べた。またリチウムへの溶媒和の効果についても検討した¹⁵。速度論的研究によって活性種であると言われているMe₂CuLi 2量体のほかに、単量体の共役付加反応も比較のために検討した。

また有機銅/2-シクロヘキセノン錯体の2つの立体配座異性体両方について、立体化学的に異なる2つの反応経路を求めた。下図3-2-5に示したように、置換(R¹はHでない)2-シクロヘキセノンへの共役付加生成物(イソ型)において求核攻撃で導入されたアルキル基がアキシアル位に立つものがアキシアル付加体(アキシアル攻撃)、生成物(イソ型)でのアルキル基がエクアトリアル位に出る方がエクアトリアル付加体(エクアトリアル攻撃)と呼ばれるので、本研究においても(R¹=H)このような名称を用いる。以後アキシアル、エクアトリアル攻撃という用語を用いる。この用語は生成物の安定配座に基づいて用いるもので、遷移状態において6員環がいす形か舟形かということとは無関係である。

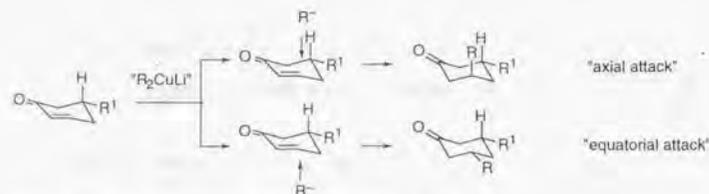


図3-2-5 シクロヘキセンへの求核攻撃における面選択

この経路を $R^1=H$ としたモデルについて Me_2CuLi 2量体を求核反応剤として B3LYP 計算で求めることとした。アクロレインの反応解析では、オレフィン/銅π錯体生成と炭素炭素結合生成の2種類の段階が、実際の反応の律速段階になる可能性があると考えられ、2-シクロヘキセンへの付加反応ではこれらの遷移状態と近くの間体、生成物をもとめた。

2-シクロヘキセンへの共役付加の各定常点の構造最適化には RB3LYP/321A レベルを用いた。錯体、遷移状態において UB3LYP/321A でのエネルギーは RB3LYP/321A のエネルギーと等しいことを確認したほか、UB3LYP/321A レベルで各構造の1重項ピラジカル性がないことを示した¹⁶。2-シクロヘキセンそのものの B3LYP/321A レベルの構造は以前報告された MP2/6-31G* の構造とほとんど変わらなかった (最大 0.016 Å, 1.1° の誤差)¹⁷。前の節で述べたように、アクロレインへの共役付加反応における B3LYP/321A レベルで求めた安定及び遷移構造は B3LYP/631A レベルの構造とほとんど変わらなかった。また $(Me_2CuLi)_2$ のアクロレインへの共役付加反応の遷移状態構造に対する溶媒和の効果を検討するため、2つのリチウムに1分子ずつ水を配位した構造を求めたところ、水の配位がないものと本質的に変わらなかった。遷移状態では振動解析を行い虚の振動数が1個であることを確認した。速度同位体効果の計算には、Bigeleisen-Mayer の式 (式3-2-5) を用いた¹⁸。

$$k_L/k_H = \frac{v_{1L}^{\ddagger} \prod_i^{3n-7} \left[\frac{u_{1L}^{\ddagger} e^{-u_{1L}^{\ddagger}/2} |1 - e^{-u_{1L}^{\ddagger}}|}{u_{1L}^{\ddagger} e^{-u_{1L}^{\ddagger}/2} |1 - e^{-u_{1L}^{\ddagger}}|} \right]^{3n-6} \prod_i \left[\frac{u_{2L} e^{-u_{2L}/2} |1 - e^{-u_{2L}}|}{u_{2L} e^{-u_{2L}/2} |1 - e^{-u_{2L}}|} \right]}{v_{1H}^{\ddagger} \prod_i^{3n-7} \left[\frac{u_{1H}^{\ddagger} e^{-u_{1H}^{\ddagger}/2} |1 - e^{-u_{1H}^{\ddagger}}|}{u_{1H}^{\ddagger} e^{-u_{1H}^{\ddagger}/2} |1 - e^{-u_{1H}^{\ddagger}}|} \right]^{3n-6} \prod_i \left[\frac{u_{2H} e^{-u_{2H}/2} |1 - e^{-u_{2H}}|}{u_{2H} e^{-u_{2H}/2} |1 - e^{-u_{2H}}|} \right]} \quad (3-2-5)$$

$u_i = h\nu_i/kT$ で、 ν_i は調和振動数 [cm^{-1}]、 ν_i^{\ddagger} は虚の振動数の値 [cm^{-1}] である。T は絶対温度 [K]、 h は Boltzmann 定数である。式に代入すべき調和振動数は、B3LYP/321A レベルで計算した値の 0.945 を乗じた値を用いた。なお、この 0.945 の値は B3LYP/6-31G(d) で報告されてい

るスケーリングの値 0.9614 に対して、アクロレインへの付加反応の遷移状態の振動解析で求めた B3LYP/321A レベルでの B3LYP/631A レベルと調和振動数の比を乗じて求めたものである。速度同位体効果の値は、原系と遷移状態での振動解析で得られた調和振動数から求めた。Singleton らの実験と合わせるためにシクロヘキセンの6位の炭素を1とした (6位の計算値は 0.9979-1.0033 であり、確かに1に近い)。エネルギーの見積もりには、銅に対して Ahlrichs の SVP 基底、その他の元素に対しては 6-31G(d) 基底を用い (B3LYP/631A と略す)、B3LYP 法によるエネルギーの一点計算を行った。NMR 化学シフトの計算には gauge including atomic orbital (GIAO)-B3LYP 法を用い、B3LYP/321A の構造に対し、銅に対して Ahlrichs の DZP 基底、その他の元素に対しては 6-311+G(d) 基底を用いた (B3LYP/6311A と略す) レベルの計算を行った。Me₄Si の isotropy は 182.0 ppm であった。この方法で求めた 2-シクロヘキセンの ¹³C NMR 化学シフトの実験値¹⁹ と計算値の誤差は最大 11.4 ppm とかなり大きい。したがって、化学シフトの絶対値そのものの評価を行うことの意味は少ないので、系統的誤差を補正するため原系との差を評価した。

3-2-3 結果

3-2-3-1 反応経路の概観

2-シクロヘキセンへの共役付加反応での原系、中間体、遷移状態、生成物を、アキシアル経路については図3-2-6、エクアトリアル経路については図3-2-7に示す。

まず、アキシアル攻撃の経路について以前に報告した結果にもとづいて検討した。π錯体 CPclax, π錯体形成に至る遷移状態 TSisoax, オープン錯体 CPopax, 開環する異性化の遷移状態 TSiso2ax, 炭素炭素結合の遷移状態 TScax を求めた。エクアトリアル攻撃に対しては TSisoeq, CPopeq, TSceq をもとめた。求めた各定常点のエネルギーダイアグラム (B3LYP/631A // B3LYP/321A) を図3-2-9に示す。アクロレインへの共役付加反応 (14.3 kcal/mol, B3LYP/631A // B3LYP/631A) と同様に、CPIi の生成には気相中の発熱 (15.5 kcal/mol) を伴う。気相中の計算によると2量体の Li は2配位で配位座が空いており、シクロヘキセンの配位による安定化エネルギーは大きい。実際、エーテル溶液中ではすでに2量体 RTi の Li は溶媒和していると考えられる (図3-2-8, S は溶媒分子。図では2量体のリチウムに溶媒が2分子配位してリチウムが4配位になっていることを仮定した。これは、 $[R_2CuLi]_2$ の X線解析による構造で4

配位のリチウムの状態が存在することに基づく²⁰、リチウムが3配位でも議論は変わらない)。溶液中ではCPLiの生成は、溶媒のドナー原子とシクロヘキセノン上のカルボニル酸素との配位子交換反応とも解釈できる。そのため、CPLiの大きな安定化エネルギーは気相中の仮定による過大評価である。

CPLi→TSiso→CPclの過程では、エネルギー障壁が12.2 kcal/molとかなり高い。一方、溶液NMRの研究によると、低温では原系、Li-カルボニル錯体、Cu-オレフィン錯体の3者の間には平衡が成り立っており、3種類ともに同時に検知されている。気相中の計算結果と溶液NMRの結果は異なる結論を導くが、なんらかの溶媒和の効果を利用して配位の活性化エネルギーが低下しているに違いない。

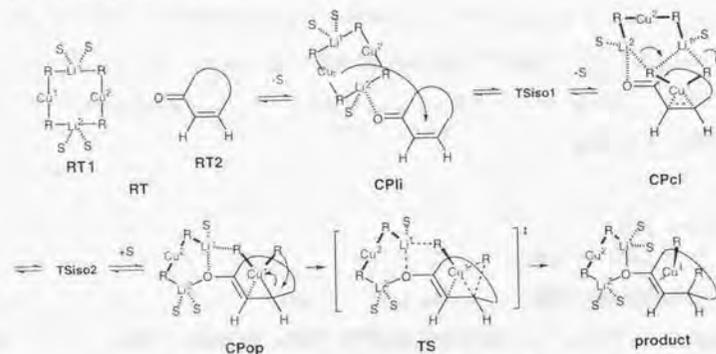


図3-2-8 溶媒和を考慮した Me_2CuLi 2量体の共役付加の反応経路。Liは4配位であることを仮定。

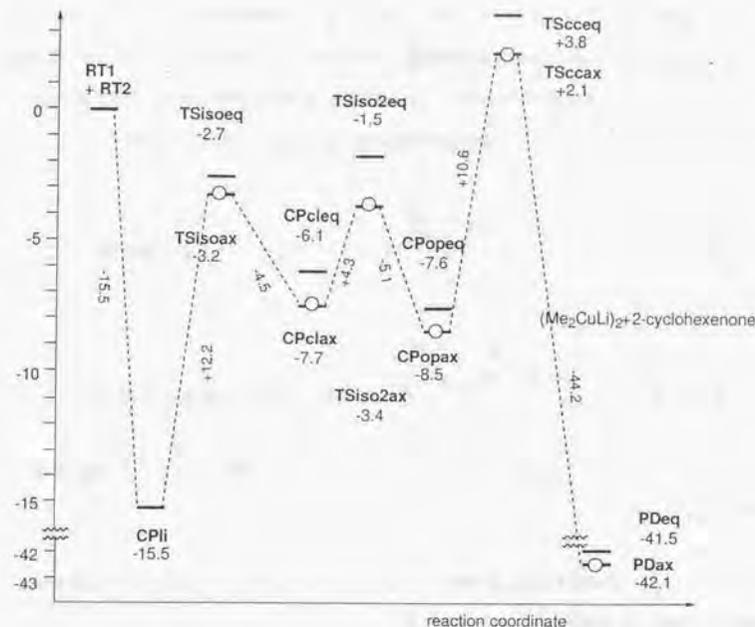


図3-2-9 $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の2-シクロヘキセノンへの共役付加反応におけるエネルギー変化。各定常点の略称(太字)の下には、原系を基準にした相対エネルギーを記した。...の横には各過程でのエネルギー変化を示す。

エネルギー変化の図(図3-2-9)をみると、反応経路上炭素-炭素結合生成の段階が最も高いエネルギーであることがわかった。アクロレインへの共役付加反応では、2つの高いエネルギー障壁が反応経路上存在したのに対して、シクロヘキセノンへの共役付加では配位の遷移状態に比べて炭素-炭素結合生成の遷移状態の方が高いエネルギーになった。その理由は、CPcl→CPopの過程が、アクロレインの共役付加反応の場合4.9 kcal/mol分発熱過程なのに対して、シクロヘキセノンの反応過程は0.8 kcal/molしか発熱でないことによると考えられる。のちに述べるように、CPcl, CPopでの $\text{C}^1\text{-C}^2\text{-C}^3$ 部分の構造はアクロレインの場合とシクロヘキセノンの場合でほとんど変わらない。CPclではシクロヘキセノンは原系のエノン(α, β -アルキニルケ

トン)の性質を保っているのに対し、CPopではエノラートの性質に変化している。シクロヘキセンの反応でのCPcl→CPopの過程の発熱性がアクロレインの反応に比べて低いという現象は、ケト/エノール互変異性におけるエノールの相対的安定性を考えたとき、ケトンの方がアルデヒドに比べて安定であるという理論計算の結果と関連がある(図3-2-10)²¹。

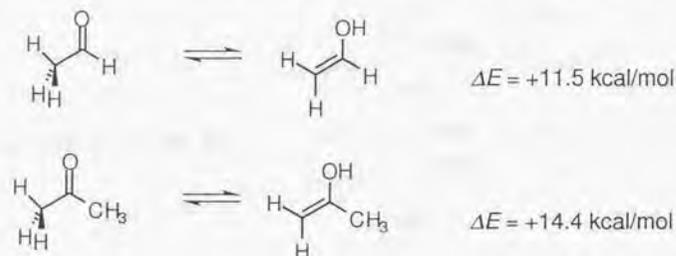


図3-2-10 ケト/エノール互変異性におけるアルデヒドとケトンの違い(エネルギー差の値はHF/3-21Gレベル)。

アクロレインへの共役付加反応と同様に、CPclaxとCPopaxの間に2量体の環構造の開環の遷移状態TSiso2axが求まった。開環過程の活性化エネルギーは4.3

kcal/mol(B3LYP/631A//B3LYP/321A)と低い。

アキシアル攻撃の反応経路は、エクアトリアル攻撃の反応経路に比べて有利である。とくにCPclaxとCPcleqのエネルギー差は1.7 kcal/mol(零点エネルギー補正を行うと1.5 kcal/mol)、炭素-炭素結合生成の遷移状態でのエネルギー差が1.7 kcal/mol(零点エネルギー補正を行うと1.7 kcal/mol)と広がっている。アキシアル攻撃での炭素-炭素結合生成の活性化エネルギーは10.6 kcal/molである(アクロレインへの共役付加10.4 kcal/mol[B3LYP/631A//B3LYP/631A])と同様の値を示す)。アセチレンへの付加反応の検討により、活性化エネルギーの絶対値は、B3LYP法では過小評価されMP2法では過大評価されるということが明らかになっている。したがって実際の活性化エネルギーは数kcal/mol程度高いものであると予想される。

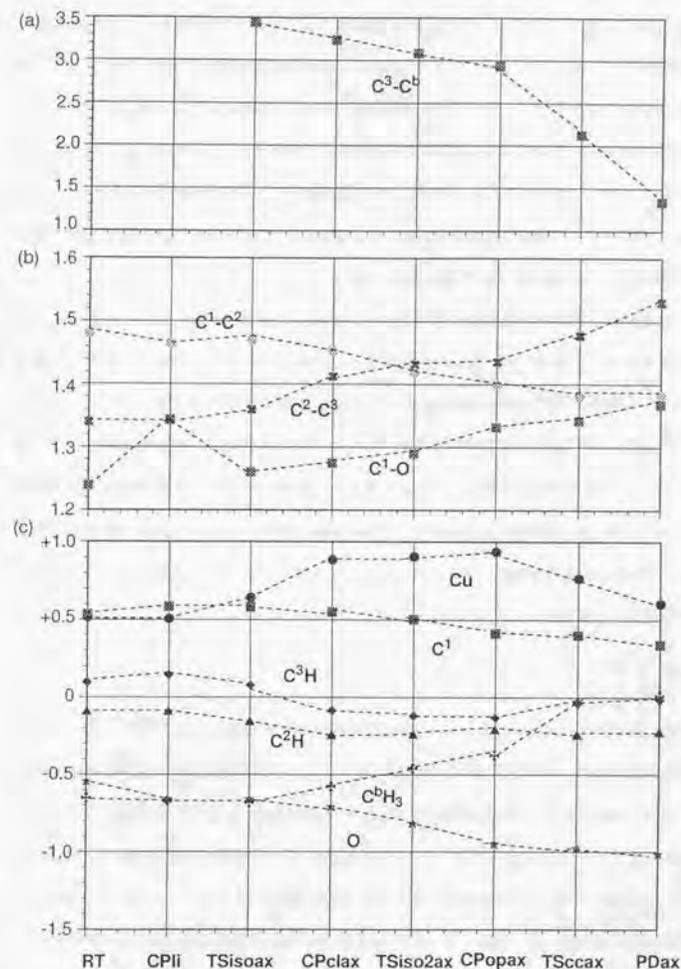


図3-2-11 (a) 生成するC³-C⁴ 距離(b) 他の距離のパラメータ(c) natural chargeの変化(B3LYP/631A//B3LYP/321A)

図3-2-11では、有利なアキシャル攻撃の反応経路について(a) (b)代表的な原子間距離の変化(c)電荷の変化(B3LYP/321A)を示す。アクロレインへの共役付加反応と同様に、 Me_2CuLi 2量体のリチウムがシクロヘキサノンのカルボニル酸素に配位した錯体 CPli が生成し、 Me_2CuLi 2量体の銅がオレフィンに配位する遷移状態 TSiso を経て銅がオレフィンに配位し(Me_2CuLi)₂ の6員環が閉じた錯体 CPclax に至る。その後、6員環が開いてシクロヘキサノンに(Me_2CuLi)₂ 部分が3点で相互作用する開環した錯体 CPop 、六員環が開いたまま炭素-炭素結合生成が起き、遷移状態 TScc を経て生成物 PD へ至る反応経路である。

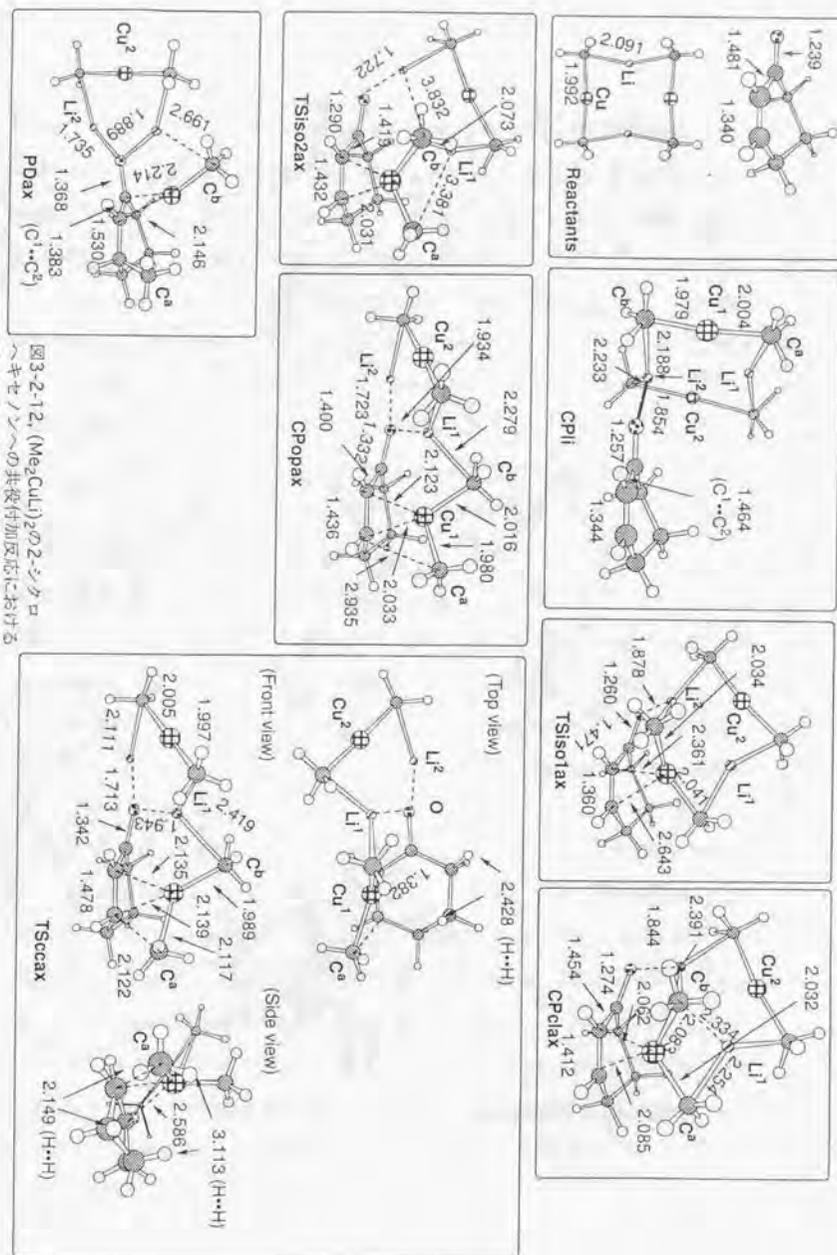
第一の段階である、原系から開環した錯体 CPop の生成までの段階では、 C^3H およびカルボニル酸素の電子密度が上がると一方、 Cu の電荷密度はシクロヘキサノンへの電子移動のため減少する。カルボニル酸素の電荷は RT の $-0.54e$ から CPop 生成には $-0.95e$ にまで増え、生成物 ($-1.01e$, B3LYP/631A//B3LYP/321A)まで変わらない。この電荷の変化は、構造に依存する ($\text{C}^1\text{-O}$ 距離の伸びと $\text{C}^1\text{-C}^2$ 結合距離の短縮)。 CPop を経過し、炭素-炭素結合生成が起きて生成物に至る段階では、 C^2H_3 基の電荷は $+0.39e$ 減少し、銅の電荷の増加 ($-0.33e$) とほぼ一致する。 CPop での Cu(III) の平面4配位の状態は、 PD では Cu(I) にもどる。以上の電子の流れはアクロレインへの共役付加反応 (3-1節) と同傾向である。

3-2-3-2 構造

以下の議論は、図3-2-12および3-2-13に挙げた構造に関する情報をより詳細に述べるものである。錯体 CPli ではアト錯体2量体 (RT1) とシクロヘキサノン (RT2) とが Li-O を介して結合したものである。 Me_2CuLi と $[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)]_2$ との比較の場合 (3-1節) と同じように、 $\text{C}^b\text{-Li}^2$ 結合は配位によって $4.5\text{-}6.6\%$ 伸びた。リチウムのカルボニル酸素への配位はカルボニル平面上で起き、シクロヘキサノンの各結合の長さはほとんど変化していない。 CPli から TSiso を経由した CPcl の生成では、 Li^2 はカルボニル平面上からそれとは垂直になるように変化する。その結果、オレフィンへの銅の π 配位が起き、シクロヘキサノンの共役は保ったままである。

CPcl は、2量体の Cu^1 と Li^2 がそれぞれシクロヘキサノンのオレフィンとカルボニル酸素に配位した錯体であり、 Li^2 はカルボニル酸素の π 軌道に配位しており、その結果、銅がオレフィンに配位した構造になっている。 $\text{C}^b\text{-Cu}$ (2.083 \AA)、 $\text{C}^a\text{-Cu}$ (2.032 \AA) 結合は原系の C-Cu 結合 (1.992 \AA) および第3-1章で計算した $[\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{OH}_2)]_2$ (1.985 \AA) よりは最大 4.8% 長い。これは

図3-2-12、(Me_2CuLi)₂ の2-シクロヘキサノンへの共役付加反応におけるアキシャル攻撃の主な反応経路上の構造 (B3LYP/321A)、原子間距離の単位は \AA 。



Me₂CuLiの *trans*-シナミル酸メチルの錯体でC-Cu結合距離(1.99 Å)が原系(1.95 Å)より2%程度伸びるというEXAFSによる実験結果と一致する結果である²²。大きな構造上の変化はC^a-Cu-C^bの角度である。CPelではすでに曲がっており、Cuと結合している四種類の炭素との結合距離はCPclaxでもCPleqでもほぼ等しく(2.032 Å~2.085 Å)、Cu¹とそのまわりの炭素はほぼ平面上にある(Cu(III) d⁸の配位形式と一致する)。この配位が銅からオレフィンへの電子移動を可能にし(図3-2-11c)、オレフィンの炭素-炭素結合の長さ(1.412 Å)は原系と生成物の中間になっており、¹³C-¹³CNMRカップリング測定の結果と一致する。CPelでC^b-Li²結合は長くなり(CPclaxとCPleqとでそれぞれ2.391 and 2.433 Å)、一方C^bはLi¹との相互作用を開始し、(それぞれ2.334 and 2.331 Å) Li¹-C^a結合が長くなる(RT1での2.091 Åよりも7.5%の伸び)。すなわち、アクロレインへの共役付加と同様に、CPelはCPLiとCPopの中間に生成すると考えることができる。開環の遷移状態TSiso2axはその考え方に沿って求まった、C^aとLi¹の距離が3.381 Åにまで伸び、Li¹はC^bに結合していることがわかる。

錯体CPopでは、Li¹と結合をつくる相手はC^aからC^bに移り(アクロレインへの共役付加からの類推で)C^bと結合をつくっている。一方、C^aとLi²との結合は切れ、C^aH₃基はLiとの配位をもたない。また、有機銅会合体のクラスターの再配列は2配位のリチウムと5配位の炭素との解離によって起きる。今回の理論検討で、このクラスターの開環は溶媒和のない状態でも起きていることが明らかになった。

CPopにおけるキュプリオシクロプロパン構造は、CPopでCuがC³の方に多少寄っているほかはCPelと同様である。O-C¹結合(CPopaxとCPopeqでそれぞれ1.332 Åおよび1.336 Å)はシクロヘキセノンのそれ(1.239 Å)よりもそれぞれ7.2, 7.5%伸び(PDaxでは9.9%の伸び)、C¹-C²結合(それぞれ1.400, 1.404 Å)は5.6%(PDaxでは6.8%)RT2よりも縮んだ。Li²-O結合の距離1.723 Å(CPopax, CPopeqともに)はPDでのLi²-O結合距離(PDaxでは1.735 Å)に近く、すでにLi-O結合が形成されている。Li¹はOに1.934, 1.914 Å(CPopax, CPopeqそれぞれ)の距離で配位しており、Li¹-C^b結合は伸びCPopax, CPopeqでそれぞれ2.279, 2.266 Åの長さになった。先程のべた電荷の変化は、この構造の変化に一致しており、CPopでシクロヘキセノンがエノラートに変化したことを示している。

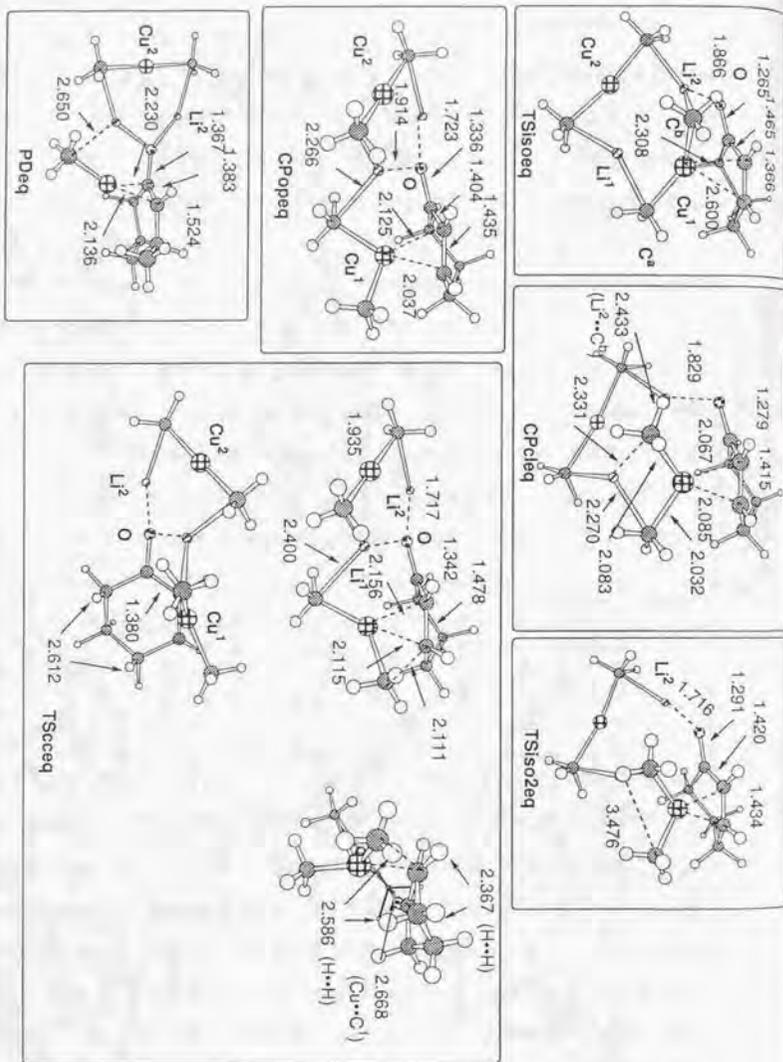


図3-2-13, (Me₂CuLi)₂の2-シクロヘキセノンの共役付加反応におけるエカトリアル攻撃の主な反応経路上の構造(B3LYP/3.21 Å)。原子間距離の単位はÅ。

CPop から炭素-炭素結合生成が起きると TSecc に変化する。TSecc では CPopax 及び CPopeq の O-C 結合はともに 1.342 Å, C¹-C² 結合はそれぞれ 1.382 および 1.380 Å, C²-C³ 結合距離はともに 1.478 Å とエノラート構造を保っている。

C^a-Cu-C^b の結合角も炭素-炭素結合生成にともない, CPop の 121° から 131° へと大きくなり, その結果 C^b-Li 結合が CPop の 2.279 Å から 2.419 Å に 6.0 % 伸びているのが特徴的である。アクロレインへの共役付加でもその傾向は同様であり, さらにリチウムへの溶媒和を考慮すれば, アクロレインへの共役付加からの類推で C^b-Li 結合がさらに伸びることが予想される。シクロヘキセノンへの共役付加の炭素-炭素結合生成の遷移状態とアクロレインへの共役付加反応とを比較し, その遷移状態の構造はまわりの環構造の影響をほとんど受けないことがわかった。たとえば <O-C¹-C²-C³> は前者で -165.0°, 後者で -165.5° というように全く変わらない。これはこの遷移状態において銅の還元的脱離, エノラート π 軌道から Cu(III) への電子供与的配位, O-C¹=C² でのエノラート構造の 3 つの電子的要求により O-C¹-C²-C³ の平面性が要求されるからである。求核部分のオレフィンに攻撃する角度 ϕ (図 3-2-14) はアクロレインへの共役付加の TS(B3LYP/321A), TS(B3LYP/631A), TSeccax および TSceeq でそれぞれ 128.3°, 128.5°, 125.5°, 129.4° で変わらない。MeCu のアセチレンへの付加反応の遷移状態でさえ 128.5° (B3LYP/631A) であり, 入射角はほぼ一定の値をとることがわかる。すなわち, これらの共役付加反応の遷移状態は Bürgi-Dunitz のトラジェクトリ²³に従う。

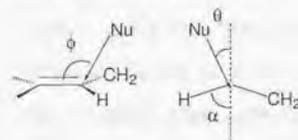


図 3-2-14

アクロレインへの共役付加と比べて求核攻撃を起こす C^aH₃ 基のトラジェクトリが, シクロヘキセノンの 4, 5 位炭素上の水素を避け, 攻撃されるオレフィンと結合する水素側に寄ることである。トラジェクトリの差を調べるための指標として, 下図のように, "normal plane" (オレフィンの置換基 L, S と C=C 結合がつくる 2 つの平面がなす角度 2 α の二等分面) からの求核部分 Nu ずれの角度 θ を採用した (図 3-2-14)²⁴。アクロレインへの共役付加の open 錯体 (CPop, 3-1 節) での傾き θ は 3.8° (B3LYP/321A, B3LYP/631A レベルでは 2.6°), 炭素-炭素結合生成の TS (TS, 3-1 節) での傾き θ は 9.1° (B3LYP/321A, B3LYP/631A レベルでは 10.1°)。これに対して, シク

ロヘキセノンへの共役付加の CPopax, CPopeq, TSeccax および TSceeq での傾きそれぞれ 8.7°, 10.8°, 14.3° および 16.0° である。

また, Cu^{••}C¹ の距離はアクロレインへの共役付加の open 錯体 (CPop, 3-1 節) で 2.395 Å (B3LYP/321A, B3LYP/631A レベルでは 2.428 Å), 炭素-炭素結合生成の TS (TS, 3-1 節) での 2.468 Å (B3LYP/321A, B3LYP/631A レベルでは 2.458 Å) なのに対して, シクロヘキセノンへの共役付加の CPopax, CPopeq, TSeccax および TSceeq での傾きそれぞれ 2.587, 2.500, 2.586 および 2.688 Å で 4.4-8.5 % 長くなっている。

PD は, シクロヘキセノンエノラートと MeCu(I) の π 錯体であり, MeCu(I) で弱く配位しており (PDax での Cu-C¹, Cu-C² の距離はそれぞれ 2.214, 2.146 Å), C^b と Li¹ の距離は 2.661 Å と長くなっている。溶液中の反応ではこのあと MeCu は多量体になって沈殿する。

3-2-3-3 速度および平衡同位体効果の評価

2-シクロヘキセノンへの Bu₂CuLi•LiI の共役付加反応に関してはケトンおよびブチル基の炭素に関する詳細な速度同位体効果 (kinetic isotope effect, KIE) の測定結果が報告されている (図 3-2-15 に示す)¹⁴。この Singleton らの, 天然同位体比に基づいて NMR で反応を追跡する方法²⁵ の素晴らしい点は多くの炭素原子に対して一挙に KIE がわかるために, 一点での KIE でなく, KIE 全体の傾向が求まることであり, 理論で求めた値との照合に大変向いている。

これに関してエチレンの Me₂Cu[•], Me₂CuLi•LiI の付加, および Me₃Cu の還元脱離に関しての計算との比較が行われており, KIE の計算値が報告されている。いずれもそこそこの一致が得られているが, エチレンの Me₂Cu[•] の付加の遷移状態では, エチレンの二つの炭素両方に大きな KIE が予測されているにもかかわらず, 実験では α 炭素 (2 位の炭素) に小さな KIE しか観測されていないことから, このモデルが不備であることは明かである。

そこで, Me₂CuLi 2 量体の共役付加反応での, より低エネルギーの反応経路であるところの TSoisox, CPclax, CPopax, TSeccax について平衡同位体効果 (equilibrium isotope effect, EIE) および KIE を計算した (2-シクロヘキセノンの 6 位の炭素を 1 とする。) 結果, 図 3-2-15 に示した様な結果が得られた。TSoisox では, 1-3 位に 1.01-1.017 程度の KIE の値が現れたが, 全体的には小さい。一方, 2 種類の CP についても 1.00-1.019 と小さい値を示した。TSeccax においてメチル基およびケトンの 3 位の炭素に大きな KIE が出現し, 2 位に小さな KIE が予測される

ことは実験値と同じ傾向を示す。1位の炭素でのKIEの値(1.012)は、エチレンへの Me_2Cu^+ の付加反応での銅に結合している炭素の値(1.039)に比べても小さい。これは、 Me_2Cu^+ の付加反応での銅が電子豊富なエチレン炭素に結合せざるを得ないのに対し、TSccaxでは銅は2-シクロヘキサセノンの C^2 (α 位)のみならず C^1 にも配位し(アクロレインに対する Me_2CuLi 2量体の共役付加の遷移状態でエノラート部分のオレフィンがCuに配位していることからの類推)、かつ C^3 (β 位)の炭素と強く結合しているからである。それでも実験値(C^1, C^2 それぞれ1.002, 1.005)よりも少し大きめなのは、気相中でリチウムへの溶媒和の効果を考慮していないこと、安い基底関数を用いたからだと考えられる。実際は、エノラートよりもカルボニル化合物に近いと予想できる。

4, 5, 6位の炭素での微妙な傾向がよく再現されている。すなわち、この一致は計算で求めた遷移状態での結合様式、結合生成の分子像が実験系での結合の特徴を反映していることを示している。

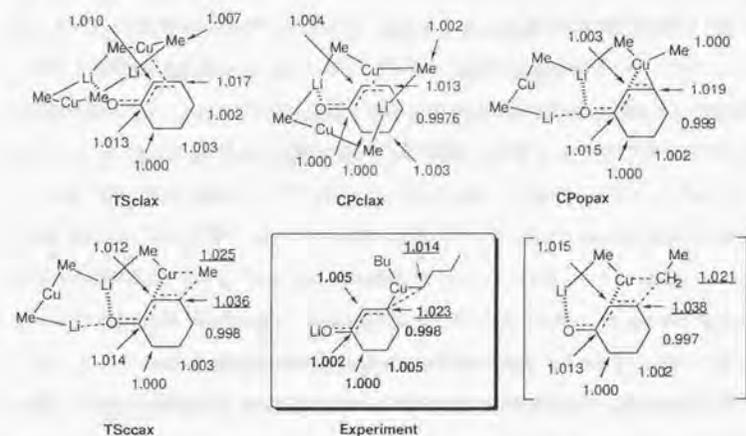


図3-15 シクロヘキサセノンへの共役付加の遷移状態、錯体での主な平衡及び速度同位体効果の値(-70°C, B3LYP/321A)。Bu₂CuLi·LiIの実験値はbox中、EtMeCuLiの値はカッコ中、その他は(Me₂CuLi)₂についての値である。

MeEtCuLi 単量体の共役付加反応の検討も行った(図3-2-16) 26。その結果、大筋のKIEの値は(Me_2CuLi)₂の共役付加反応の場合と変わらなかった。 $\text{C}^1, \text{C}^2, \text{C}^4, \text{C}^5, \text{C}^6$ の値は0.997-1.016、 C^3 および攻撃する炭素ではそれぞれ1.038, 1.021の大きな値を示す(図3-2-11)。会合状態の変化のKIEへの影響は小さいことを示している。

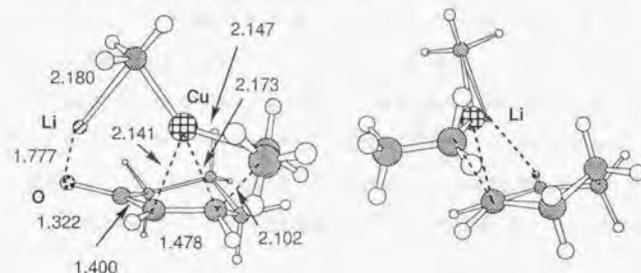


図3-2-16 EtMeCuLi単量体のアクロレインへの共役付加反応(B3LYP/321A)。

π 錯体形成の遷移状態に関してKIEを計算した結果、 $\text{C}^1, \text{C}^2, \text{C}^3$ に1.012-1.017程度の値が現れ、その他の炭素ではほとんど1に近い値を示した。 π 錯体形成の遷移状態のKIEの値が実験値と一致しない一方、炭素-炭素結合生成の遷移状態に関するKIEが実験値とよい一致を示すことを考えると、溶液中で炭素-炭素結合生成が律速段階であることが理論計算でも再現された。

3-2-3-4 NMR スペクトルの計算

計算と実験の評価できるもう一つのデータポイントは中間体のNMRスペクトルである。実験的な制約は、反応性の低い基質を用いないと活性中間体の寿命が短すぎるということであり、銅原子の立体的にかさ高いエノンとの錯体の測定が Bertz と Smith によって行われている¹²などいくつか例がある。

以前にアクロレインについて計算と実験の比較を行いかなりよい一致を見たが、本節では Bertz と Smith のモデルに近いシクロヘキサセノンで行った。アクロレイン同様、データの直接の比較は必ずしも良い結果を与えないが、原系と錯体の差を議論すると、アクロレインよりもよい一致が見られる。

B3LYP/6-311+G(d)-A(DZP)//B3LYP/321A レベルで化学シフトの計算を行った。その結果、CPclでは、カルボニル酸素にリチウムが配位しているためにカルボニル炭素 C¹ が+18.6 ppm 低磁場シフトした (図3-2-17, 図3-2-18)。それに対して、α位, β位の炭素の化学シフトはそれぞれ44.8 ppm, 61.0 ppm 高磁場にシフトし、電子が銅から移動しているかあるいはシクロヘキセノンの C¹-C³の炭素の結合様式が変わったことを示している。一方, CPop ではすでにシクロヘキセノンがエノラート構造に変化しているために、エノラートの C¹ が19.3 ppm 高磁場シフトしており、実際, CPop と CPcl の間が平衡にあることを考えると、実験値は open/closed の中間の値をとる。closed/open が 2 : 1 の平衡混合物であると考えると良い一致が見られる。この平衡比が計算のエネルギー差と異なることの原因はすでに前の論文の脚注で述べた。(今回は構造最適化の理論手法のレベルが低い、平衡での計算値はアクロレインと同様な傾向を示す。)

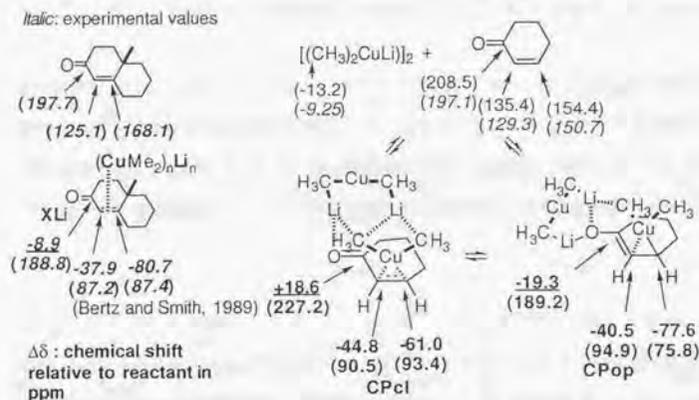


図3-2-17 原系と2種類の銅-オレフィンπ錯体の¹³C NMRスペクトルの化学シフト値(カッコ内, Me₄Siを基準としたときの値, 単位はppm, B3LYP/6-311+G(d)-A(DZP)). 原系でのカッコ内イタリックの値は実験値。錯体, 遷移状態でのカッコの上の数字は原系からの化学シフト変化[ppm]。左側は実験値。

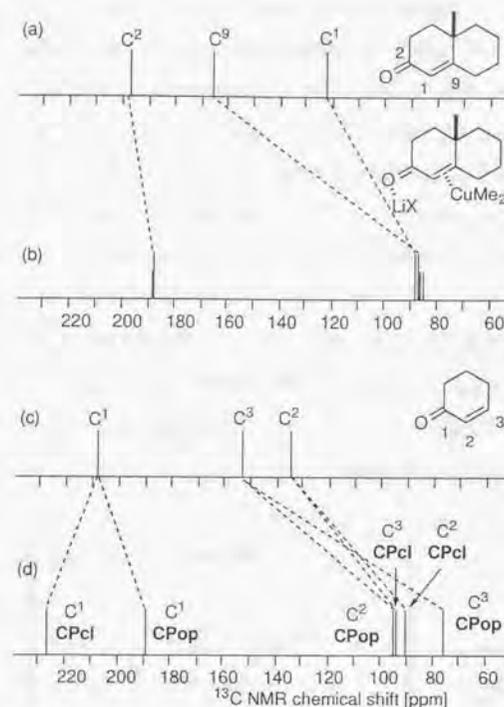


図3-2-18. (a) 10-メチル- $\Delta^{1,9,2}$ -オクタロン及び (b) $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ とのπ錯体の¹³C NMR 化学シフトの実験値 (ジエチルエーテル-*d*₁₀ 中 (ref. 12)). (c) 2-シクロヘキセノンおよび (d) 2-シクロヘキセノンへの $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ の共役付加反応 (アキシアル攻撃) の各中間体における¹³C NMR 化学シフトの計算値 (B3LYP/6311A//B3LYP/321A)。

3-2-3-5 アキシアルとエクアトリアルエネルギー差

TSisoax, TSccax, TSisoeq, TSceq の 0 K でのエネルギーを比較するといずれもアキシアル攻撃の方が 0.6-1.7 kcal/mol 程度低エネルギーである。錯体は原系と速い平衡にあり (3-2節の結果参照) Curtin-Hammett 則が適用できるので、律速段階の遷移状態のエネルギーの絶対値の差を見ればよい。炭素-炭素結合生成の遷移状態のエネルギー差は 1.68 kcal/mol

(B3LYP/631A//B3LYP/321A, 零点エネルギー補正を行った 0 K のエンタルピーは 1.67

kcal/mol, -70°C で98:2の比)である。銅錯体のほとんど(求核メチルを除く)を取り除いた Me^{\ominus} +シクロヘキセノン部分のエネルギーを比較すると、椅子型のアキシャル攻撃の遷移状態(錯体, 炭素結合生成とも)の安定性が2.3 kcal/mol (B3LYP/631A//B3LYP/321A)に広がる。ここで考慮した構造比較は、下に示したような、擬アキシャルメチル基を有するシクロヘキサンのいす形と擬アキシャルメチル基を有する舟形の構造対比に対応するものである。前者の方が後者よりずっと安定である(6.3 kcal/mol, B3LYP/6-31G(d))という教科書の知見と対応するものである。[無置換体の舟形配座に対するいす形配座の安定化の度合(2.1 kcal/mol, B3LYP/6-31G(d))よりも大きい。]一方、シクロヘキセノン部分のみを比べると0.2 kcal/mol程度 (B3LYP/631A//B3LYP/321A)しか安定でない(北浦-諸熊のエネルギー分割法では deformation エネルギーに対応する²⁷⁾。シクロヘキセノン由来の6員環が椅子と舟形でエネルギー差が小さいのは、シクロヘキセノンでの sp^2 炭素が2つあることによって、シクロヘキサンに比べてアキシャルに立った水素の数が減るからである(図3-2-19)。

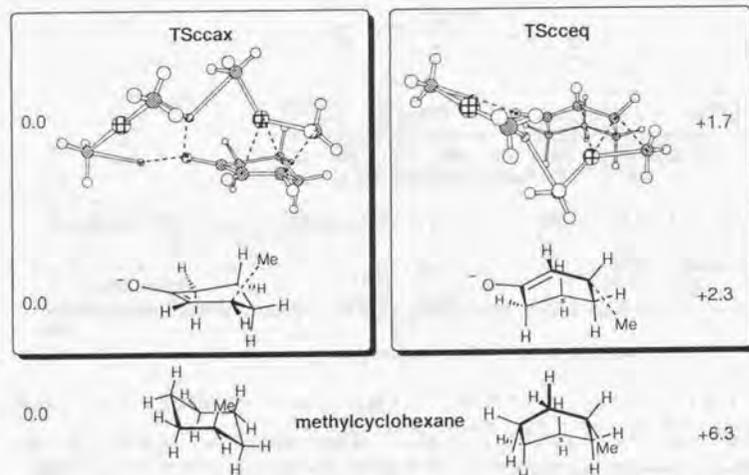


図3-2-19 $(\text{Me}_2\text{CuLi})_2$ のシクロヘキセノンへの付加の遷移状態から $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{MeCuLi}$ を取り除いた構造およびメチルシクロヘキサンの構造の2種類のコンフォメーションの差。左右の数値は左側の構造を基準とした相対エネルギー[kcal/mol] (B3LYP/631A)。

さらに、シクロヘキセノンへの共役付加では、炭素-炭素生成段階の遷移状態が、 π 錯体形成の遷移状態よりも5.9-6.8 kcal/molも高く、炭素-炭素結合生成の段階が律速であることを示している。これは、CPopとCPelとのエネルギー差がシクロヘキセノンの場合には小さいことが挙げられる。系がアクロレインからシクロヘキセノンに変わったことが利いていると思われる。

3-2-4 考察

本研究は、有機銅化合物のシクロヘキセノン類への付加反応を題材にして2-シクロヘキセノンへの付加反応における立体選択性と反応のエネルギー変化の関連について初めて理論的に解釈を与えた研究であるばかりでなく、シクロヘキセノン類への Micheal 付加反応の立体選択性の発現要因の検討に関する初めての計算化学的研究でもある²⁸⁾。まず、本研究によって初めて明らかになったのは、アキシャル選択性を示すいす形遷移状態が、エクアトリアル選択性を示す舟形遷移状態に比べて安定であることである。一方、これまではさらにシクロヘキセン骨格のみを取り出しているいす形と舟形の立体配座の違いを議論してきたが、これが正しくないことがわかった。すなわち、立体選択性の違いを議論するには求核攻撃するアルキル基を含めて考えなければならないことがわかった。置換シクロヘキセノンへの共役付加反応では、相対立体選択性を決定する段階は炭素-炭素結合生成の段階である。 π 錯体が原系とはやい平衡にあることを考えると、相対立体化学の段階は π 錯体形成の段階で決定されるのではない。以前明らかになった¹³Cの速度同位体効果の実験値に、我々の計算値がよい一致を示した。すなわち、立体選択性を決定する段階と反応の律速段階は同じ炭素-炭素結合生成の段階である。

Me_2CuLi 単量体の付加反応でも2量体の付加反応と似たような遷移状態をとることがわかった。しかし、このような単量体の反応でも、生成物のリチウムエノラートは間違いなく2つ以上のリチウムを持っているはずなので反応終了のどこかの段階では1つ以上のリチウムが関与してくるに違いない。

3,4位に不斉点を持つ2環性シクロヘキセン化合物への共役付加反応では、反応経路として4つの可能性がある。2環性シクロヘキセンへの共役付加における立体選択性は以下のように説明できる。A/Bトランス環をもつ[4.x.0]ビシクロ化合物(xは整数)でA環のシクロヘキセノ

ンの4,5位の置換基がエクアトリアル位に出る基質を仮定する(図3-2-20)。この場合、アキシャル攻撃とエクアトリアル攻撃の2種類の反応経路を経ることが可能である。安定なアキシャル攻撃の炭素-炭素結合生成の遷移状態TSccax1を経るすれば、主生成物である付加体が生成する。このように立体選択性の発現要因を理論計算に基づくモデルを用いることで合理的に説明できる。

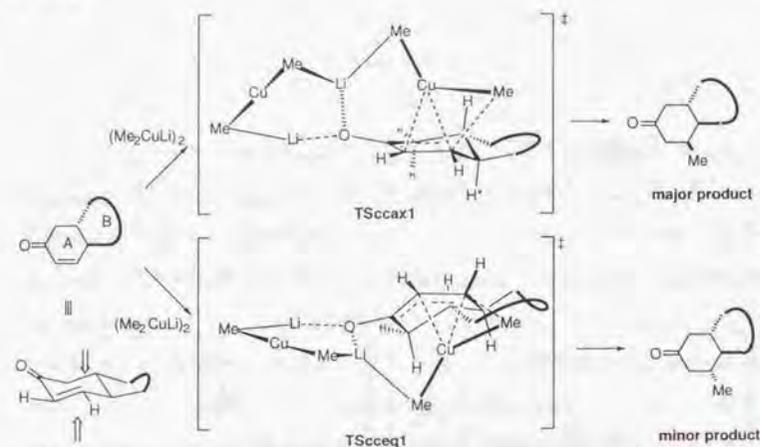


図3-2-20 A/Bトランス環をもつ2置性シクロヘキセノンへの共役付加の立体選択性

3-2-5 結論

以上、2-シクロヘキセノンで求めた反応経路においてもめられた中間体、遷移状態の性質が実験で求められた属性と良く一致することを示した。炭素-炭素結合生成の遷移状態で求めたKIEが実験のKIEの傾向と同様であること、およびエネルギー状態図において、炭素-炭素結合の過程が最もエネルギー障壁が高いことから、炭素-炭素結合が反応の律速段階であるという速度同位体効果の実験に基づく Singletonらの結論を再現した。これは Kraussおよび Smithの速度論から得られた知見と一致する。

一方、相対立体選択性は2段階目の還元的脱離が決めていることも計算結果から予想できた。2-シクロヘキセノンへの共役付加で調べた2種類の反応経路で、不斉配位子が有機銅試薬の金属に配位した場合には、2種類の反応経路は互いにジアステレオマーの生成物を与える。不斉配位

子や反応条件を制御することにより、高い立体選択性を発現することができる²⁹。炭素-炭素結合生成がオレフィンの面選択性をも決めていることから、これまで不斉配位子によって不斉共役付加を行う反応設計の際にしばしば仮定されてきたような、銅錯体とオレフィンの錯体形成でのエノン(α,β-アルキルケトン)の面選択モデルは無意味なものである。すなわち、互いにジアステレオマーである開環した錯体からの炭素-炭素結合生成の段階での還元脱離の速さの相対速度を制御しなければならない。本研究で検討した環状エノンの共役付加反応の遷移状態をモデルに今後、これまで不明であった立体選択性の発現因子を解明すれば、不斉合成への合理的設計が可能になるのではないかと期待される。さらに本研究での遷移状態モデルをもとに、分子力学法などを組み合わせればより複雑なエノンへの共役付加反応における立体選択性の予測が可能になるはずである³⁰。

補遺

アクロレインへの共役付加の速度同位体効果

アクロレインへの付加を比較し、基底関数、溶媒和の効果を検討した。(Me₂CuLi)₂の共役付加について調べたところ、基底関数の効果は小さいことがわかった(図3-2-21)。また、シクロヘキセノンへの共役付加のTSccのKIEにくらべて、TSccのC²が系統的に小さい値(0.983~0.988)を示していることも明らかになった。水を溶媒モデルとしたときの溶媒和の効果も、炭素-炭素結合生成の遷移状態での効果はそれほど大きくない。さらに(Me₂CuLi)₂をMe₂CuLi単量体にかえても1-3位のKIEの値にほとんど影響を与えない。速度同位体効果の値は、溶媒和あるいは会合状態の影響を大きく受けないことが明らかになった。

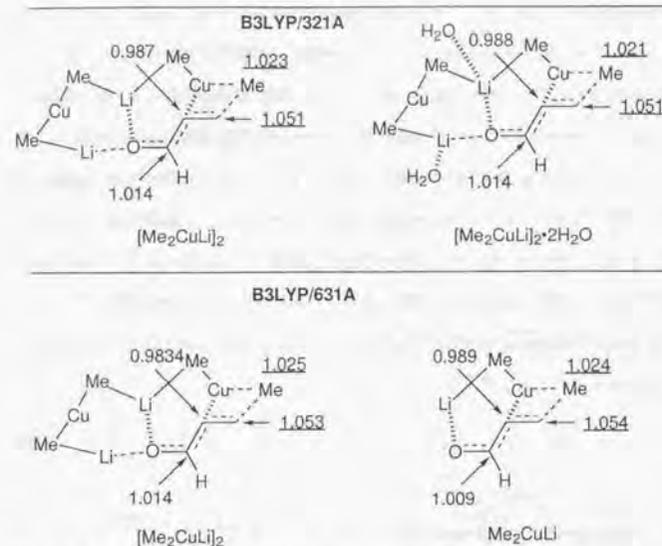


図 3-2-21 (Me₂CuLi)_n (n=1, 2) のアクロレインへの共役付加反応の TS_{CC} での速度同位体効果 (B3LYP/321A and B3LYP/631A)

アクロレインへの共役付加の遷移状態の KIE の計算での考察から、1-3 位の KIE の計算値が高めに評価されるのは、計算モデルにおいてリチウムあるいは銅が全く溶媒和されていないため、あるいは基底関数が比較的小さくリチウムと酸素との相互作用が過大評価されるために、遷移状態でのケトン構造からエノラート構造への結合の再混成が現実の反応系よりも進み過ぎている結果と考えることもできる。

References and Notes:

- 1 Kharasch, M. S.; Tawney, P. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2308-2315.
- 2 (a) Stork, G.; Kretschmer, R. A.; Schlessinger, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1647-1648; *Pure Appl. Chem.* **1968**, *17*, 383; (b) Heathcock, C. H.; Kleinman, E. F.; Binkley, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8036-8037; Heathcock, C. H.; Kleinman, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 222-223; Heathcock, C. H.; Kleinman, E. F.; Binkley, E. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1054-1068. (c) Wege, P. M.; Clark, R. D.; Heathcock, C. H. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3144-3148. (d) Hoye, T. R.; Magee, A. S.; Rosen, R. E.; *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3224-3226.
- 3 Allinger, N. L.; Riew, C. K. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *12*, 1269-1272.
- 4 House and Fischer, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 949-956.
- 5 Luong-Thi, N.-T.; Revière, H. *Compt. Rend., Ser. C.* **1968**, *267*, 776-778.
- 6 Cf. Chamberlain, P.; Whitham, G. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans II* **1972**, 130-135. parallel, anti-parallel の説明もある。 Cf. Blumenkopf, T. A.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2354-2358.
- 7 Corey, E. J.; Hannon, F. J. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1393-1396. Hoye, T. R.; Magee, A. S.; Rosen, R. E. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3224-3226. Cf. Perlmutter, P. *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon, Chapter 1, p25-27, 1992, Oxford, UK.
- 8 Eliel, E. L.; Wilen, S. H.; Mander, L. N. *Stereochemistry of Organic Compounds*, 1993, Wiley, p.890.
- 9 不斉配位子を用いた不斉共役付加反応においてもたびたびシクロヘキサン環が奇形の立体的配座をとっている機構が提唱されている。
- 10 Krauss, S. R.; Smith, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 141-148.
- 11 Vellekoop, A. S.; Smith, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2902-2913.
- 12 Bertz, S. H.; Smith, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8276-8277.
- 13 Krause, N.; Wagner, R.; Gerold, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 381-382.
- 14 Frantz, D. E.; Singleton, D. A.; Snyder, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3383-3384.
- 15 Et₂O を (Bu₂CuLi)₂ に対して 1 当量以上加えたときに共役付加生成物の 1,2-付加に対する生成比が高くなるという実験結果が最近報告されており、銅への溶媒和効果が重要であることが示唆されている。今回の計算で Cu への Me₂O の溶媒和を試みたが Li へ溶媒和が移動してうまく行かなかった。今後の課題である。 See: Kingsbury, C. L.; Smith, R. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4629-4634. Kingsbury, C. L.; Smith, R. A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7637-7643.
- 16 Cf. Goldstein, E.; Beno, B.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036-6043.
- 17 Organ, M. G.; Froese, R. D. J.; Goddard, J. D.; Taylor, N. J.; Lange, G. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3312-3323.
- 18 Bigeleisen, J.; Mayer, M. G. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 261-267. Bigeleisen, J.; Wolfsberg, M. *Adv. Chem. Phys.* **1958**, *1*, 15-76. For details: see Yamataka, H.; Ando, T.; Nagase, S.; Hanamura, M.; Morokuma, K. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 631-635.
- 19 Levy, G. C.; Lichter, R. L.; Nelson, G. L. *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Second Ed.*, Wiley, New York, 1980.
- 20 (a) van Koten, G.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Muller, F.; Stam, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 697-698. (b) Olmstead, M. M.; Power, P. P. *Organometallics* **1990**, *9*, 1720-1722. (c) Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8008-8014.
- 21 これはケトンの置換基の電子求引能力が強いほど α 位の pK_a が上がるという実験結果と一致した結論である。 See: Bordwell, F. G.; Cornforth, F. W. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1763-1768.

- 22 Barnhart, T. M.; Huang, H.; Penner-Hahn, J. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4310-4311.
 23 Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D.; Lehn, J. M.; Wipff, G. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 1563-1572,
 Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153-161.
 24 Lodge, E. P.; Heathcock, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *107*, 2819-2820.
 25 Singleton, D. A.; Thomas, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9357-9358.
 26 TSには2種類の異性体があるが、図3-2-16の構造及び図3-2-15のKIEの値は安定な方
 の遷移状態についてのもの、2種類の遷移状態間のエネルギー差は1.4 kcal/mol
 (B3LYP/321A).
 27 Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *5*, 325-340. Morokuma, K.;
 Kitaura, K. *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*,
 Ed. by Politzer, P.; Truhlar, D. G. Plenum, New York, USA, 1981.
 28 Cf. Bernardi, A.; Capelli, A. M.; Gennari, C.; Scolastico, C. *J. Tetrahedron:
 Asymmetry* **1990**, *1*, 21-32.
 29 総説: Rossiter, B. E.; Swingle, N. M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 771-806. Kanai, T.;
 Nakagawa, Y.; Tomioka, K. *J. Syn. Org. Chem. Jpn* **1996**, *35*, 474-480. van Koten, G.
Pure Appl. Chem. **1994**, *66*, 1455-1462.
 30 Cf. Eksterowicz, J. E.; Houk, K. N. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2439-2461. Maseras, F.;
 Morokuma, K. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170. Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J.
 Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1959-1967.

Chapter 3-2: Cartesian coordinates for stationary points and representative harmonic frequencies for TSs

RT2

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -306.973076727 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -308.665268958 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	1	-.960560	2.187150	-.140986
2	6	-.370563	1.282694	-.042419
3	6	.967209	1.323939	.030384
4	8	-2.379016	.004100	-.098556
5	1	1.480243	2.282662	.019229
6	6	1.829635	.085369	.126371
7	1	2.748512	.228624	-.455112
8	6	1.065012	-1.161715	-.368695
9	1	-.897758	-2.102715	-.030000
10	1	2.136050	-.058783	1.174677
11	1	.937211	-1.093176	-1.455667
12	6	-.321423	-1.235233	.303617
13	1	1.639381	-2.068575	-.152233
14	6	-1.146290	.022488	-.023134
15	1	-.192434	-1.313247	1.394192

CPl1

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.54208559 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.16905677 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	8	-1.083813	-1.166829	.717404
2	3	.582043	-.512259	1.200592
3	6	2.078571	-2.072342	1.537572
4	6	.501421	1.444319	2.274596
5	29	.828964	1.919563	.382669
6	29	2.528445	-1.345091	-.247352
7	1	2.910337	-2.784917	1.665809
8	1	1.154871	-2.673272	1.611981
9	1	2.138871	-1.405268	2.419196
10	1	.472076	2.445339	2.737510
11	1	1.311168	.907052	2.800408
12	1	-.460786	.969323	2.540478
13	6	3.178646	-.846763	-2.075829
14	1	3.747431	-1.769245	-2.272146
15	1	2.462530	-.770969	-2.919687
16	1	3.919420	-.028110	-2.184780

17	6	1.111547	2.632961	-1.466154
18	1	.576539	3.588043	-1.343367
19	1	-2.138961	2.921936	-1.768494
20	1	.627935	2.147184	-2.338394
21	3	2.038305	.754262	-1.388363
22	6	-2.237458	-.846835	.335857
23	6	-2.711445	.594303	.322020
24	6	-3.199066	-1.872882	-.070979
25	1	-2.868723	-2.901069	.021240
26	6	-4.430062	-1.561311	-.512243
27	1	-5.561866	-.081285	-1.570959
28	1	-5.126928	-2.358717	-.756800
29	1	-1.835305	1.246065	.244696
30	1	-3.185514	.793076	1.296467
31	6	-3.729880	.840260	-.809460
32	1	-3.237099	.690220	-1.777493
33	1	-4.087397	1.873467	-.769570
34	6	-4.914797	-.142638	-.688206
35	1	-5.536792	.126643	.180741

TSisoax

B3LYP/321A//B3LYP/321A:E(RB+HF-LYP) = -3761.52428658 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A:E(RB+HF-LYP) = -3764.14952862 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.626947	1.639046	-.017363
2	6	-2.267227	.711038	.927986
3	6	-3.136862	-.236134	.484349
4	29	-.630360	-.989490	.854464
5	8	-.536436	2.218330	.235299
6	1	-2.060707	.846334	1.982111
7	1	-3.637935	-.876482	1.205816
8	6	-3.545841	-.392264	-.959587
9	1	-4.590169	-.051275	-1.051431
10	1	-3.531938	-1.452991	-1.235544
11	6	-2.343995	1.823364	-1.338108
12	3	.928803	1.251161	.902879
13	6	.372406	-.224247	2.450134
14	1	-.120470	-.857298	3.209524
15	1	1.446623	-.456602	2.519571
16	1	.222774	.812337	2.815959
17	6	-.760593	-2.535921	-.471914
18	1	-.006864	-3.353134	-.444145
19	1	-1.683976	-3.025847	-.125367
20	1	-.922306	-2.287584	-1.534746
21	1	-3.285354	2.361850	-1.163113
22	6	-2.647849	.417456	-1.920121

23	1	-1.711126	2.409464	-2.008480
24	1	-3.130651	.519024	-2.896820
25	1	-1.703846	-.119631	-2.060583
26	6	2.901769	1.983891	.438904
27	3	1.247364	-1.687871	-.403266
28	29	2.828054	.211987	-.449630
29	1	2.301622	2.805116	.008995
30	1	3.951827	2.238895	.219745
31	1	2.827881	2.037930	1.544067
32	6	3.056606	-1.512644	-1.436531
33	1	4.031523	-1.278390	-1.892773
34	1	2.392396	-1.751183	-2.291071
35	1	3.231766	-2.450989	-.869640

***** 1 imaginary frequencies (negative signs) *****
 Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole),
 Raman scattering activities (A⁴/AMU), Raman depolarization ratios,
 reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

Frequencies	1			2			3		
	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA	MA
Frequencies	--	-117.4908		24.0486		43.4539			
Red. masses	--	7.5977		4.2476		3.8494			
Frc consts	--	.0618		.0014		.0043			
IR Inten	--	4.1593		1.0481		1.864			
Raman Activ	--	.0000		.0000		.0000			
Depolar	--	.0000		.0000		.0000			
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6	-.05	-.01	-.05	.05	.00	-.01	-.03	.05	.08
2 6	-.16	.06	-.05	.01	.00	-.04	-.04	-.03	.00
3 6	-.27	.19	-.01	.04	-.01	-.08	.02	-.04	-.09
4 29	.20	-.09	.07	.00	-.01	.08	.04	-.03	.03
5 8	-.02	-.08	-.03	.03	.02	.05	-.06	.06	.14
6 1	-.08	.00	-.05	-.05	.01	-.03	-.07	-.09	.01
7 1	-.30	.22	-.01	.00	-.01	-.11	.02	-.10	-.15
8 6	-.17	.10	-.03	.12	-.02	-.11	.09	.03	-.12
9 1	-.16	.09	-.13	.13	-.03	-.17	.08	-.02	-.14
10 1	-.15	.08	.06	.15	-.02	-.10	.15	.04	-.17
11 6	-.01	.01	-.06	.13	-.01	-.05	.00	.10	.07
12 3	-.02	-.06	.03	.00	-.01	.08	-.03	.00	.01
13 6	-.15	.10	.14	-.03	.01	.08	.01	.00	.02
14 1	-.17	.14	.16	-.03	.01	.08	.04	-.02	.03
15 1	-.15	.16	.23	-.03	.03	.09	.02	.04	.01
16 1	-.22	.13	.04	-.05	.01	.07	-.03	-.01	.02
17 6	-.04	.08	-.07	-.01	-.07	.14	-.01	-.01	.01
18 1	-.11	.01	-.12	.01	-.05	.14	.00	-.01	-.04
19 1	-.08	.14	-.06	.02	-.07	.21	.01	-.03	.05
20 1	-.05	.12	-.06	-.08	-.12	.13	-.05	.02	.03
21 1	.02	.08	-.10	.11	-.02	.11	-.03	.05	.07
22 6	-.08	.01	-.02	.17	-.02	-.06	.09	.12	-.03
23 1	.04	-.05	-.07	.16	-.01	-.02	.00	.17	.12
24 1	-.04	.01	-.05	.23	-.03	-.09	.13	.16	-.05
25 1	-.11	-.05	-.03	.19	-.01	.00	.12	.18	-.03
26 6	-.02	-.02	.02	.01	-.05	.08	-.11	.07	-.21

27	3	.00	-.02	-.20	-.05	.00	-.02	-.02	-.06	.05
28	29	.00	-.01	.00	-.07	.02	-.05	-.04	-.02	-.04
29	1	-.03	-.03	.03	.02	.00	.16	-.18	.00	-.27
30	1	-.03	-.01	.03	.01	-.06	.07	-.13	.11	-.29
31	1	-.03	-.03	.03	.05	-.12	.09	-.06	.18	-.22
32	6	.05	.02	-.04	-.16	.10	-.19	.07	-.11	.14
33	1	.07	.03	.00	-.21	.15	-.28	.09	-.12	.18
34	1	.09	.03	-.08	-.25	.14	-.14	.13	-.21	.12
35	1	-.03	.01	-.05	-.08	.06	-.28	.06	-.05	.24

CPclax

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.53540962 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.15674724 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.478789	1.733477	-.333657
2	1	-3.047164	-2.490437	.728548
3	29	.998466	-.976453	-.655339
4	6	2.221482	.654488	-.965956
5	1	3.601454	-.972287	-.688794
6	6	-.532073	-.879517	-2.066196
7	1	.081259	-1.477599	-2.765272
8	1	-1.488789	-1.428752	-1.984712
9	1	-.770936	.035411	-2.641031
10	6	.824697	-2.698340	.408417
11	1	1.773804	-3.220448	.230986
12	1	.737617	-2.553305	1.496617
13	1	.039002	-3.414250	.089892
14	3	-.966004	1.249339	-1.068694
15	3	-1.150467	-1.677967	.037993
16	29	-2.734380	.192534	.401541
17	6	-2.895369	1.981282	-.442050
18	1	-3.942498	2.191178	-.167078
19	1	-2.302758	2.811315	-.021067
20	1	-2.879124	2.079074	-1.548004
21	6	-2.829473	-1.576907	1.321569
22	1	-3.754686	-1.391924	1.890905
23	1	-2.071508	-1.841925	2.083071
24	6	2.912904	-.297056	-.185067
25	1	2.292641	.666176	-2.050127
26	6	3.145692	-.095007	1.301010
27	8	.515977	2.334618	-.911179
28	6	1.874675	2.091274	1.088958
29	1	1.105870	2.743306	1.511384
30	1	2.825157	2.642782	1.049879
31	1	2.341698	1.075109	2.955353
32	6	2.064954	.805883	1.931097
33	1	4.131182	.379390	1.437970
34	1	3.177090	-1.063995	1.809978

35 1 1.116130 .256289 1.974430

TSiso2ax

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.52958579 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.14983323 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.858555	-1.227245	-1.016475
2	29	-1.695932	.821577	-.552936
3	6	-.202456	1.649109	-1.697791
4	3	2.028010	-1.438449	-1.278597
5	6	-2.908704	-.759531	-.161992
6	6	-2.618379	2.242117	.485179
7	1	-3.882266	-.586579	-.614489
8	6	-2.917343	-1.151983	1.304952
9	1	-1.976428	-1.230514	-2.096253
10	1	-1.863889	2.835683	1.023385
11	1	-3.109818	2.895625	-.247554
12	1	-3.358627	1.864952	1.196796
13	1	-.847717	1.740667	-2.584740
14	1	.160239	2.676765	-1.501726
15	1	.656384	1.028117	-2.015203
16	3	-.654873	1.452830	.179992
17	6	-.636232	-1.729546	-.498087
18	6	-.554808	-2.043268	.997905
19	8	.396426	-1.986075	-1.227713
20	29	2.922016	.310376	.333707
21	6	3.984416	-.994817	-.733166
22	1	4.983337	-.694350	-.380570
23	1	4.040137	-.893086	-1.836654
24	1	3.912014	-2.074114	-.488529
25	6	2.180993	1.681167	1.578211
26	1	3.051819	1.720556	2.251781
27	1	2.056720	2.723343	1.219394
28	1	1.327269	1.444375	2.244801
29	6	-1.484719	-1.178833	1.873448
30	1	-3.368572	-2.151505	1.411432
31	1	-3.531720	-.448336	1.875472
32	1	.489515	-1.945079	1.315561
33	1	-.830450	-3.103560	1.105143
34	1	-1.482425	-1.559347	2.900547
35	1	-1.107302	-1.147804	1.903497

***** 1 imaginary frequencies (negative signs) *****
 Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole),
 Raman scattering activities (A⁴/AMU), Raman depolarization ratios,
 reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

1			2			3			
PA			PA			PA			
Frequencies	--	-48.8798		31.2000		34.9394			
Red. masses	--	4.1847		3.6574		3.6516			
Frc consts	--	.0059		.0021		.0026			
IR Inten	--	4.0052		.7256		.3537			
Raman Activ	--	.0000		.0000		.0000			
Depolar	--	.0000		.0000		.0000			
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6	-.05	-.01	-.01	.02	-.01	.01	-.01	.02	-.03
2 29	.06	-.03	.00	.03	-.01	.00	.01	.00	.03
3 6	.11	-.21	-.06	.07	-.01	.04	-.01	.03	.04
4 3	-.10	.13	-.05	-.02	-.01	.04	-.01	-.01	.07
5 6	-.01	.01	.02	-.01	.02	-.05	-.03	.01	-.06
6 6	.26	.04	.09	-.01	.01	-.05	.00	-.03	.07
7 1	-.01	.06	.04	.01	.04	-.10	-.01	.04	-.09
8 6	.00	.01	.01	-.10	.03	-.05	-.11	-.05	-.07
9 1	-.07	.00	-.01	.08	-.01	.01	.04	.06	-.04
10 1	.32	-.06	.12	-.02	.02	-.05	.00	-.01	.04
11 1	.33	.14	.12	.01	-.01	-.08	-.05	-.04	.08
12 1	.23	.09	.07	-.02	.02	-.06	.03	-.05	.09
13 1	.13	-.28	-.09	.10	-.02	.02	-.01	.02	.04
14 1	.17	-.20	-.19	.05	-.01	.06	-.03	.03	.05
15 1	.08	-.29	.04	-.09	.00	.07	.01	.05	.02
16 3	-.08	.16	.09	.02	-.02	.07	.03	.02	.01
17 6	-.04	-.04	-.03	-.02	-.05	.08	-.04	-.04	.00
18 6	-.03	-.06	-.04	-.12	-.06	.08	-.13	-.12	-.01
19 8	-.06	-.04	-.05	.01	-.07	.14	-.01	-.02	.04
20 29	-.07	.05	.01	.03	.03	-.04	.06	.05	-.02
21 6	-.09	.04	.00	.02	.17	-.21	.00	-.09	.09
22 1	-.09	.01	.02	.04	.25	-.34	.01	-.13	.10
23 1	-.07	.06	.00	-.14	.20	-.22	.04	-.17	.08
24 1	-.13	.04	-.03	.15	.15	-.23	-.07	-.07	.16
25 6	-.02	.06	.04	.00	-.12	.11	.14	.20	-.14
26 1	.00	.04	.01	.00	-.16	.11	.19	.28	-.21
27 1	.00	.07	.05	-.03	-.08	.22	.12	.15	-.27
28 1	.00	.07	.06	.01	-.21	.08	.19	.29	-.05
29 6	.01	-.04	-.01	-.14	-.02	.03	-.13	-.12	-.02
30 1	-.03	.02	.02	-.15	.04	-.06	-.14	-.04	-.13
31 1	.04	.03	.03	-.11	.05	-.08	-.10	-.05	-.07
32 1	-.02	-.09	-.06	-.13	-.10	.14	-.14	-.19	.04
33 1	-.06	-.05	-.05	-.17	-.05	.06	-.18	-.11	-.08
34 1	.02	-.06	-.02	-.20	-.01	.03	-.19	-.16	-.03
35 1	.04	-.06	.00	-.10	-.03	.04	-.10	-.14	.04

CPopax

B3LYP/321A//B3LYP/321A:E(RB+HF-LYP) = -3761.54744280 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A:E(RB+HF-LYP) = -3764.15797646 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.162182	.659961	-1.239350

2	6	2.576539	.417221	-1.286270
3	6	3.396737	-2.069675	.038548
4	29	1.798610	-.900309	.052891
5	1	2.977867	-.035781	-2.186776
6	6	3.491138	1.384877	-.544412
7	1	3.675220	-2.341763	-.983116
8	1	3.124866	-2.957371	.615636
9	1	4.220589	-1.535246	.524644
10	1	2.926744	.929395	1.496146
11	6	.565167	-1.653776	1.458898
12	1	1.272449	-1.977726	2.232265
13	1	-.139635	-.971932	1.980610
14	1	.018598	-2.554235	1.138735
15	6	.570267	1.364139	-.182671
16	6	1.422496	2.268697	.693868
17	8	-.744611	1.330377	-.028261
18	3	-.975952	-.584787	.164392
19	3	-2.387423	1.821832	.200440
20	29	-3.488581	-.281556	-.109214
21	6	-2.569374	-1.986469	-.514905
22	1	-3.409459	-2.528917	-.981141
23	1	-2.248709	-2.608152	.337500
24	1	-1.765957	-2.018173	-1.279166
25	6	-4.462049	1.437044	.232076
26	1	-5.492154	1.047533	.222434
27	1	-4.448176	2.218669	-.556318
28	1	-4.365825	1.945020	1.214132
29	1	.504108	.199420	-1.973890
30	1	.951108	2.341745	1.679515
31	1	1.392595	3.270791	.238521
32	1	4.473148	.926208	-.389118
33	6	2.890058	1.794203	.822166
34	1	3.638536	2.284367	-1.162156
35	1	3.491283	2.588768	1.276640

TScax

B3LYP/321A//B3LYP/321A:E(RB+HF-LYP) = -3761.53143174 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A:E(RB+HF-LYP) = -3764.13852916 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	.613578	1.336163	-.126825
2	6	1.210528	.621717	-1.147802
3	6	2.661856	.342649	-1.183667
4	6	3.576298	-1.494569	-.642222
5	29	1.677418	-1.004056	.154961
6	1	3.014455	-.112344	-2.185090
7	1	.569018	.183704	-1.909422

8	1	3.759270	-1.957767	.335219
9	1	3.269834	-2.245778	-1.375110
10	1	4.490694	-1.002175	-.967814
11	6	.568051	-1.966729	1.496133
12	1	-.216994	-1.407341	2.045848
13	1	1.278203	-2.277185	2.277345
14	1	.106178	-2.883957	1.102823
15	8	-.718108	1.339809	.043740
16	3	-.972940	-.575262	.254069
17	3	-2.346560	1.871640	.078092
18	29	-3.487286	-.221828	-.136930
19	6	-4.430523	1.541282	.005444
20	1	-5.470596	1.182972	-.046327
21	1	-4.381326	2.120924	.950665
22	1	-4.336564	2.258882	-.836788
23	6	-2.603985	-1.977386	-.352955
24	1	-1.804040	-2.093965	-1.111600
25	1	-2.288256	-2.517194	.555241
26	1	-3.455403	-2.550278	-.758766
27	6	1.445331	2.171909	.835379
28	1	1.406662	3.212471	.478620
29	1	.963073	2.147269	1.818630
30	6	3.505059	1.392482	-.454946
31	1	4.541929	1.057525	-.355694
32	1	3.503116	2.306691	-1.065849
33	6	2.914802	1.704015	-.936439
34	1	3.512824	2.471796	1.438847
35	1	2.961511	.794876	1.550026

	1	2	3
	?A	?A	?A
Frequencies --	-323.7049	16.5786	28.7557
Red. masses --	4.5049	3.4306	4.1613
Frc consts --	.2781	.0006	.0020
IR Inten --	69.8589	.1015	.1284
Raman Activ --	.0000	.0000	.0000
Depolar --	.0000	.0000	.0000

Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 6	.05	-.02	-.04	-.01	.00	.10	-.02	.03	.06
2 6	.07	-.09	.04	-.05	.03	.04	-.09	-.02	-.05
3 6	.17	-.11	.00	-.06	.03	-.03	-.10	-.05	-.04
4 6	.00	.37	-.22	-.04	.01	-.13	-.10	-.05	-.07
5 29	-.08	-.03	.05	.00	.00	-.01	-.03	.00	-.06
6 1	.07	.22	-.12	-.11	.06	-.05	-.17	-.07	-.06
7 1	.09	-.08	.02	-.10	.06	.06	-.15	-.02	.09
8 1	-.20	.64	-.06	.00	-.03	-.15	-.06	-.05	-.08
9 1	-.09	.21	-.03	-.08	.05	-.15	-.16	-.04	-.05
10 1	.17	.03	-.27	-.05	.02	-.14	-.11	-.07	-.12
11 6	-.02	-.04	.05	.07	-.02	.01	-.02	.09	.13
12 1	-.02	-.03	.01	.10	-.02	.08	-.03	.12	.08
13 1	-.04	-.04	.07	.11	-.04	-.02	-.02	.17	.17
14 1	-.02	-.04	.05	.04	-.01	.03	.00	.05	.21

15 8	.03	-.01	-.04	.00	.00	.16	.00	.06	.13
16 3	-.01	.01	-.01	-.00	.00	.13	.03	.04	.05
17 3	-.03	-.01	-.01	-.00	.00	.03	-.02	.01	.15
18 29	.00	.00	.00	.01	.00	-.03	.06	-.02	-.06
19 6	.01	.00	.00	.01	.02	-.26	-.01	-.06	.08
20 1	.01	.00	.00	.01	.03	-.39	.00	-.10	.03
21 1	.01	.00	.00	-.12	.07	-.28	-.05	-.15	.14
22 1	.01	.00	.00	.14	-.02	-.28	-.02	.02	.15
23 6	.00	.00	.00	-.01	-.03	.20	.13	.04	-.21
24 1	.00	.01	.00	.01	-.13	.23	.18	.16	-.18
25 1	.00	.00	.00	-.04	.07	.27	.11	-.05	-.25
26 1	.00	-.01	.00	-.01	-.07	.25	.18	.05	-.31
27 6	.02	-.02	-.01	.04	-.04	.09	.06	.04	-.01
28 1	.02	-.01	.00	.01	-.02	.13	.06	.03	-.03
29 1	.01	-.04	-.02	.09	-.07	.11	.12	.07	.02
30 6	.04	.01	.00	-.03	.01	-.04	-.04	-.04	-.12
31 1	.08	.13	.00	-.02	.01	-.11	-.04	-.06	-.17
32 1	-.06	.00	-.02	-.06	.03	-.01	-.05	-.06	-.14
33 6	.02	-.01	-.01	.04	-.03	.00	.05	.00	-.09
34 1	.01	-.02	.01	.07	-.05	-.01	.10	.00	-.14
35 1	.01	-.02	-.01	.08	-.05	-.03	.07	.02	-.07

PDax
 B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.60027351 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.21151485 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.805558	-.510149	-1.020134
2	1	-4.791414	-1.618770	.359010
3	1	-3.300631	-1.852395	2.338758
4	29	-1.224458	1.287456	-.002992
5	1	-5.201696	.308661	-1.147257
6	6	-3.708589	-1.682507	.201361
7	1	-3.123864	-.212969	1.696390
8	1	-3.466500	-2.728775	-.028641
9	6	-3.310370	-.787164	-1.001648
10	1	-1.370036	-.249876	-1.985323
11	6	-.330301	2.902702	.623199
12	1	-1.118208	3.669287	.689964
13	1	.113680	2.816986	1.626863
14	1	.436819	3.300981	-.058944
15	6	-.930017	-.906437	-.025601
16	6	-1.440046	-1.510240	1.273364
17	8	.430392	-.839637	-.153015
18	3	1.263194	.838574	.091313
19	3	1.857373	-1.813415	-.314138
20	29	3.587968	-.188031	-.083863
21	6	3.262128	1.749601	.142298
22	1	4.309908	2.094437	.165481
23	1	2.819227	2.117120	1.086852

24	1	2.794850	2.308819	-.690120
25	6	3.944461	-2.144176	-.319831
26	1	5.045304	-2.125807	-.294575
27	1	3.692481	-2.622482	-1.289250
28	1	3.655957	-2.846068	.490198
29	1	-1.234351	-2.591560	1.243163
30	6	-2.947565	-1.274025	1.478221
31	1	-.852053	-1.094278	2.100058
32	1	-3.812880	1.170569	-1.848759
33	6	-4.134038	.524956	-1.023442
34	1	-3.547509	-1.337553	-1.923258
35	1	-3.996345	1.076610	-.085929

TSisoeq

B3LYP/321A//B3LYP/321A:E(RB+HF-LYP) = -3761.52326672 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A:E(RB+HF-LYP) = -3764.14852838 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.551053	1.508787	.031855
2	6	-2.220483	.625703	.990343
3	1	-2.000200	.770466	2.040319
4	29	-.628319	-1.030535	.764735
5	6	-3.117964	-.310359	.561013
6	1	-3.568662	-.981005	1.287613
7	8	-.516337	2.168611	.337736
8	3	.981656	1.231141	.936920
9	6	-3.622305	-.379638	-.861491
10	1	-3.042955	-1.120084	-1.430386
11	1	-4.664968	-.717404	-.858706
12	6	-3.506290	1.008068	-1.530200
13	1	-3.784750	.945812	-2.586806
14	6	-2.066135	1.531146	-1.398171
15	1	-4.195697	1.702923	-1.036276
16	1	-1.383449	.887699	-1.976771
17	1	-1.950693	2.548880	-1.784669
18	6	.479241	-.402250	2.354946
19	1	.343231	.599855	2.811113
20	1	.029068	-1.099307	3.084111
21	1	1.557075	-.628524	2.352028
22	3	1.288293	-1.642635	-.459265
23	6	2.941681	2.003291	.481172
24	29	2.882536	.249670	-.444807
25	6	-.755582	-2.448774	-.695225
26	1	-1.634977	-3.022536	-.362683
27	1	-.992085	-2.065327	-1.702525
28	1	.025120	-3.228598	-.832660
29	1	3.988572	2.272982	.264518

30	1	2.332059	2.826386	.068642
31	1	2.870644	2.037090	1.587626
32	6	3.115863	-1.453896	-1.465113
33	1	4.102588	-1.219273	-1.895244
34	1	3.270138	-2.408023	-.918626
35	1	2.466650	-1.663796	-2.338142

	1			2			3			
	?A			?A			?A			
Frequencies	--	-124.6162			23.4103			41.6269		
Red. masses	--	6.6067			4.0465			3.6931		
Frc consts	--	.0604			.0013			.0038		
IR Inten	--	4.4083			1.2092			.3907		
Raman Activ	--	.0000			.0000			.0000		
Depolar	--	.0000			.0000			.0000		
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	6	-.04	-.03	-.04	.05	.01	.00	-.04	.05	.07
2	6	-.12	.04	-.02	.01	.00	-.04	-.03	-.04	-.01
3	1	-.01	-.02	-.04	-.04	.00	-.03	-.05	-.11	.00
4	29	.18	-.07	.04	.01	-.02	.07	.04	-.04	.02
5	6	-.24	.17	.04	.04	.00	-.08	.02	-.04	-.10
6	1	-.26	.20	.06	.01	-.01	-.10	.02	-.11	-.16
7	8	-.01	-.09	-.04	.03	.02	.05	-.05	.04	.13
8	3	-.02	-.06	.04	.00	-.01	.08	-.03	-.01	.01
9	6	-.15	.08	.02	.10	.00	-.10	.07	.04	-.13
10	1	-.12	.03	.12	.13	.00	-.08	.14	.13	-.17
11	1	-.16	.11	-.04	.11	-.01	-.15	.10	-.03	-.19
12	6	-.05	.04	-.05	.12	.00	-.10	.01	.10	-.01
13	1	-.02	-.01	-.07	.17	.00	-.11	.03	.18	-.02
14	6	-.03	-.03	-.04	.11	.01	-.03	-.03	.18	.07
15	1	-.03	.10	-.13	.09	-.01	-.13	-.04	.02	.04
16	1	-.05	-.07	-.02	.15	.03	.00	.02	.29	.00
17	1	.02	-.04	-.07	.12	.02	-.02	-.09	.23	.18
18	6	-.16	.11	.16	-.04	.03	.08	-.02	.02	.04
19	1	-.28	.14	.08	-.08	.03	.07	-.07	.02	.02
20	1	-.16	.13	.18	-.03	.02	.08	.01	.01	.04
21	1	-.14	.19	.26	-.03	.06	.10	-.01	.07	.05
22	3	.00	-.01	-.21	-.04	.00	-.04	.03	-.07	.03
23	6	-.02	-.02	.03	.02	-.06	.09	-.10	.06	-.19
24	29	.00	-.01	.00	-.07	.02	-.04	-.03	-.02	-.03
25	6	-.05	.10	-.08	.01	-.10	.15	.03	-.05	.04
26	1	-.08	.15	-.07	.01	-.08	.19	.03	-.04	.05
27	1	-.06	.15	-.06	.01	-.19	.12	.04	-.07	.04
28	1	-.12	.04	-.14	.01	-.11	.22	.03	-.06	.06
29	1	-.03	-.01	.02	.02	-.07	.08	-.12	.10	-.25
30	1	-.04	-.03	.04	.03	.00	.18	-.16	-.01	-.23
31	1	-.02	-.04	.03	.05	-.14	.10	-.06	.16	-.19
32	6	.05	.02	-.04	-.14	.10	-.20	.07	-.10	.12
33	1	.07	.03	.01	-.20	.16	-.29	.09	-.10	.15
34	1	.02	.01	-.05	-.06	.07	-.29	.07	-.05	.20
35	1	.09	.03	-.08	-.23	.15	-.14	.13	-.19	.10

CPc1eq

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.53288937 A.U.

B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.15404261 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.383987	-1.603649	.400936
2	1	-3.046455	2.448537	-.873925
3	29	.975921	1.027114	.632635
4	6	2.218593	-.584023	.999529
5	1	3.561457	1.058102	.664289
6	6	-.577253	.957361	2.009018
7	1	-.034692	1.638378	2.690058
8	1	-1.576820	1.413552	1.883503
9	1	-.737589	.047066	2.616886
10	6	.817188	2.697578	-.508233
11	1	1.735535	3.256401	-.285577
12	1	.818320	2.493135	-1.590190
13	1	-.009793	3.404038	-.289943
14	3	-1.054399	-1.258807	1.124917
15	3	-1.167434	1.661564	-.133521
16	29	-2.763086	-.222374	-.436343
17	6	-2.964644	-1.978233	.467272
18	1	-4.000430	-2.194502	.157446
19	1	-2.360981	-2.826982	.101735
20	1	-2.995019	-2.034379	1.575903
21	6	-2.831059	1.509742	-1.427082
22	1	-3.753275	1.309409	-1.996062
23	1	-2.065118	1.737492	-2.192707
24	6	2.894284	-.349613	.178655
25	1	2.324769	-.587207	2.080102
26	6	3.160869	.073974	-1.300881
27	8	.486350	-2.241831	1.050592
28	6	1.532892	-1.844898	-1.098208
29	1	.742160	-1.272874	-1.610961
30	1	1.327938	-2.904716	-1.281219
31	6	2.912861	-1.415259	-1.623339
32	1	2.973035	-1.585640	-2.703162
33	1	4.201200	.335613	-1.529228
34	1	2.525312	.703203	-1.935300
35	1	3.686619	-2.022946	-1.139042

TSiso2eq

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.52800467 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.14686091 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.927381	-1.022750	-1.125616

2	29	-1.638861	.959390	-.460975
3	6	-.097641	1.804323	-1.519837
4	3	2.018941	-1.477159	-1.254141
5	6	-2.983501	-.557860	-.275022
6	6	-2.503181	2.338488	.670569
7	1	-3.900120	-.236867	-.764266
8	6	-3.153887	-1.117351	1.141084
9	1	-2.012283	-.986035	-2.206716
10	1	-1.723079	2.933676	1.166139
11	1	-3.064761	2.998710	-.003687
12	1	-3.180490	1.919203	1.421014
13	1	-.731044	2.015611	-2.394241
14	1	.313068	2.787395	-1.219924
15	1	.728491	1.171115	-1.895854
16	3	.811554	1.367177	.280676
17	6	-.720969	-1.522231	-.567730
18	6	-.700723	-1.716202	.951373
19	8	.335577	-1.809819	-1.250988
20	29	3.048874	.177905	.355143
21	6	4.016166	-1.162382	-.757511
22	1	5.038140	-.924329	-.423727
23	1	4.050913	-1.044073	-1.859982
24	1	3.889705	-2.240543	-.529454
25	6	2.387962	1.558584	1.632788
26	1	3.274917	1.558333	2.286290
27	1	2.293632	2.606526	1.283838
28	1	1.541843	1.348930	2.318618
29	6	-2.082427	-2.185340	1.451614
30	1	-4.151273	-1.567715	1.230542
31	1	-3.100649	-.308280	1.878308
32	1	-.442659	-.764000	1.444227
33	1	.086330	-2.437801	1.190738
34	1	-2.337394	-3.119739	.937988
35	1	-2.046257	-2.386827	2.527314

***** 1 imaginary frequencies (negative signs) *****

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole),
 Raman scattering activities (A²/AMU), Raman depolarization ratios,
 reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

	1			2			3		
	7A	7A	7A	7A	7A	7A	7A	7A	
Frequencies --	-52.2784		32.1008		37.5035				
Red. masses --	4.5189		3.0129		4.6588				
Frc consts --	.0073		.0018		.0039				
IR Inten --	3.7869		.1567		.7947				
Raman Activ --	.0000		.0000		.0000				
Depolar --	.0000		.0000		.0000				
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	
1 6	-.04	.00	-.01	-.02	.02	-.02	.01	.00	
2 29	.07	-.03	-.01	-.01	.00	.02	.02	-.02	

3	6	.10	-.19	-.09	-.05	.03	-.02	.05	-.02	.07
4	3	-.09	-.10	-.04	-.00	.00	.00	-.02	-.03	.11
5	6	.00	.02	.02	-.01	-.01	.00	-.04	.01	-.09
6	6	.26	.01	.10	.02	-.03	.09	.02	-.04	.05
7	1	.00	.07	.05	-.01	.01	.03	.01	.06	-.16
8	6	.02	.02	.02	.01	-.05	-.01	-.18	-.03	-.13
9	1	-.07	-.00	-.01	-.03	.05	-.02	.09	.03	-.03
10	1	.32	-.05	.08	.04	-.04	.08	.01	-.01	.02
11	1	.28	.08	.15	-.01	-.02	.14	-.04	-.06	.07
12	1	.27	-.04	.12	.06	-.06	.11	.06	-.06	.08
13	1	.13	-.31	-.14	-.05	.02	.00	.06	-.04	.06
14	1	.11	-.14	-.23	-.06	.03	-.03	.03	-.02	.07
15	1	.11	-.25	.04	-.06	.04	-.05	.07	-.01	.09
16	3	-.09	.20	.13	-.01	.04	-.05	.03	.00	.08
17	6	-.04	-.05	-.04	-.01	.02	-.05	-.05	-.05	.06
18	6	-.01	-.06	-.05	.01	-.02	-.06	-.18	-.06	-.06
19	8	-.07	-.07	-.07	-.01	.04	-.07	-.01	-.07	.14
20	29	-.08	.06	.01	.01	.00	.01	.07	.06	-.05
21	6	-.09	.06	.00	-.03	-.18	.20	.02	.04	-.06
22	1	-.09	.04	.01	-.04	-.27	.30	.04	.07	-.16
23	1	-.08	.08	.00	.11	-.25	.20	-.08	-.01	-.07
24	1	-.11	.06	-.02	-.17	-.15	.26	.06	.04	-.01
25	6	-.02	.05	.06	.07	.18	-.15	.14	.10	-.05
26	1	.01	.01	.02	.09	.25	-.18	.19	.14	-.12
27	1	.00	.06	.09	.09	.14	-.29	.10	.08	-.10
28	1	.00	.05	.09	.09	.30	-.10	.20	.12	.02
29	6	-.01	-.02	-.01	.03	-.05	-.05	-.22	-.05	-.06
30	1	.00	.05	.04	.02	-.06	-.01	-.19	-.01	-.23
31	1	.06	.01	.02	.01	-.07	.01	-.23	-.05	-.10
32	1	.04	-.07	-.05	.01	-.03	-.04	-.21	-.07	.08
33	1	-.02	-.09	-.07	.03	-.02	-.08	-.20	-.07	.11
34	1	-.05	-.01	-.01	.03	-.04	-.07	-.20	-.04	-.10
35	1	.01	-.02	-.01	.04	-.08	-.06	-.31	-.07	-.06

CPopeq

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.54676787 A.U.

B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.15655204 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.231916	.662494	-1.186619
2	6	2.635744	.367301	-1.192309
3	6	3.270949	-2.234753	.005955
4	29	1.760476	-.955941	.085665
5	1	3.046894	-.089586	-2.085654
6	6	3.582147	1.259420	-.372037
7	1	3.403468	-2.591900	-1.019956
8	1	3.009359	-3.062546	.670008
9	1	4.183834	-1.737399	.351529
10	1	3.469417	2.988902	.949625
11	6	.501956	-1.696891	1.470608
12	1	1.195448	-2.053287	2.241521

13	1	-.181275	-.995095	1.993031
14	1	-.069589	-2.576134	1.135279
15	6	.632943	1.269754	-.071481
16	6	1.518489	2.022344	.913147
17	8	-.689884	1.272820	.113992
18	3	-1.008848	-.613926	.174081
19	3	-2.315904	1.826705	.248832
20	29	-3.491436	-.225730	-.147084
21	6	-2.622034	-1.953908	-.568690
22	1	-3.468843	-2.458177	-1.064496
23	1	-2.343351	-2.602342	.278981
24	1	-1.801963	-1.999851	-1.314356
25	6	-4.405699	1.518754	.221321
26	1	-5.450201	1.172917	.172082
27	1	-4.339006	2.324176	-.540072
28	1	-4.314890	1.990032	1.221901
29	1	.586565	.285406	-1.976496
30	1	1.736611	1.388092	1.784656
31	1	.948705	2.886059	1.276005
32	1	4.059054	.685782	.431769
33	6	2.829308	2.468964	.229252
34	1	4.386886	1.620626	-1.024783
35	1	2.579751	3.171027	-.574977

TScceq

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.52981639 A.U.

B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.13843326 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	1.243084	.597819	-1.056016
2	6	2.684833	.270311	-1.045486
3	6	3.444852	-1.682237	-.789847
4	29	1.668436	-1.097761	.206698
5	6	.634627	1.346392	-.069796
6	1	.620072	.176339	-1.842408
7	1	3.093084	.160859	-2.045812
8	1	3.160562	-2.147299	-1.735028
9	1	3.459571	-2.431614	.013503
10	1	4.433066	-1.228858	-.857240
11	6	.515225	-1.943636	1.586598
12	1	1.213233	-2.264986	2.374192
13	1	-.228631	-1.315314	2.119009
14	1	-.002592	-2.847030	1.233452
15	8	-.695167	1.335161	.112391
16	3	-.967892	-.572379	.290281
17	3	-2.325176	1.875461	.118254
18	6	1.478609	2.199936	.860747

19	1	.936290	3.137263	1.036272
20	1	1.580845	1.697384	1.834207
21	6	3.554063	1.125221	-.092564
22	1	4.533887	1.298107	-.550827
23	1	3.726502	.584001	.845660
24	6	2.867576	2.466403	.246888
25	1	2.750082	3.064632	-.663851
26	1	3.489737	3.031009	.950001
27	29	-3.469974	-.207282	-.165683
28	6	-4.407491	1.559487	-.030044
29	1	-5.446949	1.207719	-.122966
30	1	-4.280789	2.288582	-.857991
31	1	-4.388213	2.125114	.924696
32	6	-2.591300	-1.965581	-.374631
33	1	-3.430012	-2.526395	-.821841
34	1	-2.316914	-2.518006	.539223
35	1	-1.762173	-2.080492	-1.101508

	1	2	3							
	?A	?A	?A							
Frequencies --	-336.1204	16.5953	27.7049							
Red. masses --	4.2828	3.2351	4.4055							
Frc consts --	.2851	.0005	.0000							
IR Inten --	85.2146	.1545	.1934							
Raman Activ --	.0000	.0000	.0000							
Depolar --	.0000	.0000	.0000							
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	6	.04	-.09	.03	.04	-.04	-.03	-.10	.00	.05
2	6	.15	-.11	-.02	.04	-.03	.03	-.11	-.03	-.04
3	6	.02	-.38	-.21	.06	-.01	.13	-.13	-.05	-.09
4	29	-.07	-.03	.05	.00	-.01	.02	-.03	-.01	.05
5	6	.04	-.02	-.04	.01	.00	-.08	-.02	.04	.07
6	1	.04	-.11	.04	.07	-.06	-.04	-.16	.00	.10
7	1	.07	.31	-.11	.07	-.06	.05	-.18	-.04	-.07
8	1	-.03	.15	-.07	.10	-.05	.14	-.21	-.04	-.07
9	1	-.22	.64	.04	.04	.03	.16	-.10	-.05	-.09
10	1	.15	.07	-.26	.05	.00	.15	-.13	-.07	-.16
11	6	-.02	-.03	.04	-.07	.02	-.02	-.01	.09	.13
12	1	-.04	-.03	.06	-.12	.02	.02	.01	.15	.14
13	1	-.03	-.03	.02	-.10	.03	-.07	.01	.14	.10
14	1	-.02	-.03	.04	-.06	.01	-.04	-.02	.07	.21
15	8	-.02	-.01	-.03	.00	.00	-.12	-.01	.07	.16
16	3	-.01	.01	-.01	.01	.00	-.12	.03	.05	.08
17	3	-.02	-.01	-.01	.00	.00	.01	-.03	.01	.16
18	6	.01	-.01	-.02	-.03	.04	-.08	.06	.04	.00
19	1	.01	-.01	-.04	-.03	.04	-.14	.10	.06	.01
20	1	.00	-.01	-.02	-.06	.08	-.06	.11	.06	.00
21	6	.04	-.02	.02	.01	.01	.03	-.03	-.04	-.10
22	1	.07	-.01	-.08	.02	-.01	.06	-.05	-.09	-.16
23	1	.00	.00	.04	-.03	.04	.05	.00	-.03	-.10
24	6	.01	-.02	-.02	-.01	.02	-.05	.03	-.01	-.09
25	1	.02	-.04	-.03	.02	-.02	-.07	-.01	-.03	-.10
26	1	.01	-.01	-.03	-.03	.05	-.05	.09	-.02	-.15

27	29	.00	.00	.00	-.01	.00	.02	.07	-.02	-.06
28	6	.00	.00	.00	-.02	-.02	.26	-.01	-.07	.04
29	1	.00	.00	.00	-.03	-.04	.37	.01	-.10	-.02
30	1	.01	.00	.00	-.14	.03	.29	.00	.00	.11
31	1	.01	.00	.00	.09	-.09	.29	-.07	-.14	.09
32	6	.00	.00	.00	.02	.04	-.22	.15	.03	-.17
33	1	.00	-.01	.00	.02	.08	-.28	.20	.04	-.28
34	1	.00	.00	.00	.05	-.07	-.30	.11	-.04	-.21
35	1	.00	.01	.00	.01	.15	-.26	.21	.14	-.13

Pdeg

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3761.601605 A.U.
 B3LYP/631A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -3764.210610 A.U.

Center Atomic Coordinates (Angstroms)
 Number Number X Y Z

1	6	1.799781	-.554963	.925976
2	6	3.309419	-.757703	.869436
3	6	4.047036	.383165	1.605564
4	29	1.203110	1.281308	.011269
5	1	3.551682	-1.703880	1.379863
6	1	3.680608	.105143	-1.081032
7	1	3.710712	.458511	2.645843
8	1	3.842116	1.339931	1.109083
9	1	5.129268	.210724	1.601840
10	1	1.360957	-.376989	1.908591
11	6	.317064	2.918214	-.566833
12	1	1.123391	3.654758	-.708190
13	1	-.216427	2.853700	-1.528868
14	1	-.372695	3.339480	.179738
15	6	.940793	-.930672	-.091169
16	6	1.461219	-1.477627	-1.417297
17	8	-.419901	-.859149	.017666
18	3	-1.262898	.810785	-.277255
19	3	-1.834599	-1.788268	.400984
20	29	-3.573730	-.185459	-.108819
21	6	-3.270153	1.679132	-.478600
22	1	-4.322326	1.992053	-.589287
23	1	-2.813924	1.867840	-1.469788
24	1	-2.827888	2.394619	.238089
25	6	-3.909234	-2.072102	.689122
26	1	-5.004893	-2.031860	.792121
27	1	-3.544732	-2.403368	1.683852
28	1	-3.723273	-2.895306	-.031786
29	1	.815388	-2.319896	-1.695652
30	6	2.937906	-1.919720	-1.348691
31	1	1.326436	-.709568	-2.191963
32	1	3.005011	-2.879203	-.819460
33	6	3.784747	-.875453	-.594121
34	1	3.323515	-2.072018	-2.362641

35 1 4.845283 -1.152244 -.615742

TS in the conjugate addition of EtMeCuLi with 2-cyclohexenone

B3LYP/321A//B3LYP/321A: E(RB+HF-LYP) = -2073.32656683 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	6	-1.842098	.215391	.640640
2	6	-.631835	-.194041	1.212584
3	6	.217181	-1.277400	.673818
4	6	2.067006	-1.024336	-.291179
5	29	.700347	.631281	-.246602
6	1	.807802	-1.768167	1.445266
7	1	-.306532	.320817	2.115953
8	1	2.266998	-.582741	-1.280104
9	6	3.147474	-.631536	.728099
10	1	2.025723	-2.103926	-.430676
11	6	.712662	2.540518	-.888184
12	1	-.177216	2.875536	-1.462128
13	1	1.543976	2.605856	-1.601326
14	1	.933273	3.315807	-.124595
15	8	-2.407063	1.374326	.933390
16	3	-.982444	2.327276	.465500
17	6	-.537785	-2.260933	-.226182
18	1	.157797	-2.889804	-.790421
19	1	-1.128567	-2.920145	.426789
20	6	-1.494336	-1.524559	-1.185776
21	1	-2.017420	-2.245617	-1.823734
22	1	-.907368	-.867039	-1.842426
23	6	-2.516465	-.680899	-.395440
24	1	-3.213220	-1.345182	.135868
25	1	-3.107624	-.045561	-1.062685
26	1	3.292766	.453527	.761817
27	1	4.113010	-1.091406	.472811
28	1	2.879543	-.968779	1.737176

	1			2			3		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
Frequencies	333.4551			49.7967			79.4592		
Red. masses	4.3439			3.3565			3.3677		
Frc consts	.2846			.0049			.0125		
IR Inten	82.5756			.1689			.8670		
Raman Activ	.0000			.0000			.0000		
Depolar	.0000			.0000			.0000		

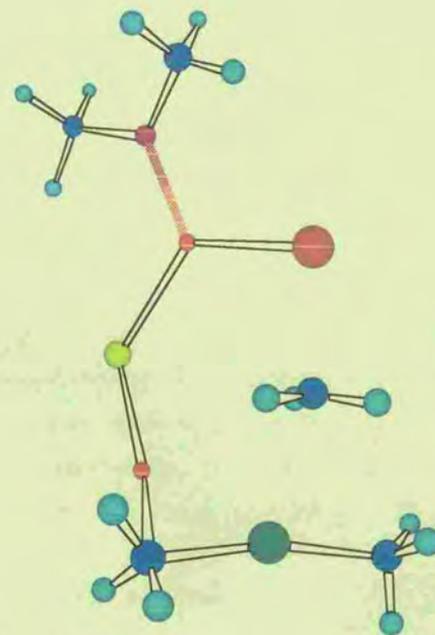
Atom	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	6	-.07	-.04	.00	.03	.00	.07	-.06	-.03	.00
2	6	-.11	.00	.07	.05	-.03	.01	.00	.07	-.06
3	6	-.19	.09	.07	.02	-.02	-.05	.01	.06	-.02
4	6	.25	.22	-.22	.08	.04	.09	.02	.02	-.02

5	29	.02	-.09	.02	-.01	-.03	-.06	.06	.06	-.05
6	1	.13	.22	-.11	-.01	-.09	-.07	.02	.09	-.01
7	1	-.11	.02	.06	.09	-.05	.01	.01	.11	-.09
8	1	.63	.05	-.21	.20	.10	.14	.12	.17	.06
9	6	.10	.02	-.01	-.06	.00	.25	.00	-.24	.10
10	1	-.08	.21	-.08	.10	.05	.02	-.07	.05	-.20
11	6	-.02	-.05	.03	-.10	-.05	-.14	-.01	.10	.08
12	1	.00	-.04	.01	-.18	-.09	-.05	-.01	.10	.07
13	1	-.01	-.09	.04	-.19	-.08	-.25	.01	.21	.12
14	1	.00	-.03	.01	-.02	-.01	-.21	-.08	.05	.15
15	8	-.03	.04	-.02	.05	.00	.12	-.08	-.03	-.03
16	3	.01	.01	-.01	.03	-.02	.03	-.05	-.05	-.01
17	6	-.02	.04	.01	.02	.05	-.13	.01	.01	.04
18	1	.07	.13	.03	.03	-.13	-.21	.01	.01	.02
19	1	.01	-.03	-.04	.06	-.03	-.18	.07	.00	.09
20	6	-.03	.01	.00	-.03	.11	-.04	-.07	-.07	.06
21	1	-.03	.00	.01	-.05	.15	-.07	-.06	-.12	.11
22	1	-.03	.00	.00	-.07	.17	-.01	-.14	-.06	.01
23	6	-.04	.01	.00	-.02	.03	.07	-.08	-.11	.09
24	1	-.02	.00	.01	.04	-.02	.08	.01	-.14	.17
25	1	-.05	-.01	-.01	-.08	.05	.14	-.17	-.18	.11
26	1	.22	.00	.06	-.12	.01	.35	.05	-.25	.33
27	1	.10	-.07	.16	-.01	.07	.32	-.01	-.23	.03
28	1	-.11	.02	-.06	-.16	-.09	.19	-.04	-.43	.02

第 4 章

有機銅会合体の置換反応

Substitution Reactions of Organocuprate Aggregates



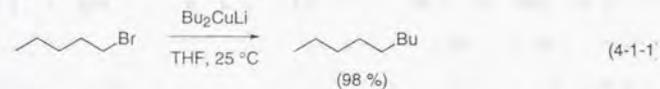
TS in the substitution reaction of bromomethane with $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}\cdot\text{Me}_2\text{O}$

第4章 有機銅会合体の置換反応

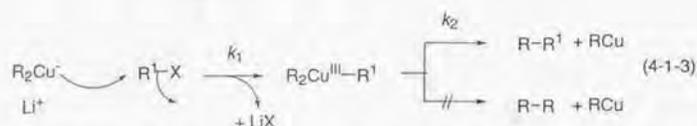
4-1 有機銅会合体のハロゲン化アルキルとの置換反応

4-1-1 背景

有機銅(I)アート錯体は有機金属会合体の中で最も広く有機合成に用いられている試薬の一つであり、ハロゲン化アルキルの求核的置換反応を取率よく行う炭素アニオン活性種として唯一の試薬である¹。この試薬の有用性は Corey, Posner によって1960年代後半に報告された²。代表的な反応例を式4-1-1に挙げる。



光学活性トシル酸アルキル(*p*-トルエンスルホン酸アルキル)、臭化アルキルの R_2CuLi との反応では100% 立体反転を伴って進行する^{3,4}。基質の反応性の高さはアルキル置換基に関して1級>2級>3級の順であり、1級の有機ハロゲン化物の脱離基に関して $\text{OTs} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ の順である。さらに $\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiI} \cdot \text{PBu}_3$ の CH_3I に関する1次および2次速度同位体効果の値から、有機ハロゲン化物との反応での律速段階は $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の段階であるという解釈が行われている^{5,6}。反応速度は R_2CuLi 2量体の濃度及びハロゲン化アルキル(またはアリール)、トシル酸アルキルの濃度に関して通常それぞれ一次であることも報告されている⁶。ハロゲン化アルキルの反応と同じように立体反転を伴って反応が進行するとされているエポキシドとの置換反応は R_2CuLi で進行するが、 RCu や $\text{RCu}(\text{PBu}_3)$ 試薬では起こらない^{7,8}。ハロゲン化アルキルとの反応は RCu では起こりにくい²。



反応機構としては主に2種類が提唱されている、第一の反応経路は、式4-1-2に示すようにRが求核攻撃する経路である。第二の経路は、式4-1-3に示すようにR₂Cu⁻が求核攻撃してCu(III)中間体⁹となったのちに還元的脱離が起きる反応経路である。(R₂Au(I)Liの有機ハロゲン化物との置換反応ではR₃Au(III)が生産する¹⁰。)このように反応機構には議論の余地がある。ハロゲン化アルキルへの反応でのd軌道の関与についての理論的考察はほとんど行われていない¹¹。

有機銅(I)化合物は会合体として存在することが知られているが、有機ハロゲン化物の反応機構に対する会合状態の役割はよくわかっていない。また、置換反応によるカップリングは有機銅のアルキル基(R)と有機ハロゲン化物のアルキル基(R¹)との間で起こり、有機銅アルキル基同士の間でカップリング体R-Rも得られない(式4-1-3)^{12,13}。

第2, 3章ではアセチレンとの反応及びアクロレインへの共役付加反応を検討し、Cuの3d_{xz}軌道の関与を明らかにしたほか、クラスターが開環した反応経路を初めて明らかにした。第4章では、有機銅会合体の反応性に関するより広範な知見を得るために、有機銅会合体の臭化メチルへの求核置換反応の遷移状態について検討した。この検討によって求核置換の段階が律速段階であること、および求核置換の段階では炭素のsp軌道と銅の4sおよび3d_{z²}軌道からなるC-Cu結合¹⁴が関与していることを理論的に明らかにした。

4-1-2 モデル及び計算方法

CH₃IへのS_N2反応では、R₂CuLi 2量体が活性種であるという報告がある。一方、第1, 2章で検討したアセチレンへの付加反応、α, β-不飽和カルボニル化合物への共役付加反応では、有機銅会合体のモデルとしてR₂CuLi 2量体を用いた場合と、R₂CuLi・LiClをモデルにした場合とでは本質的な差がないことを見いだした。そこで本章では(CH₃)₂CuLi・LiClを有機銅会

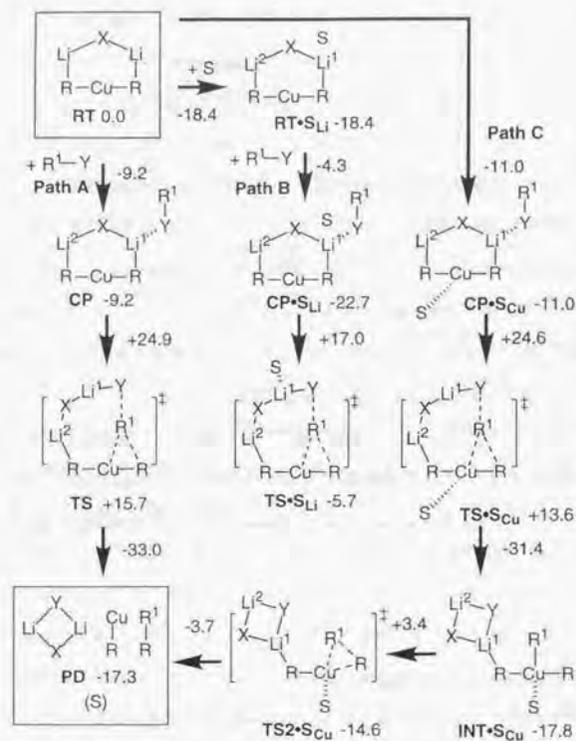
体のモデルとしてB3LYP/631A密度汎関数法(第2-1節参照、奥素にもAhlrichsらの全電子用基底¹⁵を用いた)を用いて検討を行った。以下の計算にはGaussian 94プログラムを用いた¹⁶。さらに溶媒和の効果を検討するために、溶媒モデルを(CH₃)₂Oとし(CH₃)₂CuLi・LiClの2つのリチウムのうち、Brに配位するLiに1分子配位したモデルおよび、Cuに(CH₃)₂Oを近づけたモデルを用いた。求まった遷移状態および対称性をもつ平衡構造には振動解析を行い、安定構造では0個、遷移状態では虚の振動数が1個であることを確認した。速度同位体効果(KIE)の計算にはBigeleisen-Mayerの式¹⁷を用いた。用いた調和振動数は計算値にスケール因子0.9614を乗じたものを用いた¹⁸。局在化軌道解析にはBoysらの方法を用いた¹⁹。TSからの固有反応座標(IRC)法解析はB3LYP/631Aレベルで行った。なお、sは反応座標で単位はamu^{1/2}・bohr、TSの値を0にとった。電荷はnatural population解析で求めた²⁰。

本反応での溶媒効果は、大ざっぱに言って微視的観点では金属中心への塩基性溶媒分子の配位の効果と溶媒の極性効果の2つに大別される²¹。本研究では溶媒分子の配位効果だけでなく、Onsager理論に基づいたSCRF(self-consistent reaction field)法²²による溶媒の極性効果の検討も行った²³。

4-1-3 結果

4-1-3-1 反応経路の概略

求まった反応経路の概略を述べる。銅への溶媒和を考慮しない場合、錯体、置換反応の遷移状態、生成物が存在するのに対し、銅への溶媒和を考慮した場合、錯体、置換反応の遷移状態のほかに、Cu(III)中間体及び還元的脱離の遷移状態が見つかった。反応経路の概略を図4-1-1に示す。



R = R¹ = CH₃, X = Cl, Y = Br, S = Me₂O

-----: forming and breaking bonds
: weak association
: dative bond

図4-1-1 Me₂CuLi•LiClの臭化メチルとの置換反応での主な安定構造と遷移状態. 矢印の横の数値はエネルギー変化(B3LYP/631A)

銅への溶媒和のないPath Aでは、リチウムに臭素が配位した錯体CPを形成し、Brが結合したリチウムとRとの結合が切れてR-Cu-R部分がR¹-Y結合とは反対側に移り、R-Cu部分の求核攻撃が起きる。その後、炭素-炭素結合生成が起きて生成物に至る。Path AでのTS近傍の反応経路を調べるためIRC解析を行い、TSが求核置換の遷移状態であることを確かめた。リチウムへのジメチルエーテルの溶媒和を考慮したPath Bでは、錯体CP•S_{Li}を形成する段階でLi

がエーテル酸素と強く結合するためリチウムへの臭素の配位は弱い。しかし、R-Li結合が切れ求核攻撃が起きると、溶媒和のないPath Aと同様にLi-Br結合が短くなるが、遷移状態TS•S_{Li}の構造の本質的な部分、すなわちR-Cu••R¹-Y部分はPath Aと同様であった。銅への溶媒和を考慮したPath Cでは、Liに臭素が配位した構造CP•S_{Cu}。求核置換の遷移状態TS•S_{Cu}を経由する。TSまでは銅へのMe₂Oの相互作用は小さい。その後、溶媒の酸素が銅に近付きCu(III)中間体INT•S_{Cu}を経て還元的脱離が起き、遷移状態(TS2•S_{Cu})を通して生成物PDが生成する

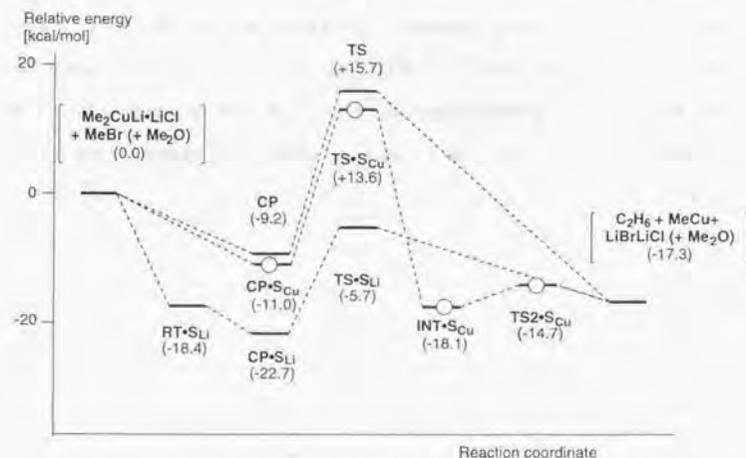


図4-1-2 置換反応の各定常点におけるエネルギー変化(B3LYP/631A). 単位はkcal/mol.

エネルギー変化を図4-1-2に示す。その結果、銅への溶媒和がない場合には反応は1段階で進むことがわかった。一方、銅への溶媒和を考慮した場合には、反応は2段階で、第2段階(還元的脱離)の活性化エネルギー3.4 kcal/molは、最初の求核置換の段階の活性化エネルギー24.6 kcal/molに比べて非常に高いことがわかった。MP4SDQ(frozen core)/631A // B3LYP/631A レベル²⁵での活性化エネルギーは30.7 kcal/molであった。リチウムへの溶媒和を考慮した場合、置換反応の段階の活性化エネルギーは17.0 kcal/molに低下するが、それでも還元的脱離よりは高い値を示した。すなわち、求核置換の段階が律速段階であることが理論上明らかになった。

次に Path A (溶媒和なし) での主な原子間距離と電荷の変化を図 4-1-3 に示す。まず特徴的なのは、錯体形成後、 $\text{Br}\cdots\text{C}^1$ 距離が増えるにしたがって $\text{Cu}-\text{C}^1$ および C^1-C^2 の距離がともに減少していることである。電荷の変化を調べてみると、 $\text{C}-\text{Br}$ の解離に伴い臭素の電荷が増えていく。一方 Cu と C^2H_3 の電荷は減少している。 C^1H_3 の電荷は ± 0.2 以内に収まっていることから、 $\text{Cu}-\text{C}^2\text{H}_3$ 上の電子が同時に C^1H_3 を通り Br に供与しているのは明らかである。 $\text{Li}^2-\text{Cl}-\text{Li}^1$ の電荷の変化は $\pm 0.04e$ 以内と小さく、 $\text{Li}^2-\text{Cl}-\text{Li}^1$ の架橋は Li^1 が電子豊富な部位と結合する以外反応にほとんど関与しない、この傾向は $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応 (第 2 章) でも見られる。求核置換の遷移状態を過ぎた後も銅の電子密度は減少し続け、生成物では銅(I)に戻る。溶媒和のない場合には Cu(III) に類似した構造を含む経路を通るが溶媒和による安定化がないため、 Cu(III) の中間体は安定構造として得られず、 Br 置換の遷移状態から直接炭素-炭素結合の生成に至る。この知見は Schleyer らの $(\text{CH}_3)_3\text{Cu}$ の計算結果による知見^{9a} と一致する。

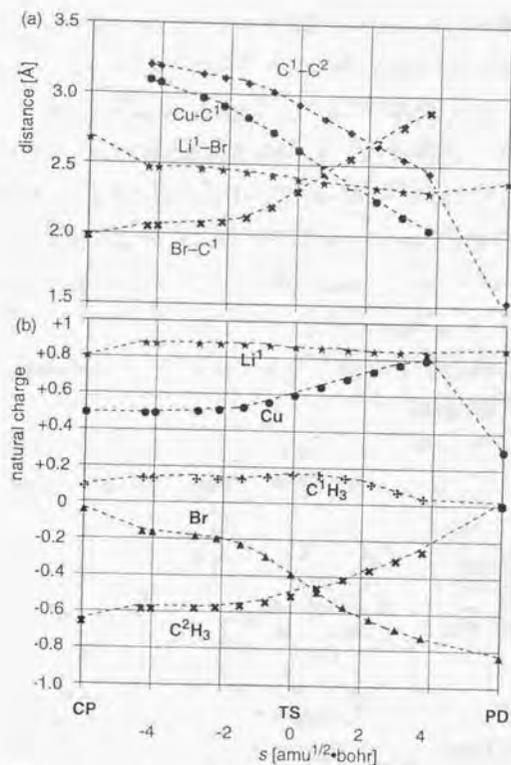


図 4-1-3 $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の臭化メチルとの置換反応の代表的な定常点と TS のまわりの IRC の代表的点. (B3LYP/631A) (a) 結合距離 [Å] の変化: cross, C^1-C^2 ; \bullet , $\text{Cu}-\text{C}^1$; star, Li^1-Br ; x, $\text{Br}-\text{C}^1$. (b) 反応座標に沿った原子及び基の natural charge の変化: \bullet , Cu ; star, Li^1 ; cross, C^1H_3 ; triangle, Br ; x, C^2H_3 .

4-1-3-2 構造及び電子状態

溶媒和の無い $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の置換反応について検討を行った。求めた安定構造及び遷移状態構造を図 4-1-4 に示す。錯体 CP においては、 Br と Li^1 が相互作用し、 2.675 \AA の距離になっている。 $\text{C}-\text{Br}$ の距離は原系よりも少し伸び 1.974 \AA であり、 Br の電荷も $-0.04e$ と CH_3-Br 結合の分極は小さい。錯体形成に伴って $\text{C}-\text{Li}$ 結合も 2.09 \AA から 2.18 \AA と少し伸びる。 $\text{C}-\text{Li}$ 結合

が切れるとC-Br結合解離の遷移状態(TS)に至る。活性化エネルギーは24.8 kcal/molで、TSではC-Brの距離は2.306 Å (CPでの1.974 Åに比べて17%)と伸びている一方、Cu-C¹の距離が2.602 Å、C¹-C²の距離が2.929 Åと短くなっている。これらの距離はvan der Waals半径(C, 1.69 Å, Cu, 1.41 Å)²⁶よりも小さく相互作用しうる。Li¹-Br結合もCPの2.675 Åから11.1%短くなって2.393 Åにまで短くなった。CPに比べて前に述べたようにCu-C²H₃からBrへの電子移動が起きている。C¹H₃とC²H₃-Cuの相互作用を調べるためにBoysらの方法による局在化Kohn-Sham軌道解析を行ったところ、C-Cuσ軌道と切断するC-Brσ軌道との相互作用が明らかになった。ここにおいてCuのd₂₂軌道が結合に関与することもわかった。(CH₃)₂Cu^rモデルの被占軌道の解析からC-CuのHOMOとHOMO-1の混成した軌道がC-Cuσ軌道を構成していると考えるのが妥当である(5-1節参照)。

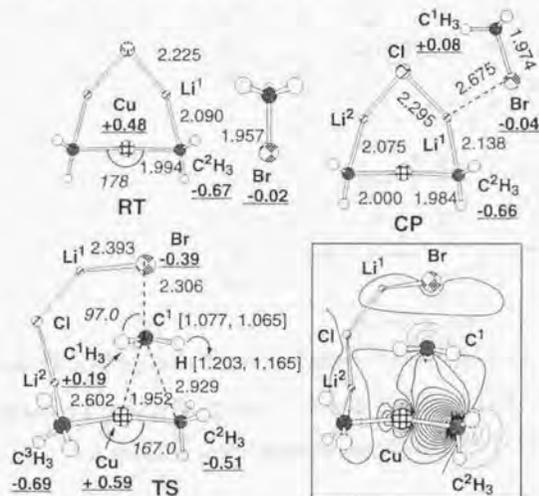


図4-1-4 (CH₃)₂CuLi・LiClの臭化メチルとの置換反応における安定構造及び遷移状態構造(B3LYP/631A)および局在化軌道(箱内)。結合および点線の横の数値は原子間距離。[]内はそれぞれ-60°C、-17°CでのKIEの値。原子及び原子団の下のアンダーライン上の数値はnatural population解析によるもの、TSでの虚の振動数の値は、218.5i cm⁻¹。

実際、溶媒和のない条件ではCPからTSに向かってLi¹の配位数は3から2に減少している。実際、エーテル溶液中ではリチウム原子へ溶媒分子がより多く配位していると予想されることから、リチウム原子へのジメチルエーテルの溶媒和を検討した。その結果、求核置換の段階の活性化エネルギーが17.0 kcal/molに減った。これは、溶媒の配位数が大きければ配位による安定化エネルギーが小さくなることを反映している。CP・S_{Li}ではリチウム原子とエーテル酸素が強く配位しており(O••Li距離は1.967 Å)、C²-Li¹の距離2.250 Åは溶媒和を考慮しないときのCPでの2.138 Åに比べて5%程度長くなっている。一方、Li¹へのBrの配位は弱い(Li¹••Br間の距離は3.011 Åと長いが、van der Waals半径の和3.66 Åよりは小さい)。CP・S_{Li}はRT・S_{Li}とCH₃Brの系に比べて4.3 kcal/molしか安定でない(CPはRTに比べて9.2 kcal/molの安定である)TS・S_{Li}ではLiへの溶媒和によって、攻撃するCH₃-Cu結合がC¹に近づく一方、切れるC-Br結合が若干長く2.364 Åになった。Li¹-Brの距離は2.455 Åで錯体CP・S_{Li}よりもLi¹-Br間の結合が強くなっている。これは臭素の電子密度が高くなったことを示している。

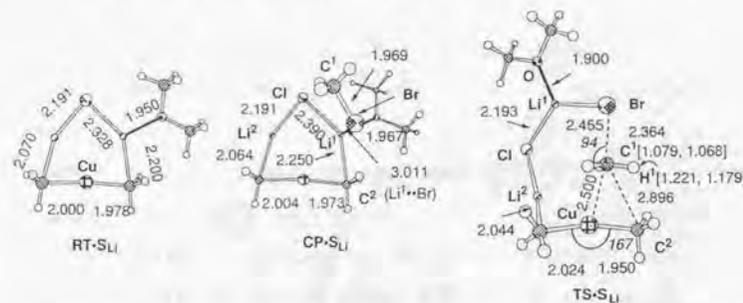


図4-1-5 (CH₃)₂CuLi((CH₃)₂O)・LiClの臭化メチルとの置換反応における安定構造及び遷移状態構造(B3LYP/631A)。TS・S_{Li}での虚の振動数の値は259.8i cm⁻¹。[]内は-60°C、-17°CでのKIEの値。

次に銅への配位性溶媒の影響を検討した(図4-1-6)。X線結晶構造解析によると、C-Cu-Cの単位を含む有機銅(I)錯体の中で、銅に酸素が配位したものは知られていない²⁷。錯体、TSにおいて銅とエーテル酸素の距離が3.9 Å程度も遠く(van der Waals半径の和2.92 Åよりも長い)、(CH₃)₂Oとの相互作用によるエネルギーの安定化が1.5-2 kcal/molと小さい。TS・S_{Cu}から

(CH₃)₂Oを除いた構造も、TSとほとんど変わらない(重原子間の結合距離は最大0.8%の誤差).
 原系からTS生成までの銅への(CH₃)₂Oの溶媒和の効果は小さいことがわかった²⁸. (現実に
 有機銅(I)-リチウム錯体のCuに配位子が配位した錯体は知られていない²⁹)

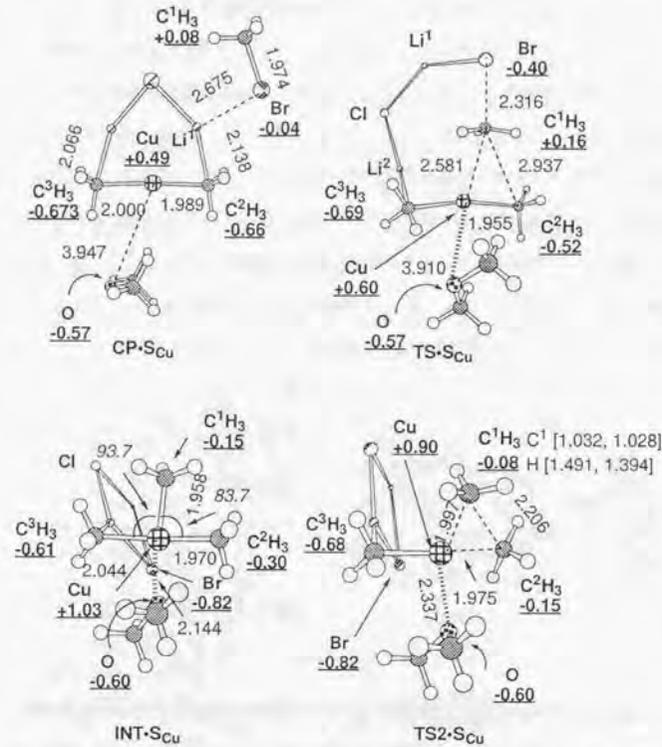


図4-1-6 (CH₃)₂CuLi·LiCl·(CH₃)₂Oの臭化メチルとの置換反応の錯体, 遷移構造
 (B3LYP/631A). 結合距離はÅ, 太字で原子あるいは原子団の下のアンダーライン上の値は
 natural charge. []内の中は, それぞれそれぞれ-60°C, -17°CでのKIEの値. TS·SCu, TS2·SCu
 の虚の振動数の値はそれぞれ226.4i, 271.9i cm⁻¹.

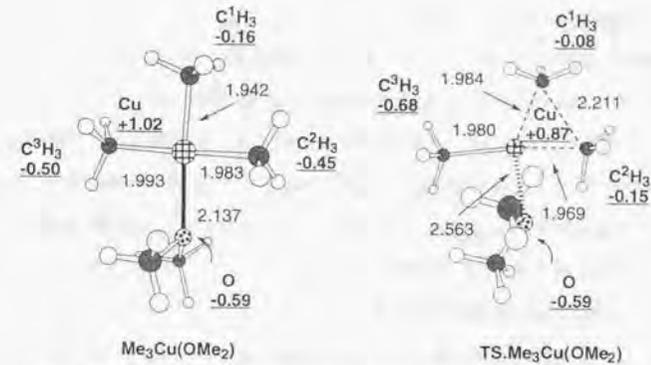


図4-1-7 (CH₃)₃Cu·O(CH₃)₂およびその還元的脱離の遷移構造 (B3LYP/631A, Cf.
 Reference 9b). 結合距離はÅ, 太字で原子あるいは原子団の下のアンダーライン上の値は natural
 charge. TS.Me₃Cu(Me₂O)の虚の振動数の値は261.6i cm⁻¹.

前に述べたように, TS以後ではCuの電荷がますます低下し, 溶媒による配位が起こると
 INT·SCuに変化する. INT·SCuでのCu···Sの距離は2.144 Åにまで短くなった. 銅への溶媒和
 を考慮しないときはCu(III)中間体を経ずに炭素-炭素結合が生成することを考えると, 銅への
 溶媒和でCu(III)中間体が安定構造として見つかったことは以前のSnyder, Schleyerらの結論と
 一致する⁹. さらにBrはLi¹だけでなくLi²とも結合し, 2つのリチウム間を架橋している.
 (CH₃)₃Cu(O(CH₃)₂)のCH₃基にLiClLiBrが配位した構造であり, 活性化エネルギー3.2
 kcal/molは(CH₃)₃Cu(O(CH₃)₂)の還元的脱離の活性化エネルギー8.2 kcal/mol
 (B3LYP/631A//B3LYP/631A)よりも5.0 kcal/mol低い. (これはLiClLiBrへのC³H₃基の配
 位によってC²H₃基の電子がC³H₃基に引かれ電子密度が低下したからであると解釈できる.)
 C²H₃の natural chargeの和は(CH₃)₃Cu(O(CH₃)₂)のC²H₃の-0.45eから INT·SCuの-0.30e
 にまで低下している. 構造についてはSnyderらの求めた(CH₃)₃Cu(O(CH₃)₂) (図4-1-7,
 B3LYP/631A)と変わらない^{9b}. C-Cu-Cの角度は, 91.7, 83.7°になっている. ここからC¹と
 C²が相互作用し還元的脱離の遷移状態(TS2·SCu)に至る. TS2·SCuのエネルギーはTS·SCuよ
 りも28.3 kcal/mol低いことがわかった.

4-1-3-3 速度同位体効果

速度同位体効果(KIE)の実験との比較のため, $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の臭化メチルとの反応の遷移状態 TS の一次, 二次 KIE の計算を行った. その結果, 値, 温度効果ともに $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}\cdot\text{LiI}\cdot\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ の CH_3I の反応の実験値と一致した (図 4-1-4). 実験値は $\text{CD}_3\text{I}-\text{CH}_3\text{I}$ の系では 1.164 ± 0.004 (-63°C), 1.111 ± 0.006 (-16°C) であり, $^{12}\text{CH}_3\text{I}-^{13}\text{CH}_3\text{I}$ の系では 1.080 ± 0.002 (-60°C), 1.062 ± 0.003 (-17°C) である. 比較する系が異なり実験値と直接比較はできないが, 絶対値, 温度変化ともに実験値とよい一致を示す. 一方, $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}\cdot\text{Me}_2\text{O}$ の臭化メチルとの反応の還元的脱離の遷移状態 $\text{TS}_2\cdot\text{S}_{\text{Cu}}$ での KIE は 1.032, 1.491 で一致しない (図 4-1-6). エネルギーダイアグラムを考えると還元的脱離の段階は速度論的に重要な段階ではないことがわかった. 上で求めた置換されるメチル基上の KIE の値 (1 次 KIE では 1.062-1.080, 2 次 KIE では 1.111-1.164) は, 大きい normal KIE であることが特徴的である³⁰. このような大きな KIE の値は $\text{cis-}[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+$ の CH_3I との置換反応でも見られる³¹.

$\text{TS}\cdot\text{S}_{\text{Li}}$ についても KIE の計算を行ったところ, TS に比べて 0.002-0.021 の差しかなかった (図 4-1-7). すなわち, KIE の値に対する溶媒和の効果は小さいことを意味している.

4-1-3-4 溶媒の極性効果

$\text{CP}\cdot\text{S}_{\text{Cu}}$ および $\text{TS}\cdot\text{S}_{\text{Cu}}$ のジエチルエーテル溶媒の極性効果 (Onsager モデルに基づいた方法, 誘電率 $\epsilon = 4.34$ (20°C)³²) を検討したところ (図 4-1-8), 構造の基本的な概略は変わらなかった (結合距離の最大の差異は 1.7%). 活性化エネルギーは 24.8 kcal/mol, 真空中の活性化エネルギーである 24.6 kcal/mol とほとんど変わらなかった³³.

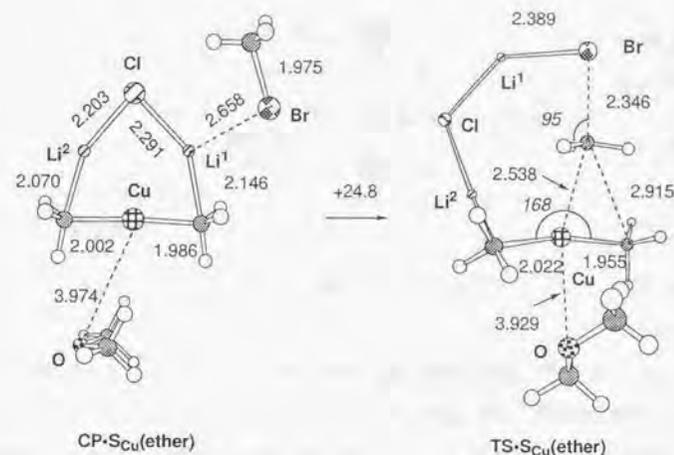


図 4-1-8 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{O}$ の臭化メチルとの置換反応における $\epsilon = 4.34$ の媒質中 (20°C , ジエチルエーテルの比誘電率) の安定構造及び遷移状態構造 (B3LYP (SCRFF, Onsager) / 631A). $\text{CP}\cdot\text{S}_{\text{Cu}}(\text{ether})$ から $\text{TS}\cdot\text{S}_{\text{Cu}}(\text{ether})$ へ移る矢印の上は, エネルギー変化 [kcal/mol].

一方, 比較のために Cl^- の CH_3Br への $\text{S}_{\text{N}}2$ 攻撃の錯体と遷移状態の構造最適化を真空中で行い, 求めた構造に対し, Onsager モデルに基づいた SCRFF 法 ($\epsilon = 4.34$ (20°C)) によるエネルギー 1 点計算を行った. 置換反応の活性化エネルギーは, 真空中で 5.28 kcal/mol であるのに対し, $\epsilon = 4.34$ の媒質中で 16.7 kcal/mol (B3LYP / (SCRFF=dipole, $\epsilon = 4.34$) / 631A // B3LYP / 631A) と上昇する³⁴. これは以前の $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応に関する溶媒効果の理論検討でも見られる^{21,35}. Cl^- の CH_3Br との置換反応の原系では電子密度が Cl^- に局在化しているため極性媒質による安定化を受けやすい一方, 遷移状態では系全体に非局在化しているため安定化の度合いが低い $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ の置換反応では原系, 遷移状態ともに電子密度が系全体に非局在化しているために反応の活性化エネルギーへの極性媒質による影響は小さいためと思われる.

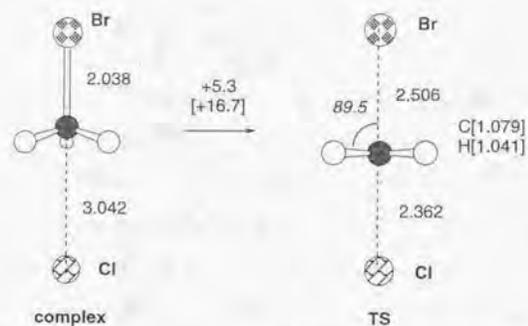


図4-1-9 Cl⁻の臭化メチルへのS_N2攻撃の錯体と遷移状態。矢印の上の値はエネルギー変化 [kcal/mol]で、B3LYP/631A レベル ([]内はB3LYP(SCRF=dipole)/631A//B3LYP/631Aレベル) の値。TSでの虚の振動数の値は305.29i cm⁻¹。元素記号の横の[]中の値は-60°CでのKIEの値。

4-1-4 考察

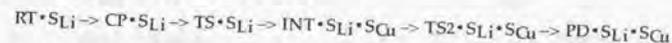
本研究によって、いままで不明であった有機銅会合体の置換反応の機構における分子像を理論的手法で初めて明らかにした。

本研究の特徴は、置換反応における溶媒和の効果である。MeBrと(CH₃)₂CuLiとの反応で、BrがLiと相互作用し臭化メチルのMe-Br結合が切断する遷移状態での溶媒和の効果は小さい。CP・S_{Li}のように、錯体においてLiにはすでに溶媒の配位がなされており、錯体の段階ではソフトな塩基であるBrとLiとの間の相互作用は小さい。しかしながら、置換反応が進行するとともにBrの電子密度が増加して置換反応の遷移状態に至る。その際、有機銅会合体の2種類のリチウム原子のうち電子密度が反応とともに増加する方のリチウム原子(Li¹)の溶媒和の影響は大きい。本章での溶媒和によって活性化エネルギーが下がるという予測から得られる結論は、ペンタン、Et₂O、THFの順に溶媒の配位力が増すほど置換反応の速度が増大する実験事実³⁶と一致した結論である。置換反応の錯体CPから遷移状態TSへの活性化エネルギーは溶媒和を考慮した場合低下する。これはリチウムへの配位数が多くなるほど、配位による安定化の度合いが小さくなる事実を反映している。一方、塩素原子と、メチル基との連結部の役割を果たしているもう一方のリチウム原子(Li²)に対しても溶媒和が起こる。原系から遷移状態に至るまでLi²の

配位数は変わらないため、遷移状態に至る過程での溶媒によるLi²の配位の効果はあまり大きくないと考えられる。実際、(MeLi)₂のホルムアルデヒドへの付加反応で連結部の役割を果たすリチウム原子への溶媒和を行ったところ、構造最適化に伴い錯体構造に変化したことが知られている³⁷。

一方、銅原子の溶媒和の効果は、有機銅(I)アート錯体の1価の銅の状態で小さい一方、銅原子の電子密度が低下する遷移状態以後大きくなることわかった。溶媒和によりCu(III)が安定化し、中間体として存在する^{7a}。その後、非常に低い活性化エネルギーを伴って素早く還元的脱離が起きる。

以上溶媒効果といくつかの場合に場合分けして検討したが、実際の反応により近いモデルとして、リチウム原子に1分子、銅原子にも1分子配位した系を考えると、その全体の反応経路は、原系から生成物まで以上のように表せる。



背景(4-1-1節)で述べたようにRとR¹のヘテロカップリングのみが起きる(4-1-3式)理由を考えてみる。置換反応の律速段階ではC-Cu-Cはほとんど曲がっていない。さらにC-Cu-Cが曲がると大きなエネルギーが損失(116°に曲げると約20 kcal/molの不安定化)し、有機銅会合体のアルキル基(R, 式4-1-3)同士がホモカップリングする可能性はないと考えられる。さらに、銅への溶媒和が強くとCu(III)中間体が生成してから還元的脱離が起こるとすれば(図4-1-10に示したように、INT・S_{Cu}→TS2・S_{Cu}の経路では)カップリングはR¹とRの可能性しかない。INT・S_{Cu}→から分子内変換反応(あるいはCuにもう1分子溶媒が配位し5配位になることで駆動する変換反応)が起きて初めて、R-Rの生成も可能である。理論計算で示したように還元的脱離が非常に速く、銅の周りの配位子変位反応などなく進行すれば³⁸R-RとR¹-Rの混ざりはないと考えることができる。

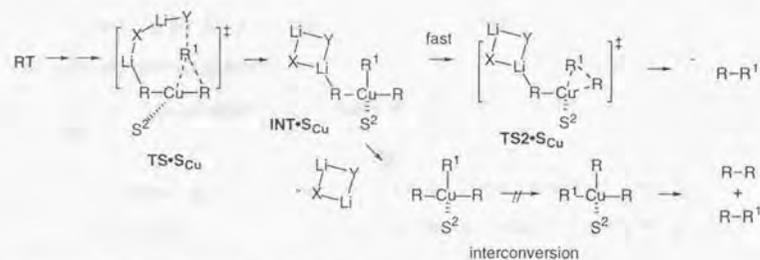


図4-1-10 $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiX}$ と $\text{R}^1\text{-Y}$ の間でヘテロカップリングが起こる原因

律速段階では、メチル-銅結合電子がBrへ電子移動を起こす(銅からもメチル基からも電子が流れる)。ここでは銅の4s軌道と3d_{z²}軌道が反応に関与する³⁹。置換反応の遷移状態構造ではC-Cu-Cがほとんど曲がっていない(166°~168°)のに対して、銅の多重結合への配位ではC-Cu-Cが120°程度に曲がる。C-Cu-Cが曲がることにより、d_{xz}軌道がメチル基のアニオンの軌道と混ざりHOMOを形成するようになるため、同一位相をとる多重結合のπ*軌道との相互作用が可能になる(5-1節参照)。

さらに、本研究において、有機銅会合体が開環し、BrにLiが配位したのちにメチル基が4配位になることで、Me-Cu結合の求核攻撃が起きることを示した。「閉じた」有機銅会合体がそのままの会合状態では反応しないということは、すでにアセチレンへの付加反応やα,β不飽和カルボニル化合物への共役付加反応でも明らかになったことであり、置換反応でも同じようにクラスターの「開環」による、求核性の高い4配位のメチル基の形成が求核反応の実現に必要なことがわかった。

4-1-5 結論

有機銅会合体の有機ハロゲン化物との反応の律速段階は求核置換の段階であり、求核置換ではメチル-銅結合軌道電子が炭素-ハロゲン結合の反結合性の軌道に流れ込んでいる。エーテル溶媒中ではCu(III)を安定化し、還元的脱離が起こる可能性が高い。律速段階でのC-Br結合の切断は、C-Cuσ結合電子の求核攻撃によって起こることが明らかになった。

以前の有機銅-リチウム会合体の付加反応で明らかになったのと同様に、求核置換反応でもクラスター構造の開環を起こして遷移状態から炭素-炭素結合の生成に至ることが明らかになった。本章で検討した反応で裸のアニオン種の CH_3Br との置換反応に比べて溶媒の極性効果が小さいのは、系全体が中性であることと、反応経路上電子の非局在化の度合いが小さいことによる。

References and Notes:

- Reviews: Klunder, J. M.; Posner, G. H. *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds. by Trost, B. M.; Fleming, I. Vol. 3, p.207-239, Pergamon, Oxford, 1991.
- Corey, E. J.; Posner, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3911. Corey, E. J.; Posner, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5615.
- Whitesides, G. M.; Fischer Jr, W. F.; San Filippo Jr, J.; Bashe, R. W.; House, H. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4871-4882.
- Johnson, C. R.; Dutra, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7783-7787.
- 脚注。2級のiodideとの反応では一電子移動ではないと言われている。See第1-2節。
- Guo, C.-y.; Brownawell, M. L.; San Filippo Jr, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6028-6030.
- Herr, R. W.; Wieland, D. M.; Johnson, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3813.
- ハロゲン化アルキルへの置換反応については報告されていない。
- (a) Dorigo, A. E.; Wanner, J.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 476-478. (b) Snyder, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11025-11026.
- Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C39-C42.
- Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3063-3066.
- Komiya, S.; Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7255-7265.
- 有機銅アート試薬自身に酸素を吹き込めば自己カップリングが起きる。See: Whitesides, G. M.; SanFilippo, Jr., J.; Casey, C. P.; Panek, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5302-5303.
- Böhme, M.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *Organometallics* **1994**, *13*, 4237-4245.
- Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577.
- GAUSSIAN 94, Revision E.2, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN, Inc.; Pittsburgh, PA, 1995.
- Bigeleisen, J.; Mayer, M. G. *J. Chem. Phys.* **1947**, *15*, 261-267. Bigeleisen, J.; Wolfsberg, M. *Adv. Chem. Phys.* **1958**, *1*, 15-76. For details: see Yamataka, H.; Ando, T.; Nagase, S.; Hanamura, M.; Morokuma, K. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 631-635.
- Scott, A. P.; Radom, L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502-16513. KIEの値は振動数のスケール因子として0.96を用いた場合でも小数点3桁以下の数字が変わる程度である。
- Boys, S. F. *Quantum Theory of Atoms, Molecules, and the Solid State*; (Ed.: P. O. Lowdin) Academic Press: New York, USA, 1968, p.253-262. Haddon, R. C.; Williams, G. R. *J. Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 453-455.
- Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899-926. NBO Version 3.1 in Gaussian 94 package implemented by Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F.
- 溶液相反応における統計的取り扱いや非平衡性もしばしば指摘されるが本研究では取り扱わない。See: Jorgensen, W. L. *Adv. Chem. Phys.* **1984**, 469-486. Gao, J. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 298-305. 長岡正隆, 山邊時雄, 化学, **1994**, *49*, 564-569.
- Onsager, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 1486-1493. Tapia, O.; Goscinski, O. *Mol. Phys.* **1975**, *29*, 1653-1661. Wong, M. W.; Wiberg, K. B.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 8991-8998. Wong, M. W.; Wiberg, K. B.; Frisch, M. J. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 385-394.

- 誘電率 ϵ の連続媒体の中に半径 a_0 の球 (双極子モーメント $\vec{\mu}$) が存在すると考える。このとき、球が電氣的に中性ならば全電子エネルギーは次の式で与えられる。

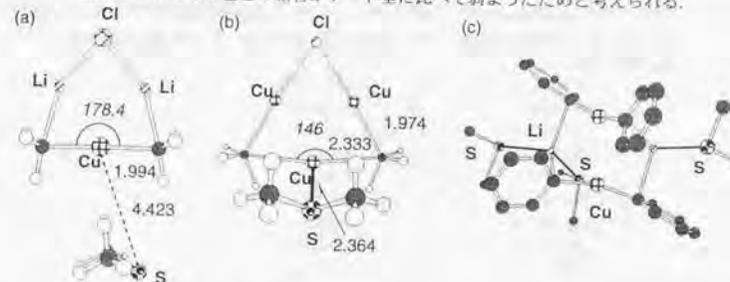
$$E = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \vec{\mu} \cdot \vec{R}$$

ただし、 \vec{R} は反応電場 (reaction electric field) と名付けられたベクトル量で、

$$R = \frac{2(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)^2} \mu$$

と表される。Gaussian 94 上では、 a_0 は Monte Carlo 法で見積もっている。 a_0 の変化が小さければ、極性媒質による安定化は双極子モーメントの値にほぼ比例する。

- 図4-1-2によると、 $\text{Me}_2\text{CuLi}(\text{Me}_2\text{O}) \cdot \text{LiCl}$ の置換反応において PD は $\text{CP} \cdot \text{S}_{\text{Li}}$ よりもエネルギーが高いが、これは PD の Li への溶媒和がないことによる。
- Trucks, G. W.; Salter, E. A.; Sosa, C.; Bartlett, R. J. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *147*, 359-366.
- James, A. M.; Lord, M. P. *Macmillan's Chemical and Physical Data*, Macmillan, London, UK, 1992.
- メシチル銅(1)4量体の THF 錯体では、THF は銅に配位していない。See: Eriksson, H.; Håkansson, M. *Organometallics* **1997**, *16*, 4243-4244.
- ジエチルエーテルよりも柔らかいLewis塩基性配位子である Me_2S でさえも有機銅(1)酸リチウムの銅には配位しないことが B3LYP/631A レベルでわかった(a)。 Me_2S 溶液から再結晶して得られた $\text{Ph}_2\text{CuLi}(\text{Olmstead}, \text{M. M.}; \text{Power}, \text{P. P.}; \text{J. Am. Chem. Soc. } \text{1990}, \text{112}, \text{8008-8014})$ および $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{CuLi}(\text{Olmstead}, \text{M. M.}; \text{Power}, \text{P. P.}; \text{Organometallics } \text{1990}, \text{112}, \text{1720-1722})$ の結晶構造では、 Me_2S がリチウム原子にしか配位していないという実験結果が得られている(c)。アート型でない RCu(I) に Me_2S が配位することは X 線構造解析により知られているが、我々の $(\text{MeCu})_2 \cdot \text{CuCl} \cdot \text{Me}_2\text{S}$ に関する理論検討でも実験と同じ結論を得た。このような場合、銅原子が硫黄原子に配位するのは、Cu とアルキル基との結合がアート型に比べて弱まったためと考えられる。



$\text{Me}_2\text{CuLi} \cdot \text{LiCl} \cdot \text{Me}_2\text{S}$
B3LYP/631A

$(\text{MeCu})_2 \cdot \text{CuCl} \cdot \text{Me}_2\text{S}$
B3LYP/631A

$(\text{Ph}_2\text{CuLi})_2 \cdot (\text{Me}_2\text{S})_3$
X-ray

- リチウム有機銅(1)アート錯体では、銅上への溶媒和を受け付けないのに対し、モノアルキル銅あるいはモノアリアル銅を初めとした量論的有機銅(1)化合物では溶媒和を受け。たとえば、Cambridge Crystallographic Database (version 5.13, 1997)によると有

- 機銅アート錯体では銅に配位した構造がないのにたいし、有機銅(I)化合物では32種類あることが知られている。 Cf. Power, P. P. *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, 39, 75-112.
- 30 Melander, L.; Saunders Jr., W. H. *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, 1980, Wiley, Chichester, USA.
- 31 Griffin, T. R.; Cook, D. B.; Haynes, A.; Pearson, J. M.; Monti, D.; Morris, G. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3029-3030. 大きな normal KIE が現れた理由を彼らが調べたところ傘(メチル基)を折り畳むような振動モードおよび CH₃I のメチル C-H の bending が大きくきいていることがわかった。
- 32 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* ed by Lide, D. R. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1992, pp 9-52-9-53.
- 33 錯体, TS の双極子モーメント (カッコ内は Onsager モデルの $\epsilon = 4.34$ のときの SCRF 法の値, それ以外は真空中) はそれぞれ 2.608 (3.289) 1.728 (2.176) debye である。極性媒質による安定化エネルギーは, CP(ether), TS(ether) でそれぞれ -0.0006973, -0.0002355 hartree とほとんど変わらない。
- 34 Cl⁻ による CH₃Br への求核攻撃における錯体, TS の双極子モーメント (カッコ内は Onsager モデルの $\epsilon = 4.34$ のときの SCRF の値, それ以外は真空中) はそれぞれ 10.872 (12.70), 3.516 (2.829) debye である。錯体と遷移状態における SCRF 法による安定化エネルギーはそれぞれ -0.2363, -0.002444 hartree と差が大きい。
- 35 Shaik, S. S.; Schlegel, H. B.; Wolfe, S. *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry: the S_N2 mechanism*, Wiley, New York, 1992.
- 36 Whitesides, G. M.; Fischer Jr, W. F.; San Filippo Jr, J.; Bashe, R. W.; House, H. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 4871-4882.
- 37 Nakamura, M.; Nakamura, E.; Koga, N.; Morokuma, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11016-11017. Nakamura, M. Ph. D. thesis, Tokyo Institute of Technology, 1996.
- 38 平面 4 配位 Ni(II)(PR₃)₂ の分子内変換の活性化エネルギーは約 11 kcal/mol で、室温で変換する。 See: Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth edition, Wiley, Chichester, USA, 1988, pp. 1319.
- 39 Pd と CH₃Cl との S_N2 の反応経路においては Pd の d₂₂ 軌道が関与するという議論が行われている。 Bickelhaupt, F. M.; Ziegler, T.; Schleyer, P. v. R. *Organometallics* **1995**, 14, 2288-2296.

Chapter 4-1: Cartesian Coordinates and harmonic frequencies (for TSs)

CP

E(RB+HF-LYP) = -4809.38009968 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	17	-1.05166	2.172018	-.002301
2	3	.047606	-.117893	-.003145
3	3	-2.282749	1.802008	.001415
4	29	-2.440037	-.625673	-.000019
5	6	-.994156	-1.984652	-.002867
6	1	-1.615445	-2.892435	-.002547
7	1	-.347721	-2.102599	-.892127
8	1	-.345219	-2.103611	.884413
9	6	-3.995293	.630408	.003501
10	1	-4.816928	-.099069	-.000256
11	1	-4.201005	1.263636	-.882261
12	1	-4.200917	1.255687	.894758
13	35	2.670920	-.643135	.000780
14	6	3.429942	1.179362	-.001281
15	1	4.033689	1.267646	.902106
16	1	2.588637	1.869591	.001215
17	1	4.034083	1.268027	-.899242

TS

E(RB+HF-LYP) = -4809.34057727 A.U.

Value of imaginary frequency = -218.5011 cm⁻¹

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	35	-2.638603	-.798273	.219489
2	6	-.348015	-.977110	.017227
3	1	-.267870	-2.051687	-.049415
4	29	2.204089	-.469598	.033398
5	1	-.095607	-.509162	-.957346
6	1	-.237918	-.419868	-.899999
7	6	2.137326	-2.069952	-1.081411
8	1	3.183933	-2.151973	-1.418526
9	1	1.897535	-2.995359	-.541917
10	1	1.511066	-2.030032	-1.980623
11	6	2.711708	1.080975	1.226502
12	1	3.457778	.524089	1.810302
13	1	3.285248	1.941410	.827126
14	1	2.028243	1.494445	1.992897
15	3	-2.289874	1.525090	-.236660
16	3	1.306645	1.905297	-.005496

17 17 -.610959 2.897730 -.564428

***** 1 imaginary frequencies (negative signs) *****
 Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole),
 Raman scattering activities (A⁴/AMU), Raman depolarization ratios,
 reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

	1	2	3
	?A	?A	?A
Frequencies --	-218.5011	27.2204	64.1186
Red. masses --	8.8259	3.6683	5.1716
Frc consts --	.2483	.0016	.0125
IR Inten --	682.0335	.8262	2.2447
Raman Activ --	.0000	.0000	.0000
Depolar --	.0000	.0000	.0000

Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 35	-.06	.02	.00	.02	.00	.05	.09	.04	.01
2 6	.77	.05	-.08	.02	.00	.00	.03	-.05	-.06
3 1	.34	.03	-.08	.01	.00	-.08	.03	-.05	-.04
4 29	-.09	-.02	.01	-.02	.01	.00	-.02	-.07	-.03
5 1	.19	.09	.04	.03	-.06	.02	.08	-.03	-.08
6 1	.16	.17	-.07	.00	.06	.03	.04	-.08	-.08
7 6	.00	-.03	.01	.03	.15	-.21	.16	-.15	.08
8 1	.07	.24	.13	.02	.22	-.24	.18	-.15	.14
9 1	.12	-.05	.01	.06	.08	-.32	.16	-.11	.14
10 1	-.05	-.06	-.01	.00	.25	-.19	.20	-.25	.04
11 6	.03	-.01	-.04	-.18	-.11	.22	-.29	-.01	.02
12 1	.04	-.01	-.04	-.28	-.17	.29	-.35	.04	.14
13 1	.01	-.02	-.07	-.10	-.08	.39	-.28	.03	.12
14 1	.03	-.02	-.04	-.30	-.17	.14	-.45	-.06	-.10
15 3	.00	-.14	.04	.05	-.02	-.04	-.03	-.09	-.12
16 3	-.04	.11	.08	.03	.00	.03	-.11	-.05	-.22
17 17	.00	-.01	.00	.05	-.04	-.12	-.09	.13	.03

RT-SLi

E(RB+HF-LYP) = -2350.63105513 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	17	.290232	2.270584	-.124462
2	3	.727327	-.015859	-.085331
3	3	-1.828498	1.728522	.015975
4	29	-1.792047	-.696618	.008292
5	6	-.284830	-1.967895	-.146435
6	1	-.859626	-2.902003	-.239157
7	1	.361977	-1.963637	-1.042899
8	1	.366727	-2.130327	.729468
9	6	-3.436107	.432753	.165252
10	1	-4.194926	-.359150	.229368
11	1	-3.770533	1.049861	-.692609

12	1	-3.608308	1.039591	1.076341
13	1	2.574818	-2.322699	-.104591
14	8	2.653880	-.291014	.031575
15	6	3.554724	.812072	.169867
16	6	3.332004	-1.545718	.005369
17	1	4.116580	.726762	1.109332
18	1	2.950448	1.718919	.175830
19	1	4.257613	.834982	-.673147
20	1	3.887939	-1.701102	.939621
21	1	4.030431	-1.586346	-.841010

CP-SLi

E(RB+HF-LYP) = -4964.42664234 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	35	-1.911318	-1.436944	-.740702
2	3	2.279582	-.600205	1.716266
3	6	-1.827765	2.791092	-1.096621
4	29	2.473203	-.017487	-.620028
5	3	.029667	.723862	.053900
6	6	-1.631306	2.897976	1.265084
7	8	-1.173492	2.280016	.061707
8	17	.274891	.035635	2.329636
9	6	1.225848	.898282	-1.844379
10	1	1.072276	1.979153	-1.698112
11	1	.246208	.455277	-2.100151
12	1	1.801578	.814130	-2.779721
13	6	3.882803	-.942507	.462740
14	1	4.657459	-1.049108	-.308941
15	1	3.717367	-1.979009	.818414
16	1	4.399988	-.407020	1.284189
17	6	-2.379201	-2.181665	1.020514
18	1	-3.407807	-1.895059	1.231489
19	1	-1.681365	-1.751849	1.737249
20	1	-2.276074	-3.262733	.946685
21	1	-2.708684	2.729765	1.397070
22	1	-1.434459	3.978044	1.234791
23	1	-1.083613	2.439183	2.088287
24	1	-2.906151	2.588151	-1.052739
25	1	-1.392887	2.291279	-1.963014
26	1	-1.665832	3.873977	-1.182105

TS-SLi

E(RB+HF-LYP) = -4964.39961758 A.U.

Center	Atomic	Coordinates (Angstroms)		
--------	--------	-------------------------	--	--

Number	Number	X	Y	Z
1	35	-1.074002	-1.900134	.212623
2	6	1.144735	-1.120720	-.032378
3	1	1.594672	-2.070626	-.270664
4	29	3.221136	.268586	.021272
5	1	1.208668	-.751013	.979345
6	1	.904590	-.452381	-.843829
7	6	3.808977	-1.162352	-1.166039
8	1	4.803344	-.804266	-1.480222
9	1	3.949418	-2.133669	-.675125
10	1	3.216211	-1.320525	-2.074494
11	6	3.075770	1.843814	1.283181
12	1	4.016316	1.646253	1.816110
13	1	3.198889	2.882872	-.917434
14	1	2.317503	1.886992	2.088590
15	3	-1.965615	.362251	-.124826
16	3	1.392619	2.040669	.140407
17	17	-.718214	2.219618	-.475788
18	8	-3.852128	.590864	-.659735
19	6	-4.784204	-.452938	.224847
20	6	-4.475234	1.857775	-.285977
21	1	-5.357737	-.216686	1.130392
22	1	-4.206229	-1.365380	.381507
23	1	-5.473391	-.591277	-.618075
24	1	-5.152989	1.800173	-1.147317
25	1	-3.677353	2.574108	-.487338
26	1	-5.039402	2.168472	.602715

***** 1 imaginary frequencies (negative signs) *****
 Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole),
 Raman scattering activities (A⁴/AMU), Raman depolarization ratios,
 reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

	1	2	3						
	?A	?A	?A						
Frequencies --	-259.8260	8.7813	26.7361						
Red. masses --	10.1628	5.6285	2.8287						
Frc consts --	.4042	.0003	.0012						
IR Inten --	770.2807	1.7807	.3220						
Raman Activ --	.0000	.0000	.0000						
Depolar --	.0000	.0000	.0000						
Atom AN	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
1 35	-.07	-.01	.01	.00	-.02	.10	-.01	.01	-.02
2 6	.77	.35	-.08	-.01	.01	.01	.00	.00	.01
3 1	.24	.11	-.06	-.02	.01	-.02	.00	-.01	.05
4 29	-.07	-.05	.00	.01	-.01	-.07	.02	-.01	.00
5 1	.08	.06	-.06	.04	.00	.01	-.02	.03	.00
6 1	.04	.15	-.01	-.04	.02	.03	.02	-.03	-.02
7 6	.00	-.01	.01	-.07	.02	-.15	.04	-.12	.14
8 1	-.04	.25	.15	-.09	-.02	-.20	.06	-.17	.17

9 1	.10	.02	.01	-.05	.00	-.18	-.01	-.09	.22
10 1	.05	-.01	-.01	-.13	-.05	-.12	.08	-.17	.13
11 6	.03	.00	-.04	.10	-.04	-.02	.06	.11	-.14
12 1	.03	.03	-.03	.13	-.06	-.09	.09	.17	-.17
13 1	.00	-.01	-.05	.08	-.03	-.01	.03	.08	-.25
14 1	.02	-.03	-.04	.15	-.06	.03	.11	.18	-.10
15 3	.03	-.14	.02	.00	.01	.09	-.02	.01	-.01
16 3	-.09	.05	.07	.02	-.01	.09	.00	.00	-.05
17 17	.00	.01	.00	-.01	.03	.19	-.02	.01	.02
18 8	.01	.01	.00	-.02	-.03	-.12	-.02	-.02	.01
19 6	.02	.00	.00	-.03	-.06	-.30	-.02	-.07	-.17
20 6	.00	.00	.00	-.02	-.03	-.17	-.03	.02	.21
21 1	.02	-.01	.00	-.16	-.11	-.37	-.03	-.22	-.14
22 1	.04	.01	-.01	-.03	-.05	-.26	-.01	-.09	-.31
23 1	.02	.00	.00	.09	-.04	-.40	.00	.06	-.21
24 1	.00	.00	.00	.10	-.02	-.26	-.03	.15	.20
25 1	-.01	.00	.00	-.01	-.01	-.04	-.04	.05	.32
26 1	.00	.00	.00	-.14	-.08	-.23	-.03	-.13	.26

CP*Scu

E(RB+HF-LYP) = -4964.40814236 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	29	.398913	-1.374991	.000000
2	6	2.135934	-2.367524	.000000
3	1	2.797680	-2.324813	.888419
4	1	2.797680	-2.324813	-.888419
5	1	1.757650	-3.398455	.000000
6	6	-1.384638	-.495476	.000000
7	1	-2.031554	-1.384324	.000000
8	1	-1.715399	.075138	-.887827
9	1	-1.715399	.075138	.887827
10	3	2.623198	-.359896	.000000
11	17	2.189515	1.808086	.000000
12	3	.000000	1.134048	.000000
13	8	-.033411	-5.298153	.000000
14	6	-.679807	-4.844881	-1.171304
15	6	-.679807	-4.844881	1.171304
16	1	-1.723258	-5.197056	-1.221385
17	1	-.126003	-5.246849	-2.023698
18	1	-.679031	-3.744215	-1.230042
19	1	-1.723258	-5.197056	1.221385
20	1	-.126003	-5.246849	2.023698
21	1	-.679031	-3.744215	1.230042
22	1	.940221	4.217743	.000000
23	35	-1.434271	3.392167	.000000
24	6	-.005106	4.755066	.000000
25	1	-.140400	5.350510	.900674

26 1 -.140400 5.350510 -.900674

TS*Scu

E(RB+HF-LYP) = -4964.36890125 A.U.

Value of imaginary frequency = -226.4273 cm⁻¹

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	35	3.346237	-1.328106	-.357509
2	6	1.154449	-.891873	.251047
3	1	.861799	-1.891451	.534822
4	29	-1.162551	.200816	.567556
5	1	.829873	-.520396	-.709568
6	1	1.368113	-.196308	1.047395
7	6	-1.201035	-1.142676	1.986904
8	1	-2.131178	-.901579	2.527195
9	1	-1.290052	-2.180549	1.639139
10	1	-.385428	-1.103446	2.719293
11	6	-1.524693	1.597673	-.848023
12	1	-2.470928	1.158807	-1.193107
13	1	-1.804625	2.634771	-.571463
14	1	-.912335	1.679109	-1.767257
15	3	3.610096	1.048784	-.306308
16	3	.215044	2.272222	-.034352
17	17	2.374676	2.827607	.037761
18	8	-4.670796	-.192343	-1.113291
19	6	-4.168527	-1.513091	-1.092503
20	1	-4.909019	-2.221827	-.687275
21	1	-3.250289	-1.585875	-.487317
22	1	-3.940253	-1.788590	-2.125545
23	6	-5.013803	.264633	.178864
24	1	-5.780895	-.375089	.644854
25	1	-5.411895	1.276794	.069126
26	1	-4.134091	.294092	.842029

***** 1 imaginary frequencies (negative signs) *****

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), Raman depolarization ratios, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

	1	2	3
	?A	?A	?A
Frequencies --	-226.4273	12.0040	26.8336
Red. masses --	9.1288	5.5556	4.0216
Frc consts --	.2758	.0005	.0017
IR Inten --	747.3727	.2580	.4551
Raman Activ --	.0000	.0000	.0000
Depolar --	.0000	.0000	.0000
Atom AN	X Y Z	X Y Z	X Y Z

1	35	-.06	.00	.02	.08	.04	.05	.03	.00	.06
2	6	.73	-.24	-.21	.05	-.03	-.02	.02	-.01	.02
3	1	.30	-.11	-.14	.07	-.04	-.04	.02	-.01	.00
4	29	-.07	.05	.02	.00	-.10	-.09	-.01	-.02	.02
5	1	.16	-.10	-.03	.07	-.04	-.03	.04	.01	.02
6	1	.10	-.20	-.06	.00	-.03	-.01	.01	-.02	.03
7	6	.00	.02	.00	.00	-.13	-.11	.01	-.10	-.06
8	1	.03	-.22	.16	-.03	-.17	-.15	.00	-.15	-.06
9	1	.11	.01	-.03	.05	-.12	-.14	.04	-.09	-.11
10	1	.04	.03	-.03	-.03	-.11	-.08	.00	-.13	-.04
11	6	.02	.00	-.04	-.01	-.08	-.07	-.06	.06	.11
12	1	.02	-.01	-.04	-.01	-.07	-.06	-.11	.11	.16
13	1	.00	.00	-.06	.00	-.08	-.06	.00	.05	.18
14	1	.02	.01	-.04	-.01	-.08	-.07	-.13	.07	.07
15	3	.04	.14	.01	.02	.04	.05	.02	.00	-.06
16	3	-.05	-.08	-.10	-.03	-.06	-.05	.01	-.02	.00
17	17	.00	.01	.00	-.05	.01	.01	-.01	.01	-.15
18	8	-.01	-.01	.00	-.12	.11	.08	-.08	.12	.03
19	6	.00	.00	.00	-.21	.07	.17	.00	.15	-.22
20	1	.01	-.01	.01	-.24	.16	.27	.05	.03	-.33
21	1	.00	.02	.01	-.19	.07	.14	.02	.10	-.24
22	1	.01	.00	.00	-.27	-.03	.19	.01	.35	-.27
23	6	.01	.00	.00	-.04	.24	.05	-.08	-.13	.12
24	1	.01	.01	.01	-.07	.34	.13	-.03	-.26	.02
25	1	.01	.00	.00	.02	.26	-.03	-.14	-.13	.30
26	1	.02	-.01	-.01	-.02	.24	.02	-.07	-.19	.10

INT*Scu

E(RB+HF-LYP) = -4964.41933607 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	29	1.346166	-.744340	.120488
2	6	.215560	-2.288084	.531029
3	6	2.163687	-1.142244	1.868260
4	8	2.863396	.719418	-.247571
5	6	.515785	-.470508	-1.727648
6	1	.159825	-2.819263	-.420329
7	1	-.764851	-1.890162	.807973
8	1	.601313	-2.925250	1.322723
9	1	2.804375	-.267220	2.017856
10	1	1.425147	-1.211384	2.668313
11	1	2.756712	-2.060740	1.828809
12	1	-.391832	-1.032361	-2.001867
13	1	1.311033	-.916588	-2.340521
14	1	.406939	.563880	-2.095546
15	6	4.033363	.185983	-.867400
16	1	4.248229	-.768701	-.383607
17	1	3.874082	.031995	-1.942895

18	1	4.879327	.868357	-.718701
19	6	2.534481	2.031641	-.721542
20	1	3.369363	2.710897	-.509758
21	1	2.336775	2.018131	-1.800553
22	1	1.643931	2.352736	-.181463
23	3	-1.068858	.256267	-.464667
24	35	-3.492038	-.224658	-.352683
25	17	-.774330	1.989068	1.066512
26	3	-2.930706	1.518513	1.115660

TS2•Scu

E(RB+HF-LYP) = -4964.41402659 A.U.

Value of imaginary frequency = -271.9484 cm⁻¹

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	29	1.100771	-.730517	.045209
2	6	.274831	-2.449491	.638874
3	6	1.383650	-1.087228	1.967030
4	8	3.074511	.494863	.001754
5	6	.584599	-.327215	-1.884868
6	1	.440066	-2.837633	-.371496
7	1	-.776686	-2.209069	.797610
8	1	.634831	-3.167894	1.370966
9	1	1.572334	-.003488	2.015267
10	1	.611303	-1.344246	2.687165
11	1	2.299398	-1.651260	2.148454
12	1	-.304216	-.829140	-2.306554
13	1	1.428554	-.785944	-2.420000
14	1	.573761	.717627	-2.245543
15	6	4.160242	-.134544	-.666541
16	1	4.205316	-1.167307	-.312844
17	1	4.015673	-.126743	-1.755956
18	1	5.106128	.370447	-.426656
19	6	2.937159	1.870379	-.359984
20	1	3.842041	2.425902	-.078544
21	1	2.766193	1.975635	-1.439531
22	1	2.075041	2.261918	.181567
23	3	-1.025971	.531039	-.782702
24	35	-3.335898	-.264942	-.301082
25	17	-.753672	2.313122	.729074
26	3	-2.801441	1.574216	1.051888

***** 1 imaginary frequencies (negative signs) *****
 Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole),
 Raman scattering activities (A**4/AMU), Raman depolarization ratios,
 reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A) and normal coordinates:

1 2 3

Frequencies	?A			?A			?A			
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z	
1	29	-.02	.03	-.07	.01	.05	.05	-.05	.07	-.05
2	6	.14	.01	.35	.11	.06	.18	.04	.01	-.11
3	6	-.18	-.26	-.05	.05	.22	.07	-.17	.13	-.02
4	8	.06	.01	.02	.03	.03	-.10	-.02	.01	.05
5	6	-.01	.04	-.04	-.02	-.10	.02	.01	.05	-.07
6	1	.37	.15	.33	.11	-.01	.21	.09	.03	-.11
7	1	.10	-.02	.13	.10	.01	.19	.01	-.08	-.13
8	1	-.09	-.18	-.28	.16	.13	.23	.08	.03	-.10
9	1	-.29	-.21	-.35	-.03	.24	-.01	-.32	.15	-.01
10	1	-.03	-.08	.17	.07	.22	.10	-.18	.02	-.08
11	1	-.09	-.09	.01	.09	.30	.10	-.11	.24	.04
12	1	.00	.03	-.05	-.02	-.15	.06	.04	.03	-.10
13	1	.00	.05	-.02	-.02	-.12	.04	.04	.08	-.05
14	1	-.03	.03	-.07	-.05	-.13	-.05	-.01	.06	-.06
15	6	.03	.01	-.01	-.02	-.02	-.14	.02	-.10	.23
16	1	.05	.01	-.01	-.03	-.01	-.11	-.07	-.07	.34
17	1	.00	.01	.00	-.08	-.05	-.13	.15	-.20	.22
18	1	.05	.00	-.04	.00	-.03	-.21	.02	-.13	.29
19	6	.02	-.01	.00	.04	.02	-.14	.08	-.02	-.10
20	1	.00	.03	-.02	.07	.01	-.21	.08	-.04	-.07
21	1	.00	-.03	.00	-.02	-.02	-.13	.18	-.12	-.12
22	1	.01	-.02	.00	.08	.05	-.10	.05	.07	-.21
23	3	.02	.01	.00	-.03	-.09	.00	-.03	.01	-.09
24	35	.00	.00	.00	-.09	.05	-.11	.01	-.03	.05
25	17	-.01	.01	.01	.09	-.25	.19	.07	-.06	-.01
26	3	.00	.00	-.01	.03	-.14	.09	.10	-.10	.10

LiBrLiCl

E(RB+HF-LYP) = -3049.34583703 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	3	1.334159	-.670329	.000000
2	3	-1.334149	-.670326	.000000
3	17	-.000002	-2.457980	.000000
4	35	.000000	1.308789	.000000

CP•Scu(ether)

E(RB+HF-LYP) = -4964.40869945 A.U.

Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	29	.413824	-1.374383	.000000
2	6	2.151732	-2.369215	.000000
3	1	2.813594	-2.325404	.888300
4	1	2.813594	-2.325404	-.888300
5	1	1.774591	-3.400609	.000000
6	6	-1.370306	-.500985	.000000
7	1	-2.018478	-1.389139	.000000
8	1	-1.701067	.069449	-.887647
9	1	-1.701067	.069449	.887647
10	3	2.630892	-.354986	.000000
11	17	2.195832	1.804483	.000000
12	3	.000000	1.149730	.000000
13	8	-.072838	-5.316346	.000000
14	6	-.697496	-4.831110	-1.170956
15	6	-.697496	-4.831110	1.170956
16	1	-1.755594	-5.136597	-1.222855
17	1	-.161136	-5.254633	-2.024255
18	1	-.648146	-3.731884	-1.226121
19	1	-1.755594	-5.136597	1.222855
20	1	-.161136	-5.254633	2.024255
21	1	-.648146	-3.731884	1.226121
22	1	.930001	4.240095	.000000
23	35	-1.436398	3.386160	.000000
24	6	-.022625	4.765924	.000000
25	1	-.165185	5.359299	.900635
26	1	-.165185	5.359299	-.900635

TS•S_{Cu}(ether)

E(RB+HF-LYP) = -4964.36911570 A.U.

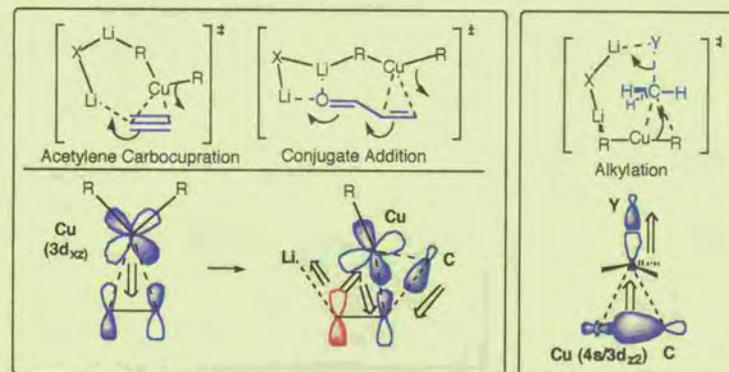
Center Number	Atomic Number	Coordinates (Angstroms)		
		X	Y	Z
1	35	3.345300	-1.325643	-.356604
2	6	1.124564	-.876723	.253706
3	1	.845370	-1.881649	.529713
4	29	-1.156684	.192787	.555666
5	1	.827351	-.507364	-.716043
6	1	1.360465	-.185722	1.047235
7	6	-1.218406	-1.161454	1.963863
8	1	-2.150283	-.914247	2.498570
9	1	-1.314301	-2.194857	1.605377
10	1	-.407072	-1.134913	2.701061
11	6	-1.518706	1.605999	-.844783
12	1	-2.472292	1.180727	-1.186724
13	1	-1.785151	2.643392	-.556760

14	1	-.913552	1.688446	-1.768539
15	3	3.650072	1.042985	-.295804
16	3	.238619	2.264430	-.051343
17	17	2.391221	2.811514	.051778
18	8	-4.700590	-.176318	-1.100368
19	6	-4.178803	-1.489805	-1.096383
20	1	-4.899551	-2.210719	-.676775
21	1	-3.246135	-1.551332	-.512784
22	1	-3.970284	-1.758121	-2.135427
23	6	-5.013113	.273475	.201678
24	1	-5.760840	-.375487	.686635
25	1	-5.424273	1.281902	.105875
26	1	-4.116450	.310246	.841071

第 5 章

有機銅会合体の反応の総括と結論

Summary and Conclusion



第5章 有機銅会合体の反応の総括と結論

5-1 有機銅化合物の軌道解析

有機銅化合物の炭素-炭素多重結合への付加反応では、銅の $3d_{xz}$ 軌道から基質の π^* 軌道への逆電子供与¹が起こるのではないかということが Corey, Boaz によって示唆されている^{2,3}。一方、ハロゲン化アルキルとの置換反応で銅のどの軌道が関与するかは明らかになっていなかった。

我々は有機銅(I)酸リチウムのアセチレンへの付加反応と、 α, β -不飽和カルボニル化合物への共役付加反応の2種類の反応での π 錯体形成と遷移状態について局在化軌道解析を行い、Corey らの指摘²通り銅の $3d_{xz}$ 軌道が基質に逆電子供与することを明らかにした(2, 3章)。一方、有機ハロゲン化物への置換反応では炭素の $2s/2p_z$ 軌道及び銅の $4s/3d_{z^2}$ 軌道からなる C-Cu σ 結合電子が関与することを初めて見いだした(4章) 4,5,6。

Alkylation reaction

Acetylene carbocupration
Conjugate addition

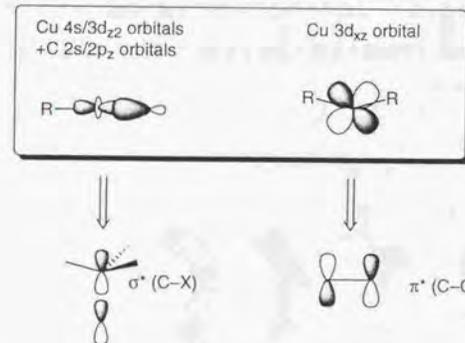
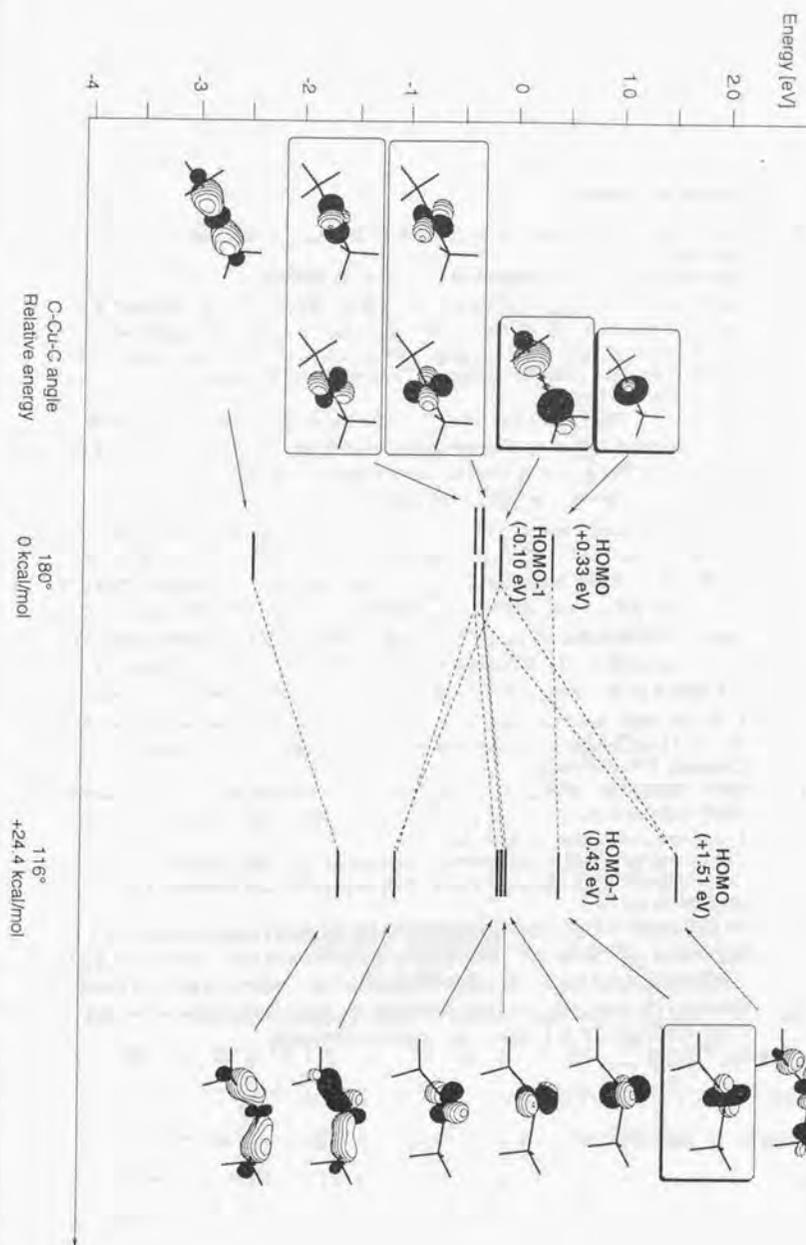


図5-1-1 有機銅アート錯体の反応における軌道相互作用の概念図

図 5-1-2 Kohn-Sham MOs for Me_2Cu^+ of C-Cu-C Bending (B3LYP/631A)



これらの結果をまとめると図5-1-1のように表すことができる⁷。本章では有機銅化合物の構造変化に伴って軌道がどのように変形するかについて検討を加える。 Me_2Cu^+ を有機銅化合物のモデルとして選び、C-Cu-C結合角と軌道の関係について検討した。B3LYP/631Aレベルで最適化した構造に対してB3LYP/631Aレベルでの分子軌道を求めた⁸。

直線型(C-Cu-C = 180°)の Me_2Cu^+ (D_{3h} 対称)の結合角を116°(Me_2CuLi のアセチレンとの π 錯体での角度)に強制的に小さくした後にこの角度以外の変数を最適化したときのHOMO-HOMO-6までの軌道のエネルギーと形を図5-1-2に示す。角度を180°から116°にすると、全電子エネルギーが24.4 kcal/mol不安定化する。C-Cu-C結合角が116°に小さくなったとき、炭素アニオンのsp混成軌道からなる直線型錯体の a_2'' 軌道は、HOMO-4の e'' 軌道(おもに d_{xz} 軌道から成る)と混じりあい、116°の錯体では b_2 軌道に変形する。116°の錯体では逆位相の炭素のアニオンの軌道同士が反発するため、この新しいHOMO(b_2)は37.1 kcal/mol(=1.61 eV)の不安定化を示す。一方、銅の d_{z^2} 軌道からなる直線型錯体の a_1 軌道は、116°の錯体ではHOMO-1 (a_1)となる。

直線型錯体のHOMO-2の e'' 軌道は d_{xy} 軌道および d_{yz} 軌道が輪重したものであるが、そのエネルギー準位は-0.39 eVである。

以上要約すると、 Me_2Cu^+ の安定な直線型配位では銅の d_{z^2} 軌道が求核反応に関与しうのに対して、R-Cu-Rを強制的に曲げた状態では軸対称性のLUMOを有した求電子反応剤と銅の d_{xz} 軌道が相互作用しやすくなる。すなわち、C-Cu-C結合の形と反応性には強い関連があり、これがオレフィン、アセチレンなど π 酸との反応機構の差異を支配する因子であることが明らかになった。

References and Notes:

- Dewar, M. J. S. *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1951**, C71-C77. Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939-2947.
- Corey, E. J.; Boaz, N. W. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 3063-3066.
- Cu⁺やCuX (X = Cl, etc.) のアセチレンとのπ錯体で銅からの逆供与はほとんど見られない。(a) Thompson, J. S.; Whitney, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5488-5490. (b) Munakata, M.; Kitagawa, S.; Kawada, I.; Maekawa, M.; Shimono, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2225-2230. (c) Brantin, K.; Håkansson, M.; Jagner, S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 474, 229-236.
- PdのMeClへの置換反応でも同じように、立体反転を伴った生成物に至る遷移状態ではMe-Clのσ*軌道とPdのd₂₂軌道との相互作用が提唱されている。Bickelhaupt, F. M.; Ziegler, T.; Schleyer, P. v. R. *Organometallics* **1995**, 14, 2288-2296.
- Me₂Cu⁺のC-Cu結合に炭素と銅のどの軌道が関与しているかどうか調べるために、natural bond orbital analysis (B3LYP/631A)を行った。C-Cuの結合軌道の炭素に分布する電子の割合が80%なのに対して、銅の電子が20%関与しているという結果を得た。この結合形成に寄与する銅の電子のうち81%の銅のs軌道電子と19%のd軌道電子が関与している。(Me₂CuLi)₂におけるC-Cu結合についても同様の結果が得られた。一方、MeCuのNBOの結果によれば、C-Cu結合電子に関するメチル基の割合は66%に減っている(34%が銅で、うち85%がs軌道、14%がd軌道電子)。これは、MeCuのメチル基の電荷(-0.34e)が、Me₂Cu⁺のメチル基の電荷(-0.69e)に比べて少ないことに対応している。See: Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-926. NBO Version 3.1 in Gaussian 94 package implemented by Glendening, E. D.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Weinhold, F.
- 脚注5のB3LYP法の結果は、以前のHF//MP2レベルの解析結果に比べて、C-Cu結合に対する銅の寄与が大きいことを意味している。See: Böhme, M.; Frenking, G.; Reetz, M. T. *Organometallics* **1994**, 13, 4237-4245.
- Contour map generated by MOLDEN 3.3, implemented by G. Schaftenaar, CAOS/CAMM Center, Netherland, 1997. S. M. thanks Dr. G. Schaftenaar for distribution and help.
- HF法における<C-Cu-C = 180°あるいは116°のときのHOMO, HOMO-1についてはB3LYP軌道と同じ傾向を示す。あらゆるアニオン化学種のHOMOの値が正になるという物理的な問題点があるが、電子相関が考慮されており、定性的な議論にはHF軌道よりもよい。Cf. Galbraith, J. M.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 862-864. Rösch, N.; Trickey, S. B. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 8940-8941.

5-2 結論

本研究で、有機銅(I)-リチウム会合体のアセチレンへの付加反応(図5-2-1a)、α,β-不飽和カルボニル化合物への共役付加反応(b)、ハロゲン化アルキルとの置換反応(c)の各反応経路を理論計算を用いて解析した。有機銅(I)-リチウム会合体の反応経路に関する理論研究はいままで報告されていない。

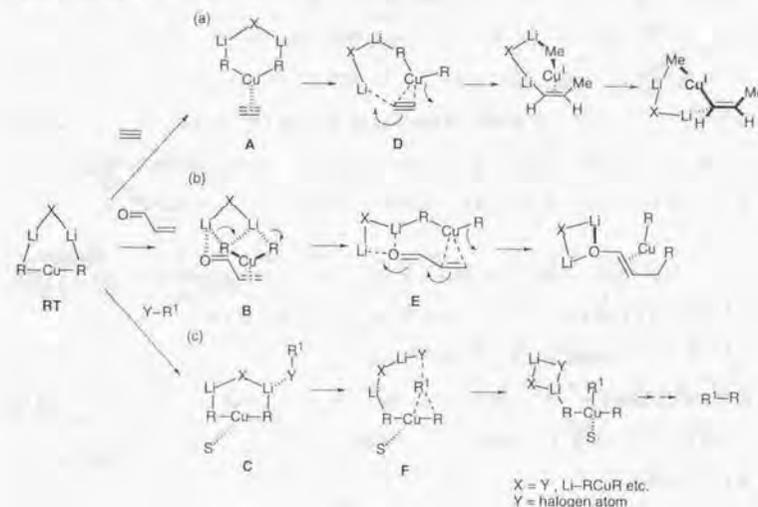


図5-2-1 本研究で検討した有機銅(I)アート錯体の反応

第1章では有機銅会合体の構造と反応についてこれまでの研究と問題点を述べたのち、本研究の意義について述べた。第1章を踏まえて第2章以下の研究を行った。本研究で検討したR₂CuLi•LiXの反応のスキームを、図5-2-1に示す。第2章前半では、アセチレンへの付加反応について理論的に検討し、有機銅(I)アート錯体の銅原子とリチウム原子が同時に相互作用することの重要性(とくに遷移状態Dにおいて)を初めて見いだした。これらの反応において、溶媒の極性効果は大きくないことも明らかにした。また、第2章後半では、本研究で用いた計算レベルの信頼性を調べるため、有機銅化合物およびその反応の計算レベル依存性を調べた。構

最適化には電子相関を含む方法が必須であることがわかった。B3LYP法での最適化構造はMP2法とほとんど変わらなかった。B3LYP法で求めたエネルギー変化について、最も精度の高い方法の一つとされるCCSD(T)法の結果と比べたところ本質的な差はないことを示した。第3章では、第2章でのアセチレンへの付加反応の検討を踏まえ、アクロレインおよび2-シクロヘキセンへの共役付加反応の反応経路を検討した。これまで提唱されている有機銅会合体RTの環構造を保った錯体Bのほか、新たに開環した錯体Eが存在していることがわかった。この錯体Eを経て共役付加反応が起こりうることを見いだした。またこれらの開環した状態と開環した状態の間の平衡が容易に起こりうることを示した。遷移状態におけるリチウムイオンへの溶媒の配位の効果あまり大きくないこともわかった。第4章では、臭化メチル($R^1-Y = Me-Br$)との置換反応について検討し、律速段階の遷移状態(F)はR-Cu結合が求核攻撃し R^1-Y 結合が開裂する状態であることがわかった。臭素原子に配位するリチウムイオンへの溶媒和で律速段階での活性化エネルギーは低下するが、遷移状態構造への影響は小さいことを見いだした。

以上の各章で検討した研究結果を総括すると、以下述べるような結論に至る。図5-2-1に示したように、いずれの反応においても、まず有機銅会合体と基質とが錯形成する(A, B, C)。その後会合体の本来の環構造が開環し律速段階の遷移状態(D, E, F)を通り反応が進行する。これらの遷移状態では銅原子とリチウム原子が同時に関与している。有機銅アート錯体上のR-Cu-R部分の電子は、R-Cu-R部分と直接結合する炭素を通じて、リチウムとの結合で活性化されている部分へと流れる。

炭素-炭素多重結合への付加反応(図5-2-1, a, b)では銅の d_{xz} 軌道が関与する一方、置換反応(c)では銅の d_{z^2} 軌道が関与することを明らかにした(図5-1-1および図5-2-2)。基質によって相互作用する軌道が異なるのは有機銅化合物のR-Cu-Rの立体配置が変わることによると理解できる。

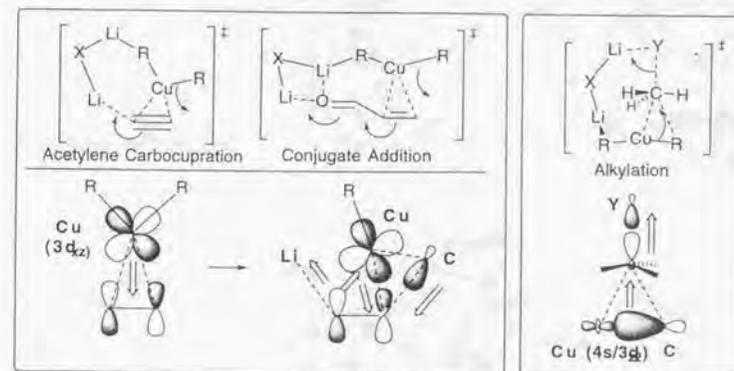


図5-2-2 有機銅(I)アート錯体のアセチレンへの付加反応、 α,β -不飽和カルボニル化合物の共役付加、ハロゲン化アルキルへの置換反応のまとめ

有機銅会合体の反応における溶媒効果について検討したことを総括すると以下のような結論に至る。溶媒効果の検討として、溶媒の極性効果とリチウム(銅)への溶媒和の効果とを考慮した計算を行った。 $Me_2CuLi \cdot LiCl$ のアセチレンへの付加反応および臭化メチルとの置換反応の系では溶媒の極性効果は小さいことがわかった(図5-2-3)。本研究で検討した系では、反応経路上の電子の流れで生じた負電荷の偏りが対カチオンで安定化され、原系から遷移状態に至る際の反応系超分子の双極子モーメントの変化が小さいからである。 $(Me_2CuLi)_2$ のアクロレインへの共役付加反応についてリチウムへの溶媒和の効果、 $Me_2CuLi \cdot LiCl$ の臭化メチルとの置換反応について銅とリチウムへの溶媒和の効果を検討した。その結果予想される通り、溶媒和は原系の遷移状態への変化過程における系全体を安定化させることがわかった。ジアルキル銅(I)酸リチウムのリチウムイオンへの溶媒和による配位数の増減を伴わない過程では、溶媒が電子の流れに直接関与していないこともあり溶媒和の効果は大きくない(図5-2-4)。頑丈なR-Cu-R結合をもつ部分で1価の銅への溶媒和は小さいので、メチル-銅結合が溶媒により活性化されて切断される可能性は小さい。有機銅(I)アート錯体の反応の原系、中間体においてリチウムへの溶媒和で炭素-リチウム結合は長くなる傾向をもつ(図5-2-4)。このようなアルキルリチウム錯体において炭素-リチウム結合が容易に交換することはアルキルリチウムに関する以前の溶液NMR研究¹などで明らかにされている。有機銅(I)酸リチウムの溶液中炭素-リチウム結合

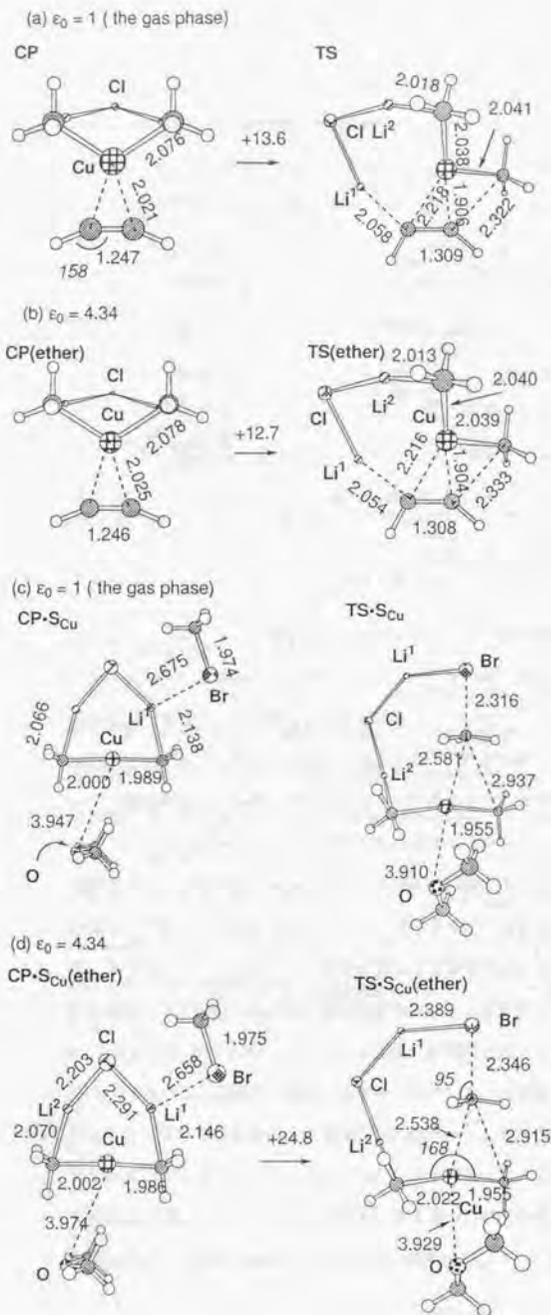


図5-2-3 Onsagerモデルによる溶媒の極性効果の検討(B3LYP/631A). (a), (b)は $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}$ のアセチレンへの付加反応の錯体と遷移状態, (c), (d)は $\text{Me}_2\text{CuLi}\cdot\text{LiCl}\cdot\text{Me}_2\text{O}$ の臭化メチルとの置換反応の錯体と遷移状態.

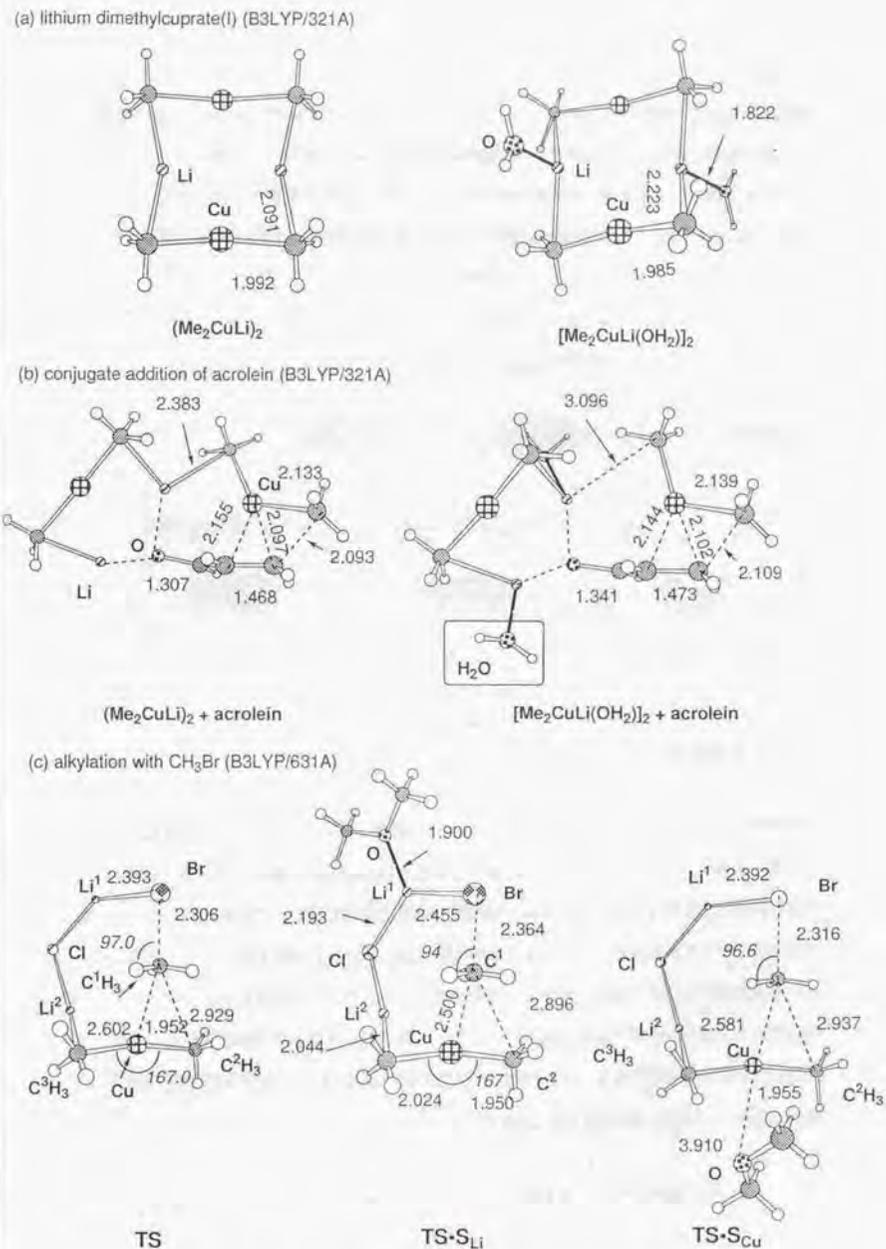


図5-2-4 本論文で検討した有機銅会合体の反応における金属への溶媒和の効果 (a), (b)での溶媒モデルは H_2O , (c)でのモデルは Me_2O .

が弱いことがごく最近の2次元NMR研究で明らかにされた²。本研究での反応経路の本質が、ジアルキル銅(I)酸リチウムの会合状態の違いによらないという結果、及び遷移状態におけるリチウムへの溶媒和の影響が小さいという結果は、炭素-リチウム結合の交換およびリチウム上の配位子交換が起きても反応の概略が変わらないことを予想させるものである(図5-2-5)。

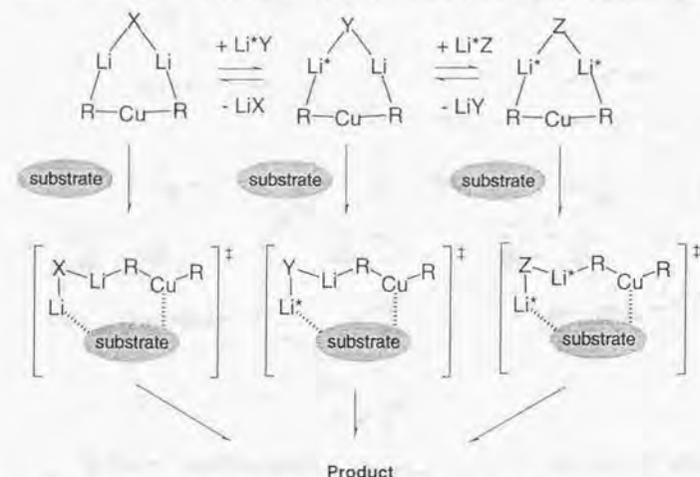


図5-2-5 有機銅(I)-リチウム会合体の反応における会合状態依存性。

THF中のアルキルリチウム4量体から2量体への解離(式5-2-1)にともなう活性化エントロピーは、約30 eu(0°Cでのエネルギーに換算すると8.2 kcal/molの損失)³である。活性化エントロピーが負の符号を示すのはより多くの溶媒が金属に配位するからであると考えられている。アルキルリチウムの溶液中でのこのような挙動および、ジアルキル銅(I)酸リチウムがジエチルエーテル溶液中で主に2量体に会合した形で存在していることから推測すると、20-30 kcal/molの活性化エネルギーを伴う過程の途中でジアルキル銅(I)酸リチウム2量体が単量体に分解する可能性は小さい(クラウンエーテルの様な配位力の高い溶媒ではジアルキル銅(I)酸リチウム2量体は分解し、R₂Cu⁻とLi⁺のイオン対になる)。

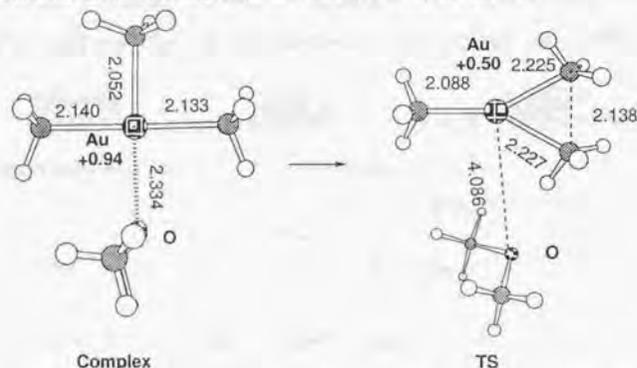


本研究は、有機銅会合体の反応についてのみ報告した。有機銅会合体の反応の多くは、他の金属化合物では困難である。例えば、同じ族の有機金(I)アート錯体ではハロゲン化アルキルの置換反応は起こるが、中間体である有機金(III)化合物が銅(III)化合物より安定で、還元的脱離が遅い^{4,5}。この錯体ではα,β-不飽和カルボニル化合物への共役付加反応は起きない⁶。Pdなどの他の有機遷移金属化合物では、それ自身がβ-脱離をおこしやすいため、ハロゲン化アルキルとのカップリング反応を起こしにくい⁷。また有機銅(I)と等電子である有機亜鉛(II)化合物も有機金属化合物の中で古くから知られており、有機銅(I)化合物と共通な反応もいくつか知られているが、一般に有機銅(I)化合物に比べて活性が低い(いくつかの反応ではCu(I)塩かNi(II)塩が共存すると進行する)⁸。R₂ZnはR₂Cu⁻と異なり金属d軌道電子の多重結合への逆供与を起こさず安定なπ錯体を形成しにくい⁹。有機亜鉛(II)アート錯体の反応機構についてはわかっていない。有機銅化合物と類似の反応性を示す他の有機金属化合物の反応性との比較は今後重要な課題である。

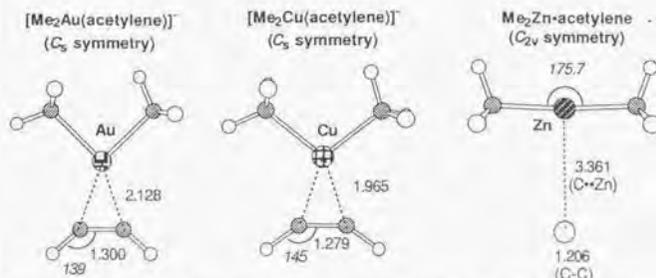
一方、他の多核金属会合体のいくつかの反応は、協同効果など有機銅会合体と共通な効果^{10,11,12,13}が示唆されている。今後の有機金属会合体の反応における反応機構解明や多核金属錯体を用いた反応設計に重要な情報を与えるだろう。

References and Notes:

- 1 Fraenkel, G.; Henrichs, M.; Hewitt, J. M.; Su, B. M.; Geckle, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3345-3350.
- 2 Mobley, T. A.; Müller, F.; Berger, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1333-1334.
- 3 Heinzer, J.; Oth, J. F. M.; Seebach, D. *Helv. Chim. Acta.* **1985**, *68*, 1848-1862.
- 4 Mori, S. unpublished results. $\text{Me}_3\text{Au}(\text{Me}_2\text{O})$ の遷移的脱離の活性化エネルギーは、B3LYP/6-31G(d)-SKBJ relativistic ECP (for Au) レベルで、16.2 kcal/mol である。 $\text{Me}_3\text{Cu}(\text{Me}_2\text{O})$ の遷移的脱離の活性化エネルギー 8.2 kcal/mol (B3LYP/631A, 第4章参照) よりも高い。興味深いことは、下図 (Au の表示の下は natural charge) に示したように、 Me_2O の配位のケースで遷移状態が T-型というよりは Y-型であること、エーテル酸素が Au からはずれていることである。この結果は有機銅(III)化合物の遷移的脱離に比べて第4の配位子がはずれやすいことを示唆する。ECP の文献: Stevens, W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612-630. Cf. Komiya, S.; Albright, T. A.; Hoffmann, R.; Kochi, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7235-7265.



- 5 Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *51*, C39-C42. Tamaki, A.; Kochi, J. K. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, C81-C84. Stein, J.; Fackler, J. P.; Papartzos, C.; Chen, H.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2192-2198.
- 6 Hallnemo, G.; Ullenius, C. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1621-1625.
- 7 Billington, D. C. *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B. M. Ed. Vol. 3, Pergamon, 1991, pp 413-434. Tamao, K. *Comprehensive Organic Synthesis*, Trost, B. M. Ed. Vol. 3, Pergamon, 1991, pp 435-480.
- 8 (a) Luche, J.-L.; Petrier, C.; Lansard, J.-P.; Greene, A. E. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3837-3839. Greene, A. E.; Lansard, J.-P.; Luche, J.-L.; Petrier, C. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 931-932. (b) Arai, M.; Kawasuji, T.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5121-5129. (c) Kondo, Y.; Takazawa, N.; Yamazaki, C.; Sakamoto, T. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4717-4718. Uchiyama, M.; Koike, M.; Kameda, M.; Kondo, Y.; Sakamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8733-8734. 根東義則, 内山真伸, 坂本尚夫, 有機合成化学協会誌, **1997**, *55*, 547-556. (d) Stüdemann, T.; Knochel, P. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 93-94.
- 9 下図 (B3LYP/631A) 右に示したように、アセチレンと Me_2Zn との相互作用は弱い。



- 10 Suzuki, H.; Omori, H.; Moro-oka, Y. *Organometallics*, **1988**, *7*, 2579-2581. Suzuki, H.; Omori, H.; Lee, D. H.; Yoshida, Y.; Fukushima, M.; Tanaka, M.; Moro-oka, Y.; *Organometallics*, **1994**, *13*, 1129-1146.
- 11 Shibasaki, M.; Sasai, H.; Arai, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236-1256. See also, Iida, T.; Yamamoto, N.; Sasai, H.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4783-4784.
- 12 Ojima, I.; Okabe, M.; Kato, K.; Kwon, H. B.; Horváth, I. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 150-157.
- 13 Steinhagen, H.; Helmchen, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2339-2342. Lippard, S. J. *Science* **1995**, *268*, 996-997. References cited therein.

