

**銅-酸素錯体によるカルボニル化合物の  
触媒的炭素-炭素結合形成反応の理論的研究**  
(九大院工) ○阿部 司・堀 優太・塩田淑仁・吉澤一成

[序] 銅(I)錯体と分子状酸素との反応によって生成する単核銅(II)スーパーオキシ錯体は、生体内だけでなく有機化学において鍵となる酸化活性種として注目されている。<sup>1</sup> これまでの実験研究において、様々な配位子を用いた単核銅(II)スーパーオキシ錯体が合成され、その反応性が調べられてきた。一般に単核銅(II)スーパーオキシ錯体の反応性は、求電子的なプロセスを経て基質の炭素-水素結合を水酸化することが分かっている。<sup>2</sup> 一方で単核銅(II)スーパーオキシ錯体 **1** は、カルボニル化合物に対して求核的な反応を示し、触媒的に炭素-炭素結合形成反応が進行することが分かった(図1)。これまで炭素-炭素結合形成反応における銅錯体はルイス酸としての役割のみが注目されていた。<sup>3</sup> そこで、錯体 **1** による炭素-炭素結合形成反応の反応機構を明らかにするため、DFT 計算を用いて反応経路を検討した。

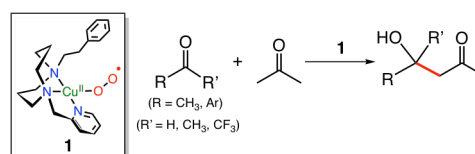


図1. 錯体 **1** による炭素-炭素結合形成反応

[計算方法] 計算プログラムには G09 を用いて  $\omega$ B97X 汎関数で計算を行った、基底関数は Cu には Wachters-Hay、その他の原子には 6-311+G\*基底を使用した。また、溶媒効果としてアセトン を PCM 法にて取り込んだ。

[結果および考察] スーパーオキシ錯体 **1** は、カルボニル化合物に対して求核的に付加し **IM1<sup>H</sup>** を生成した後、分子内の電子移動を経て、アセトンのプロトンを引き抜き、再度電子移動を経て **IM2<sup>P</sup>** を生成することが分かった。その後、**IM2<sup>P</sup>** より安定なエノレート中間体 **IM3** が生成し、炭素-炭素結合形成を伴ってアルドールが生成することが分かった(図2)。

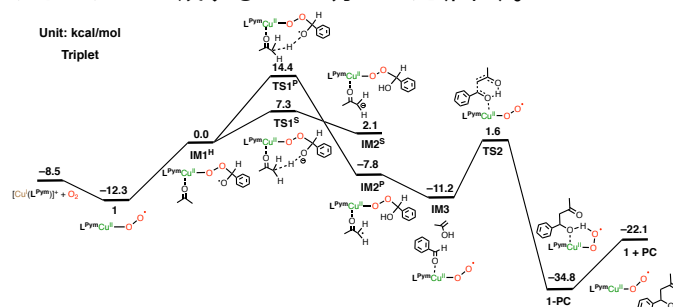


図2. 錯体 **1** による触媒的炭素-炭素結合形成反応の反応ダイアグラム

[参考文献]

- 1) C. E. Elwell, N. L. Gagnon, B. D. Neisen, D. Dhar, A. D. Spaeth, G. M. Yee, W. B. Tolman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 2059.
- 2) A. Kunishita, M. Z. Ertem, Y. Okubo, T. Tano, H. Sugimoto, K. Ohkubo, N. Fujieda, S. Fukuzumi, C. J. Cramer, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9465.
- 3) J. S. Johnson, D. A. Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325.