

電子的安定化のないアルマボランの反応性

(名大院工) ○車田 怜史・山下 誠

Reactivity of electronically non-stabilized alumaborane (¹*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Satoshi Kurumada, Makoto Yamashita

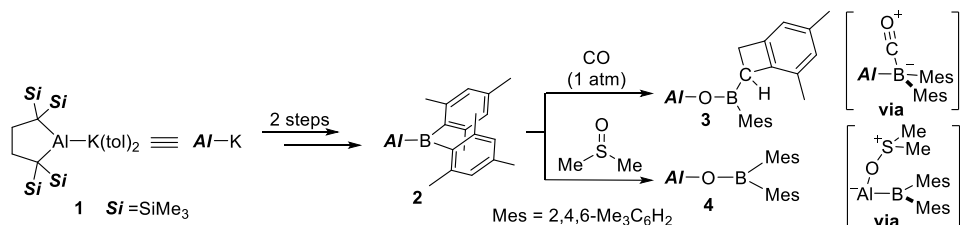
Neutral tricoordinate boron and aluminum compounds are widely used for organic synthesis as a Lewis acid catalyst. Lewis acidity of boron and aluminum compounds are controlled by several factors. Boron compounds have a higher electron-affinity due to the lower energy level of 2p-orbital on boron atom, whereas longer Al-X bonds in aluminum compounds lead to smaller steric congestion around the aluminum atom upon complexation with Lewis base. On the other hand, alumaborane, that possesses an Al-B σ -bond, would have an overlapped two vacant orbitals on B and Al atoms. Although some examples of electronically stabilized alumaborane by a coordination of Lewis base or other interaction have been reported, there is no example of electronically-non-stabilized alumaborane.

In this work, we performed two step synthesis of (dialkyl)(diaryl)alumaborane **2** from dialkylaluminum nucleophile **1**.¹ Study on the reactivity of **2** revealed that the reaction with CO afforded **3** via the formation of four-coordinate boron intermediate controlled by orbital interaction and the reaction with DMSO gave **4** via the formation of four-coordinate aluminum intermediate controlled by Coulomb interaction. Details on the structure of **2** and reaction mechanism will be presented.

Keywords : Lewis acid; Aluminum; Boron

中性三配位の B および Al 化合物は、ルイス酸触媒として有機合成に広く用いられ、そのルイス酸性はいくつかの要因により特徴付けられる。例えば B 化合物は Al に比べて空軌道(2p)のエネルギー順位が低いために高い電子受容性を持ち、Al 化合物は Al-X 結合が長いためにルイス塩基との錯形成時に立体的な影響を受けにくいことや、電気陰性度が低く正に帯電することでルイス酸性が高くなる。一方、Al-B 結合を持つアルマボランは B と Al 原子の両方の空軌道が重なる特徴を有すると予想されるが、ルイス塩基の配位などによる電子的安定化を受けたもののみが報告されており、電子的安定化を持たないアルマボランの合成例は無い。

本研究では、炭素置換アルミニウム求核種である **1**¹ から 2 ステップで(ジアルキル)(ジアリール) アルマボラン **2** を合成した。**2** は CO との反応においては軌道相互作用支配で B が、ジメチルスルホキシドとの反応ではクーロン相互作用支配で Al がルイス酸として作用することが起点となり、それぞれ **3** および **4** を主生成物として与えることを明らかにした。講演では **2** の構造や反応機構について詳細を述べる。



1) Kurumada, S.; Takamori, S.; Yamashita, M. *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 36.