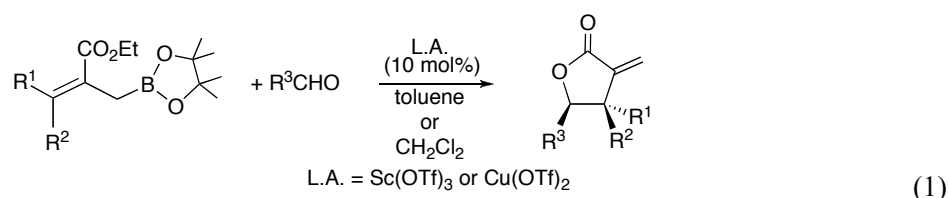
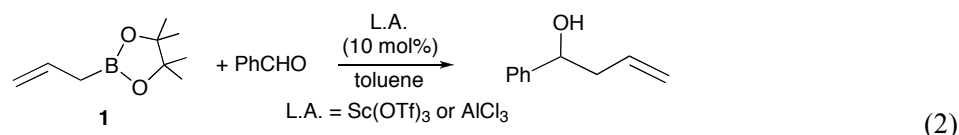


【序】 アリルホウ素化合物を用いたアルデヒドやケトンのアリル化反応は、合成化学的に極めて有用な反応の一つである。近年、ルイス酸やブレンステッド酸触媒を用いてアリルホウ素化反応を活性化する試みがなされている [1-3]。Hall らは、アリルボロネートとアルデヒドとの反応において、ルイス酸を加えることにより反応速度が著しく上昇することを見いだした [1]。



彼らは、ボロネート上の酸素原子にルイス酸が配位することでホウ素原子の求電子性が高まるという反応活性化のメカニズムを提案した。一方、宮浦らもほぼ同時期にルイス酸を用いたアリルボロネート **1** とアルデヒドとの反応を提案した [2]。



本研究では、量子化学計算を用いてアリルホウ素化反応におけるルイス酸触媒の役割を明らかにする。まず、**1** とベンズアルデヒドとのアリル化反応について、ルイス酸が存在しない場合の反応経路 (i) を検討する。次に、ルイス酸として AlCl<sub>3</sub> が存在する場合について、AlCl<sub>3</sub> がそれぞれ異なる部位に配位した 3 通りの反応経路 (ii)-(iv) を検討する。

【計算】 B3LYP/6-311G\*\* レベルの密度汎関数法を用い、構造最適化ならびに振動解析を実施した。

【結果および考察】 (1) 構造およびポテンシャルエネルギー アリルホウ素化反応は六員環椅子型遷移状態を経由することが示唆されてきた。本反応においても六員環型の遷移状態構造が求められ、反応経路 (i) では活性化エネルギーが 13.5 kcal/mol であった (Figure 1)。反応経路 (ii) では、ボロネート上にある O 原子の一つに AlCl<sub>3</sub> が配位してコンプレックス **Cx1** を生成し、**Cx1** にアルデヒドが攻撃する。その際に経由する遷移状態 **TS2** では、反応物の状態 (**1** + PhCHO + AlCl<sub>3</sub>) に対する相対エネルギー  $\Delta E$  が -24.6 kcal/mol となった。ボロネート上のもう片方の O 原子に AlCl<sub>3</sub> が配位してコンプレックス **Cx2** を生成したのちに反応が進行する経路 (iii) では、AlCl<sub>3</sub> がアリル位により近い空間に配位するため、アルデヒドが攻撃するとボロネート骨格は変形し、相対エネルギーは経路 (ii) よりも高くなった。一方、反応経路 (iv) では AlCl<sub>3</sub> が配位したアルデヒドが **1** を攻撃する。この場合、アルデヒドの  $\pi$  軌道の

求電子性は高まるものの、ローンペア電子の求核性が大きく減少することから、反応経路 (ii), (iii)に比べると不利になることがわかった。

(2) ルイス酸の役割 **TS1** における相互作用フロンティア軌道を用いた解析から、**1** とアルデヒドの間の軌道相互作用はアリル位の  $\pi$  軌道からアルデヒドの  $\pi^*$  軌道への電子非局在化 (Figure 3(a)) とアルデヒド上 O 原子のローンペアからホウ素中心への電子非局在化 (Figure 3(b)) が重要であるということがわかった。**TS2** においても同様の相互作用軌道が求められたが、ホウ素中心の空相互作用軌道の軌道エネルギーは大きく低下し、ホウ素原子の求電子性が高まっていることが示唆された。ポピュレーション解析の結果から、 $\text{AlCl}_3$  が配位した酸素原子は、電荷が負に増加していることがわかった。これは、ルイス酸が電子を引きつけるだけでなく、ボロネート上の  $\pi$  由来の軌道を分極させることに起因する (Figure 4)。この働きにより、ホウ素原子のポピュレーションが減少し、求電子性が高まるということが明らかになった。

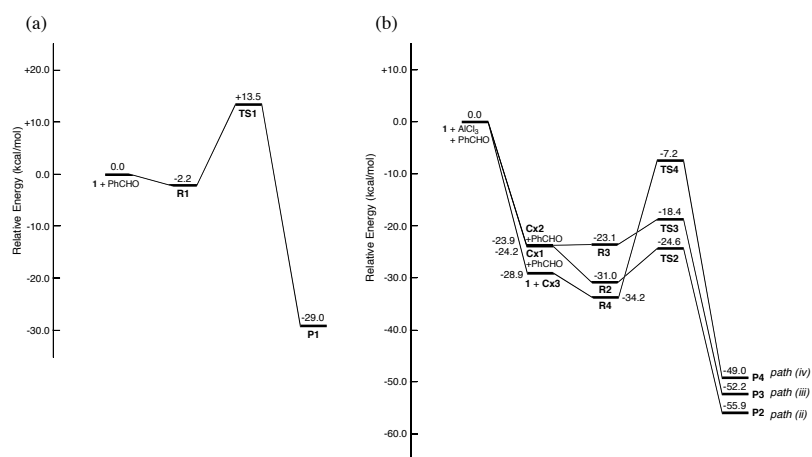


Figure 1. エネルギーダイアグラム (kcal/mol)

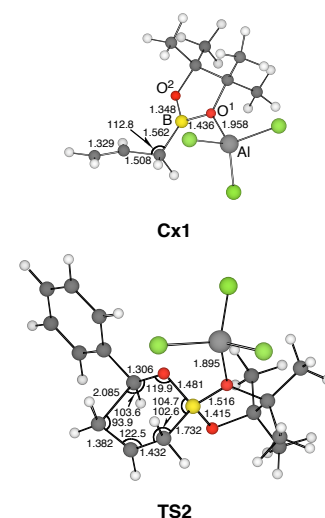


Figure 2. Cx1 と TS2 の構造

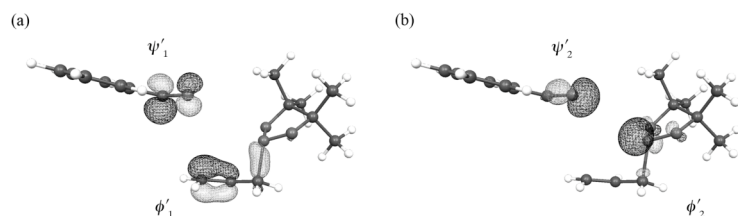


Figure 3. TS1 での相互作用軌道

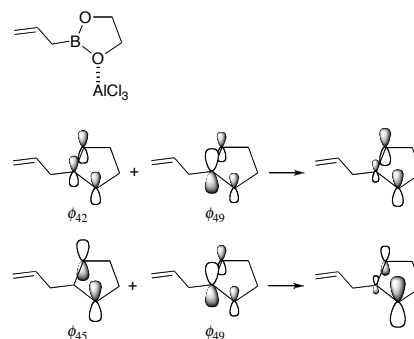


Figure 4.  $\text{AlCl}_3$  による分極

【参考文献】 [1] Kennedy, J. W. J.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11586–11587. [2] Ishiyama, T.; Ahiko, T.; Miyaura, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12414–12415. [3] Rauniyar, V.; Zhai, H.; Hall, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8481–8490.