

## TFPB塩の溶液化学：裸のアルカリ金属イオンの親電子反応性について

小林, 宏  
九州大学機能物質科学研究所

藤木, 寛治  
九州大学総合理工学研究科分子工学専攻

柳楽, 明久  
九州大学総合理工学研究科分子工学専攻

聶, 進  
華中理工大学化学系

他

<https://doi.org/10.15017/6628>

---

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 7 (1), pp.103-113, 1993-09-30. 九州大学機能物質科学研究所  
バージョン：  
権利関係：

## TFPB 塩の溶液化学—裸のアルカリ金属イオンの 親電子反応性について

小林 宏, 藤木 寛治\*, 柳楽 明久\*  
轟 進\*\*, 苑田 晃成\*, 園田 高明

### The Solution Chemistry of TFPB Salts : The Electrophilicity of *Naked* Alkali Metal Ions

Hiroshi KOBAYASHI, Kanji FUJIKI\*, Akihisa NAGIRA\*,  
Jin NIE\*\*, Akinari SONODA\*, and Takaaki SONODA

The electrophilicity of highly desolvated *naked* alkali metal ions ion-paired with tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borate (TFPB) anion in nonpolar organic solvents was investigated in the C-C bond formation reactions catalyzed by sodium TFPB, the halochromism of 2,4,4',6-tetramethoxyazobenzene, and the alkali metal ion-catalyzed Diels-Alder reactions of cyclopentadiene with methyl vinyl ketone in dichloromethane and toluene solutions. The effective surface charge density of alkali metal ions, the effective coordination of the counter anions ion-paired with the metal ions, and the hydration number of the metal ions are proved to be the essential factors for the apparent electrophilicity of the alkali metal ions in nonpolar organic solvents.

### 1. 緒 言

非経験的分子軌道法を用いた量子化学計算によると、リチウムイオンは有機化合物に対してプロトンと同等の、あるいは場合によってはそれ以上に強い親電子的相互作用を示すことが理論的に明らかにされている<sup>1)</sup>。気相におけるリチウムイオンの有機化合物に対する親和性や<sup>2)</sup>非プロトン性極性有機溶媒中のリチウムイ

オンが示すルイス酸類似の特異な挙動についてはこれまで物理有機化学者の注目を集めてきたが<sup>3)</sup>、最近では有機合成化学における興味の対象としても注目されている<sup>4)</sup>。しかしながら溶媒和による安定化や対アニオンとの静電相互作用による安定化を受けていない、いわゆる“裸の”状態にあるアルカリ金属イオンの親電子能 (electrophilicity) を溶液中で定量的に評価した研究例はこれまでに数少ない<sup>5)</sup>。これはアルカリ金属イオンを裸の状態では非極性有機溶媒中に可溶化し有機化合物との相互作用を定量的に調べる簡便な実験方法が少ないことに原因している。たとえば非プロトン性非極性有機溶媒中にアルカリ金属イオンを可溶化する簡便な方法として、クラウンエーテル-アルカリ金属イオン錯体形成がよく知られているが、クラウン

受理日 平成5年7月5日

\*) 九州大学総合理工学研究科分子工学専攻

\*\*) 華中理工大学化学系

本論文は、1992年機能物質科学研究所学術講演会  
(1992年11月30日)に於ける講演内容を中心にして  
最近の研究結果をまとめたものである。

エーテルの配位によって安定化されたアルカリ金属イオンは裸の状態にあるとはいえず、したがって有機化合物に対する親電子能は一般に小さい。また脂溶性の長鎖アルキル基を有する有機スルホン酸やカルボン酸のアルカリ金属塩の場合には、非極性有機溶媒中で親密なイオン対を形成し静電引力により強く安定化されているために、アルカリ金属イオンの親電子能はきわめて小さい。同様にアセトニトリルやDMSOのような非プロトン性の極性有機溶媒中のアルカリ金属イオンは、イオン-誘起双極子相互作用による強い溶媒和を受けるために、この場合もやはり金属イオンの親電子能は小さいことが知られている(図1)。

一方我々は図2に示すTFPBイオンやHFPBイオンのような化学的に安定で立体的にかさ高い含フッ素テトラアリアルールホウ酸イオンの合成設計<sup>6)</sup>を長年に渡って行っている。これらの高脂溶性含フッ素ホウ酸イオンによって、ジクロロメタンやトルエン中にイオン対として可溶化された種々の対カチオン種は極度に脱溶媒和された状態となる。さらに通常の脂溶性有機アニオン種を用いた場合に比べて、含フッ素テトラアリアルールホウ酸塩が大きなイオン対間距離を有するためにイオン対間の静電引力が小さく、その結果対カチオン種は極めて大きい親電子性を示すことが見いだされている。我々はTFPBイオンを触媒に用いたアニオン型相間移動触媒反応を設計し、ジクロロメタン中におけるジアゾニウムイオンやオキシニウムイオン等の特異な親電子反応についてすでに報告している<sup>7)</sup>。

TFPBイオンの対カチオンとしてアルカリ金属イオンを用いると非極性有機溶媒中の裸のアルカリ金属イオンの親電子能を簡便かつ定量的に求めることが可能である。我々がこの点について詳細に検討した結果、

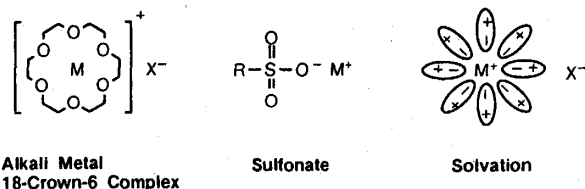


Fig. 1

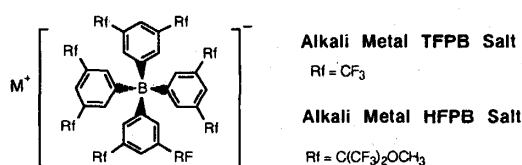


Fig. 2

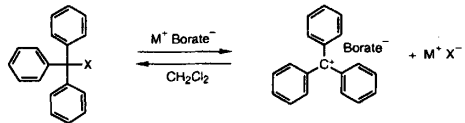
興味あることにTFPBイオンを対アニオンとする裸のアルカリ金属イオン(特にリチウムイオン)はルイス酸と同様の極めて大きな親電子能を有することが明らかとなった。今回はアルカリ金属TFPB塩によって引き起こされる反応として、1)炭素-炭素結合形成反応、2)アゾ色素化合物のハロクロミズム反応、および3)Diels-Alder反応について検討した結果を紹介する。

## 2. 触媒量のナトリウムTFPB塩によって促進される炭素-炭素結合形成反応

塩化トリチルのジクロロメタン溶液に等モル量のナトリウムTFPBを作用させると表1に示すように409 nm および433 nm に吸収極大波長を有するトリチルカチオンの速やかな生成が観測された。オキシニウム(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)TFPBを用いた場合にはナトリウムTFPBの場合と同様の結果が得られたが、テトラメチルアンモニウムTFPBを用いると塩化トリチルのジクロロメタン溶液の吸収スペクトルになんの変化も見られなかった。一方トリチルアルコールのジクロロメタン溶液の場合は、表1に示すようにナトリウムTFPBを用いると、オキシニウムTFPBを用いた場合に比べてはるかに小さいが、トリチルカチオンの生成はやはり観測された(テトラメチルアンモニウムTFPBを用いた場合には塩化トリチルの場合と同様になんの変化も見られなかった)。以上の結果からTFPBイオンによってジクロロメタン中に可溶化されたナトリウムイオンには中性条件下で塩化トリチル(あるいはトリチルアルコール)の炭素-塩素(あるいは炭素-酸素)結合をイオニックに開裂させるだけのルイス酸性があることがわかった。これらの水酸化物と塩化物の反応性の違いは、それぞれの反応の生成物である水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムの安定性の違いに起因するものと思われるが、ジクロロメタン中中性条件下でナトリウムTFPBを用いるとトリチルアルコールからトリチルTFPBと水酸化ナトリウムが生成する事実は興味ある知見である(以下参照)。

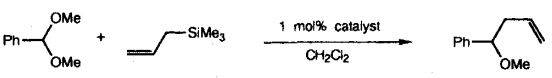
ジクロロメタン中でナトリウムTFPBと塩化トリチルから系中で発生させトリチルカチオンを触媒に用いた炭素-炭素結合形成反応が可能である。

化学量論量の四塩化チタンがアルデヒドやアセタールのアリル化反応を促進することは知られているが<sup>8)</sup>、最近では、シリルトリフラート、ヨウ化シラン、過塩素酸シリル、過塩素酸トリチル等の弱いルイス酸を用

**Table 1** Generation of Trityl Cation in Dichloromethane with TFPB Salts.


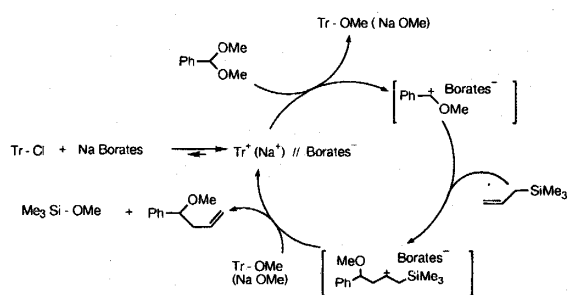
M <sup>+</sup> TFPB	Trityl Chloride (X = Cl)		Trityl Alcohol (X = OH)	
	433 nm	409 nm	433 nm	409 nm
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> TFPB	2.448 Abs	2.462 Abs	2.344 Abs	2.363 Abs
Na <sup>+</sup> TFPB	2.208 Abs	2.221 Abs	0.036 Abs at 414 nm	

[Tr-OH] = [Tr-Cl] = [M TFPB] = 6.7 × 10<sup>-5</sup> M

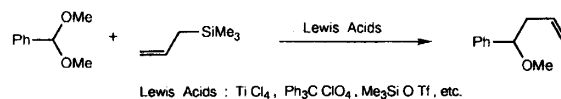
**Table 2** Borates Catalyzed Allylation.


Entry	Catalysts	Conditions	Yields <sup>a)</sup>
1	Na TFPB + Ph <sub>3</sub> C Cl	0°C, 10 min	53 %
2	Na TFPB + Ph <sub>3</sub> C Cl	0°C, 30 min	93 % <sup>b)</sup>
3	Na TFPB + Ph <sub>3</sub> C Cl	0°C, 3 h	80 %
4	Na TFPB + Ph <sub>3</sub> C Cl	-78°C, 4 h	44 % <sup>b)</sup>
		-78°C, 8 h	88 % <sup>b)</sup>
5	Na TFPB + Me <sub>3</sub> Si Cl	0°C, 10 min	94 %
6	Na TFPB + <sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> Si Cl	0°C, 3 h	71 %
7	Na TFPB + Ph <sub>3</sub> Si Cl	-78°C, 3 h	22 % <sup>b)</sup>
		-78°C, 8 h	52 % <sup>b)</sup>
		r.t., 16 h	95 % <sup>b)</sup>
8	Na HFPB + Ph <sub>3</sub> C Cl	0°C, 30 min	95 % <sup>b)</sup>
9	Na HFPB + Ph <sub>3</sub> C Cl	-78°C, 3 h	32 % <sup>b)</sup>
		-78°C, 8 h	44 % <sup>b)</sup>
		r.t., 16 h	92 % <sup>b)</sup>
10	Na HFPB + Me <sub>3</sub> Si Cl	0°C, 30 min	94 % <sup>b)</sup>
11	Na HFPB + Me <sub>3</sub> Si Cl	-78°C, 3 h	73 % <sup>b)</sup>
		r.t., 16 h	57 % <sup>b)</sup>
12	Na HFPB + <sup>t</sup> BuMe <sub>2</sub> Si Cl	-78°C, 3 h	87 % <sup>b)</sup>
		r.t., 16 h	96 % <sup>b)</sup>
13	Na HFPB + Ph <sub>3</sub> Si Cl	-78°C, 3 h	54 % <sup>b)</sup>
		r.t., 16 h	98 % <sup>b)</sup>
14	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> TFPB	r.t., 16 h	25 % <sup>b)</sup>
15	Na TFPB	r.t., 3 h	58 % <sup>b)</sup>
		r.t., 1 day	85 % <sup>b)</sup>
		r.t., 3 days	90 % <sup>b)</sup>

a) Isolated Yields. b) GLC Yields

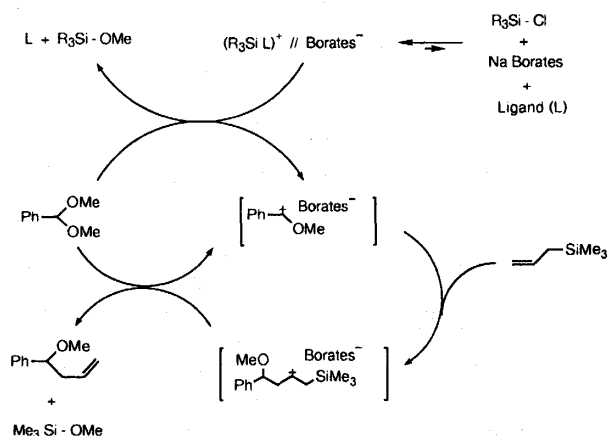
**Fig. 4** Catalytic Cycle in Allylation.

いて、より中性に近い穏やかな条件で、アリル化反応を触媒的かつ高選択的に行う検討が行われている (図3)<sup>9)</sup>。またクロロシラン類とナトリウム TFPB から発生させたカチオン種がアリル化反応に有効な触媒となることが最近報告されている<sup>10)</sup>。

**Fig. 3** Lewis Acids Catalyzed Allylation.

我々はジクロロメタン中で benzaldehyde dimethyl acetal のアリル化反応を 1 mol % の触媒添加条件下で行い、反応速度に及ぼす触媒の効果を検討した。触媒には、塩化トリチル、クロロシラン類とナトリウム TFPB やナトリウム HFPB から発生させた活性種を用いた (表2)。この反応は触媒を用いなければまったく進行しないが、触媒を添加するといずれの場合も低温中性という穏やかな条件下で、アリル化生成物を高収率で与えた。表2の Entry 14でオキソニウムイオンを用いるとジクロロメタン中に水が飽和するために基質の加水分解が競争的に進行しベンズアルデヒドが副生物として得られた。TFPB と HFPB のかさ高さの違いによる触媒能の大きな差はこの反応系では認められなかった。

先に述べたようにナトリウム TFPB 塩だけでもトリチルアルコールの炭素-酸素結合を切断できることから、塩化トリチルやクロロシラン類を加えずにナトリウム TFPB のみを触媒に用いて反応を行ったところ同様にアリル化生成物を高収率で与えた (Entry 15)。このことは、ジクロロメタン中に可溶化されたナトリウムイオンが、試剤の選択によってはルイス酸

**Fig. 5** Catalytic Cycle in Allylation in the Case of Chlorosilanes.

と同様に炭素-炭素結合形成反応の触媒として働くことを意味しており大変興味ある結果である。この反応の触媒サイクルとして図4に示した機構が推定される。この反応系において、トリチルカチオンの黄色が反応溶液中に観察されることから反応の律速段階はトリチルカチオンによってアセタールからメトキシ基が引き抜かれる段階と考えられる。

一方クロシラン類を用いた場合には活性カチオン種として形式的に3価のケイ素カチオン(シリセニウムイオン)とも考えられるが、最近の研究によってシリセニウムイオンは溶液中ではエーテル類と配位錯体を形成していることが明らかとなっているので<sup>11)</sup>、この場合も、図5に示すようにシリセニウムイオンにアセタールが配位したオキソニウムイオン種 $((R_3Si-L)^+ // Borates^- L=PhCH(OMe)_2)$ となっているものと考えられる<sup>11-12)</sup>。

### 3. アルカリ金属ホウ酸塩による アゾベンゼン色素のハロクロミズム反応

アゾベンゼン誘導体の電子スペクトルが酸の存在によって長波長側へシフトする現象は古くから知られており、実際に酸-塩基滴定の指示薬として広く使われている。またアゾ基のオルト位に水酸基のような配位能のある置換基を有するアゾベンゼン誘導体の場合、遷移金属イオンとの錯形成によって吸収波長の長波長シフトが観測される<sup>13)</sup>。

我々はTFPBを用いたアゾカップリング反応<sup>14)</sup>の検討過程で、ある種のアゾベンゼン誘導体のジクロロメタン溶液に当量のナトリウムTFPBを添加した場合、アゾ基窒素原子上へのプロトン化や遷移金属の配位において観測される吸収スペクトルの深色効果と同様の現象である、いわゆるハロクロミズム<sup>5)</sup>が起

こることを見いだした(図6)。

既に述べたようにTFPBによって疎水性溶媒中に取り込まれたアルカリ金属イオンはルイス酸に類似した挙動を示す。そこで裸のアルカリ金属イオンのルイス酸性を定量化する指標として、アゾベンゼン誘導体のハロクロミズム反応を応用する可能性について検討した。

2,4,4',6-tetramethoxyazobenzene ((MeO)<sub>4</sub>AB)のジクロロメタン溶液に少過剰量(1.0-1.6当量)のアルカリ金属TFPBを加えた場合のスペクトル変化を図7に示した。このスペクトル変化は、図6に示したようにジクロロメタン中で活性化されたアルカリ金属イオンがアゾ化合物と付加錯体を形成して安定化する反応によるものと考えられる。

図7では、比較のためにオキソニウムTFPB及び

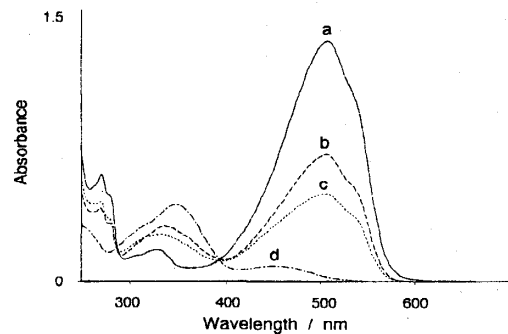


Fig. 7 Spectral Changes of (MeO)<sub>4</sub>AB Induced by the Addition of TFPB Salts in Dichloromethane [Fig. 6]: (a) With Oxonium TFPB, (b) With Sodium TFPB, (c) With Lithium TFPB, (d) With Tetramethylammonium TFPB and Sodium-Crown Ether Complex TFPB (Superimposable to Blank without Borate Salt).

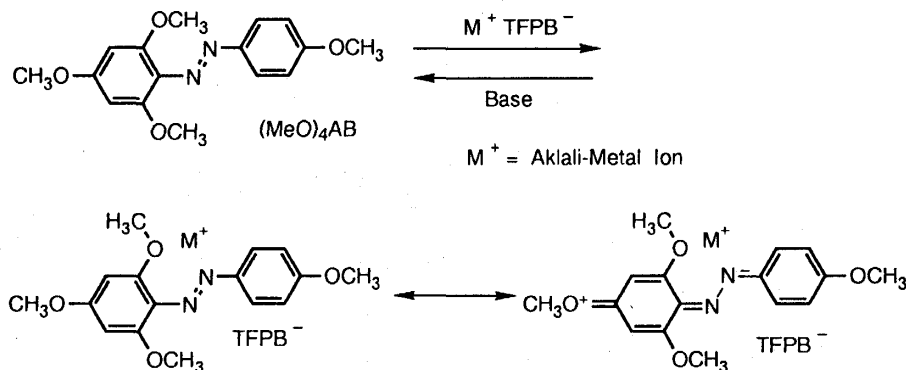


Fig. 6 Alkali-Metal Complexation of Azobenzene Dye.

テトラメチルアンモニウム TFPB を加えた場合のアゾ色素のスペクトル変化を重ねて示している。プロトン付加体とアルカリ金属イオン付加体の吸収スペクトルは極めて類似していることから、プロトン付加体はアルカリ金属イオンのルイス酸性を定量化する上で基準となり得る。すなわち (MeO)<sub>4</sub>AB のスペクトル変化に対するオキソニウム塩とテトラメチルアンモニウム塩の効果の違いから、ナトリウム及びリチウム塩の添加によって増大する500 nm 領域における吸収極大は、アルカリ金属イオンがアゾ基窒素にルイス酸として作用する結果生じるアゾ色素のキノイド型構造に基づくものと考えられる (図6)。

表3には図7の結果に加えて、ナトリウム TFPB に18-クラウンエーテル-6を加えた場合及び HF-PB 塩を用いた場合の吸収極大波長の変化とその時の見かけのモル吸光係数を示している。(MeO)<sub>4</sub>AB のプロトン付加体のモル吸光係数を基準とした見かけのモル吸光係数から種々のアルカリ金属イオン付加体の割合を計算して表3に示した。これらの測定において、乾燥したアルカリ金属ホウ酸塩は一般に吸湿性があるため水分を飽和させた吸湿性のない試料を用いて溶液を調製した。そのために、無水の系に比べてアルカリ金属イオンの求電子能がある程度低下することが考えられるが、スペクトル測定条件下では、溶媒中に取り除くことのできない水がアルカリ金属イオンの結晶水より大過剰に存在するため、結晶水の効果は無視した。

表3において Cs<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> の順にアルカリ金属イオンのルイス酸性が増大することは、この順序にアルカリ金属イオンの有効電荷密度が大きくなることから容易に理解できる。この反応系においてリチウムイオンがナトリウムイオンよりも低いルイス酸性を示す理由として、リチウムイオンは有効電荷密度が最も大きい“硬い”カチオンであるために、ナトリウムイオンよりも多数個の水分子で水和されており、結果的に見かけのルイス酸性が低下していることが推測される。実際に再結晶で得られる安定なナトリウム TFPB 塩は2.5水和物であるのに対してリチウム TFPB 塩は4水和物が最も安定である。さらにこれらの結晶水を完全に除いて、溶媒中の水分量が無視できる高濃度でハロクロミズム反応を行った後に反応溶液を希釈して吸収スペクトルを測定するとリチウムイオンの方がナトリウムイオンより大きなルイス酸性を示すことがわかった。さらにアルカリ金属 HFPB 塩の場合には一般に TFPB 塩の場合よりも見かけのモル吸光係数が大きくなった。このことはアニオン種の立体的なかさ

**Table 3** Halochromism of (MeO)<sub>4</sub>AB with TFPB and HFPB Salts in Dichloromethane and Relative Fraction of the Corresponding Cation-Adduct.

Tetraaryl-borate Salts	Salt / Dye Mole Ratio	Adduct Band		Relative Adduct Formation <sup>a)</sup>
		$\lambda_{max}$ / nm	Absorbance ( $\epsilon \times 10^4$ )	
Blank <sup>b)</sup>	-	449	0.150	
H <sub>2</sub> O TFPB	2.0	506	3.90 (3.90)	1
Li TFPB	1.4	504	0.792 (1.43)	0.37
Li TFPB (Dry)	1.2	505	2.33 (2.33)	0.60
Na TFPB	1.2	506	1.137 (2.06)	0.53
Na TFPB (Dry)	1.2	505	1.97 (1.97)	0.51
Na TFPB + CE <sup>c)</sup>	1.2	448	0.147 (-)	- <sup>d)</sup>
K TFPB	1.2	504	0.683 (1.24)	0.32
Rb TFPB	1.6	501	0.370 (0.669)	0.17
Cs TFPB	1.3	490	0.276 (0.499)	0.13
Li HFPB	1.1	506	1.299 (2.35)	0.60
Na HFPB	1.2	505	1.411 (2.55)	0.65
Cs HFPB	1.3	492	0.400 (0.723)	0.19
(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N HFPB	1.0	450	0.148 (-)	- <sup>e)</sup>

a) Amount of cation-adduct is evaluated with the height of its absorbance relative to that of proton-adduct.

b) (MeO)<sub>4</sub>AB solution (5.5 × 10<sup>-5</sup> M, 1.0 ml) was added to every aliquots.

c) Absorbance of the protonated-azobenzene was measured under different concentrations of (MeO)<sub>4</sub>AB (1.0 × 10<sup>-4</sup> M, 1.0 ml) in the presence of two times equivalents of oxonium TFPB, indicating the absorbance of 1.325 at 506 nm, whose apparent molar extinction coefficient was 3.90 × 10<sup>4</sup>.

d) The reactions were carried out with high concentration and under dry conditions.

e) 18-Crown ether-6 was added by 7.5-times equivalent of sodium ion.

f) No significant spectral changes was observed.

高さが増すと、溶液中でイオン解離が増してアルカリ金属イオンの活量が増大することを示唆している (以下参照)。アルカリ金属塩にクラウンエーテルを加え金属イオンと錯形成させた後にアゾ色素を加えた場合は、親電子能を有しないテトラメチルアンモニウム塩の場合と同様に、アゾ色素の吸収スペクトルに変化が全く認められなかった。これは最初に述べたようにクラウンエーテルとの錯形成により安定化されたアルカリ金属イオンはもはやジクロロメタン中で裸の状態にあるとはいえアゾ色素に対する本来の親電子能が失われることを示唆している。

トルエン溶媒に溶解可能な含フッ素有機リチウム塩としてリチウム TFPB, Lithium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide (リチウム BTI), Lithium tris (trifluoromethylsulfonyl) methide (リチウム TTM) を用いてアゾ色素のハロクロミズム反応に及ぼす対アニオン種の効果を検討した。リチウム BTI とリチウム TTM は高い耐酸性と高脂溶性を備えた含フッ素有機リチウム塩であり新しいリチウム電池電解質として最近注目を集めている化合物であるが、同様に高脂溶性を示すリチウム TFPB とは全く異なった構造を有する (図8)<sup>15)</sup>。すなわちリチウム TFPB の場合にはアニオン中心がかさ高い含フッ素

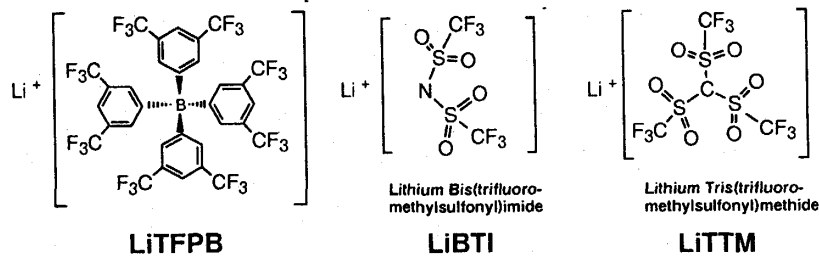


Fig. 8

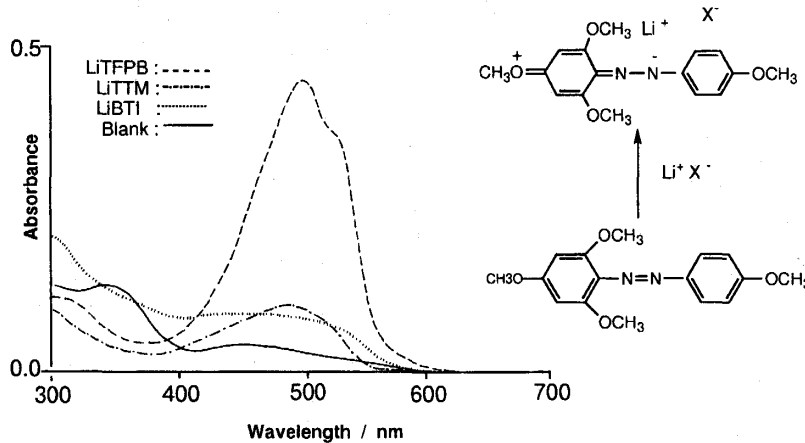


Fig. 9 Halochromism of Azobenzene Dye Induced by LiTFPB, LiTTM and LiBTI in Toluene.

アリール基で覆われた分子の中心に位置するためにトルエン中においてもイオン対間の距離は大きく保たれている。一方リチウム BTI とリチウム TTM の場合はアニオン中心と多数個の  $\text{CF}_3\text{SO}_2$  基との間の直接的な共役相互作用によってアニオン種の表面電荷密度が小さくなっているもののトルエンのような非極性溶媒中ではリチウム塩はイオン対間の距離が小さく親密な (tight) イオン対を形成するために、リチウム TFPB に比べてリチウムイオンの親電子能は小さいことが推測される。

実際に  $(\text{MeO})_4\text{AB}$  を用いたトルエン中のハロクロミズム反応の結果を図 9 に示した。リチウム TFPB に比べてリチウム BTI とリチウム TTM (1 水和物) によって引き起こされるアゾ化合物のスペクトル変化ははるかに小さいことから、TFPB イオンが有する特異な正四面体アニオン構造こそが非極性溶媒中のアルカリ金属イオンが示す特異なルイス酸性の本質的な因子であることは明らかである。

#### 4. 触媒量のアルカリ金属イオンによって促進される Diels-Alder 反応

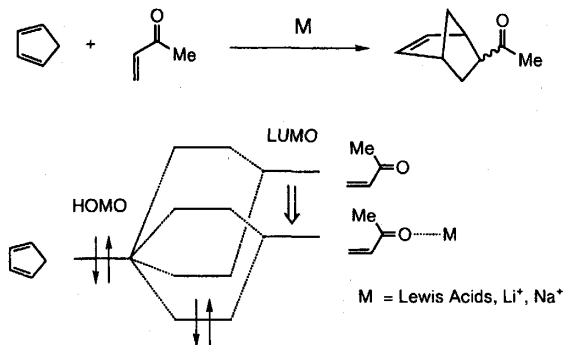


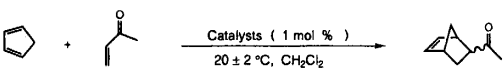
Fig. 10 Electrophilic Catalysis in Diels-Alder Reaction.

アクロレインやビニルケトンのようなジエノフィルを用いた Diels-Alder 反応がルイス酸触媒によって促進されることはよく知られている。フロンティア軌道理論によると、ルイス酸がジエノフィルに親電子的に作用することでジエノフィルの LUMO エネルギー準位が低下し、HOMO (ジエン)-LUMO (ジエノフィル) フロンティア軌道相互作用が増大するために反応速度が増大する (図10)。

一方 5 mol/l という高濃度の過塩素酸リチウムを含むエーテル溶液中においてもルイス酸触媒を用いた

場合と同様に Diels-Alder 反応が大きく促進されることが最近見出されている<sup>4)</sup>。しかしながらルイス酸と異なって過塩素酸リチウムはジクロロメタンやトルエンのような非極性溶媒にはほとんど溶けないために、比較的極性が大きいエーテルを溶媒に用いて溶融

Table 4 Catalytic Effects of LiTFPB and LiBTI in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



Catalyst	Relative $k_{\text{obs}}$	endo : exo
no cat. <sup>1)</sup>	1	4 : 1
Li TFPB (dried)	100 - 550	15 : 1
Li TFPB · 4H <sub>2</sub> O	3	7 : 1
Li BTI	3	7 : 1

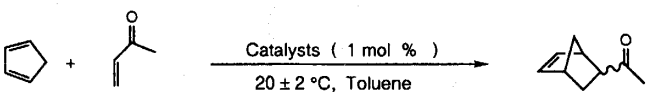
1)  $k_{\text{obs}}$  (no cat.) =  $4.8 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

塩に近い高濃度条件下で大過剰の過塩素酸リチウムを用いた場合において始めて、ジェノフィルに対してルイス酸類様の反応性を示すリチウムイオンを発現できる<sup>3c) 4b)</sup>。我々は脱溶媒和した裸のリチウムイオンのルイス酸性を定量的に評価する目的で、ジクロロメタンやトルエンに可溶性リチウム TFPB, リチウム BTI, リチウム TTM などの含フッ素有機リチウム塩を触媒に用いたシクロペンタジエンとメチルビニルケトンの Diels-Alder 反応に関して、反応速度と生成物の立体選択性に及ぼすリチウム塩の添加効果を詳細に検討した。

ジクロロメタンおよびトルエン中において、1 mol % の各種リチウム塩存在下におけるシクロペンタジエンとメチルビニルケトンの Diels-Alder 反応の相対速度定数と生成物の endo / exo 異性体生成比をそれぞれ表 4 および表 5 に示した。

リチウム TFPB を触媒量である 1 mol % だけ用

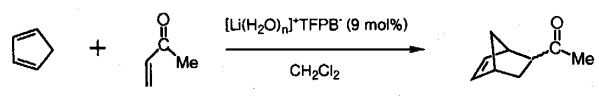
Table 5 Catalytic Effects of LiTFPB, LiBTI and LiTTM in Toluene.



Catalyst	Relative $k_{\text{obs}}$	endo : exo
no cat. <sup>1)</sup>	1	4 : 1
Li TFPB (dried)	80 - 200	14 : 1
Li TFPB · 4H <sub>2</sub> O	3	7 : 1
Li BTI	3	7 : 1
Li TTM · 1H <sub>2</sub> O	3	7.7 : 1

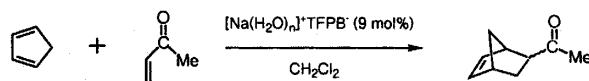
1)  $k_{\text{obs}}$  (no cat.) =  $5.0 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Table 6 Catalytic Effects of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n]^+\text{TFPB}^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Solution.



n	$k_{\text{obs}} \times 10^3$ ( $\text{l} / \text{mol} \cdot \text{min}$ )	relative rate	endo : exo
no catalyst	6.8	1	6 : 1
4.0	120	17	10 : 1
< 0.5	> 40000	> 5900	14 : 1



Table 7 Catalytic Effects of  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n]^+\text{TFPB}^-$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  Solution.

n	$k_{\text{obs}} \times 10^3$ (l/mol·min)	relative rate	endo : exo
no catalyst	6.8	1	6 : 1
2.5	33	5	9 : 1
< 0.5	96	14	12 : 1

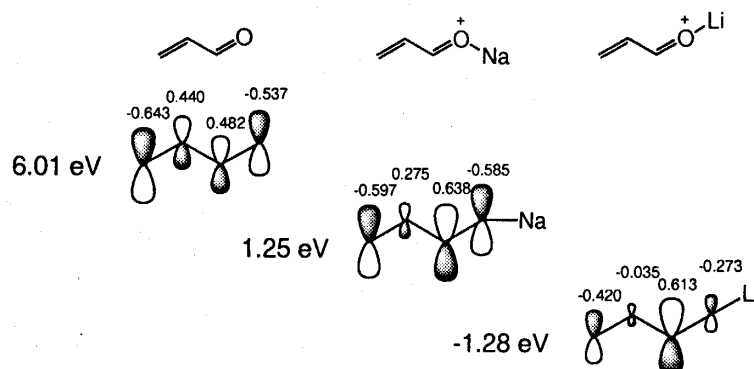


Fig. 11

いても大きな反応の加速と endo / exo 異性体生成比の増大が見いだされた。また興味あることにリチウムイオンの回りに配位した4個の水分子が存在する場合には、リチウムイオンの見かけのルイス酸性がほとんど失われることがわかった。Diels-Alder 反応に及ぼす対アニオン効果に関しては、アゾ化合物のハロクロミズム反応の場合と同様に、リチウム TFPB に比べてイオン対間の距離が小さいリチウム BTI やリチウム TTM を用いた場合には反応速度と生成物の立体選択性の増大に及ぼすリチウムイオンの効果がはるかに小さいことが明らかとなった。

さらに 9 mol % のリチウム TFPB を用いたジクロロメタン中における反応の結果 (表 6) と 9 mol % のナトリウム TFPB を用いた反応の結果 (表 7) とを比較すると、リチウム TFPB の 4 水和物とナトリウム TFPB の無水物では、反応の加速と endo / exo 異性対生成比の増大に及ぼす触媒効果がほとんど等しいことがわかった。この結果は 4 個の水分子の配位によって安定化されたリチウムイオンのルイス酸性が裸のナトリウムイオンのそれとほぼ等しいことを

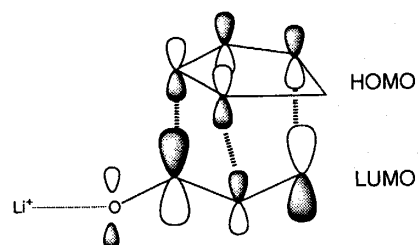


Fig. 12 Secondary Frontier Orbital Interaction in endo Transition State.

示唆している。

アルカリ金属イオンのルイス酸性に関するこれらの Diels-Alder 反応の実験結果はアルカリ金属イオンと相互作用したアクロレインの LUMO のエネルギー準位と原子軌道係数に関する ab initio 分子軌道法計算結果<sup>16)</sup>を用いるとよく理解できる。

ナトリウムイオンに比べてリチウムイオンのルイス酸性が強いことは図 11 においてアクロレインの LUMO エネルギー準位 6.01 eV がナトリウムイオン

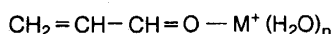
とアクロレインのカルボニル酸素との相互作用によって1.25 eV となるのに対してリチウムイオンとの相互作用によってさらに-1.28 eV まで低下することからよくわかる<sup>16)</sup>。またアルカリ金属イオンとの相互作用によってアクロレインの LUMO のカルボニル炭素上の原子軌道係数が大きくなり、結果的に Diels-Alder 反応の HOMO-LUMO の二次的な軌道相互作用が増大して生成物の endo / exo 異性体生成比の増大につながる (図12)<sup>17)</sup>。

一方アルカリ金属イオンに配位した水分子の数を0から3まで変化させた場合のアクロレイン-金属イオン錯体の LUMO エネルギー準位の変化を示す表8から、水分子の配位数が増大するにつれて LUMO エネルギー準位が急激に上昇すること、また3個の水分子が配位したリチウムイオンの LUMO エネルギー準位と裸のナトリウムイオンのそれとがほぼ等しいことがわかる<sup>16)</sup>。アルカリ金属 TFPB を用いた

ジクロロメタン中での表6と表7の実験結果が対アニオンや溶媒による安定化効果をまったく考慮しない表8の理論計算の結果と極めてよい相関を示していることは大変興味深い。

溶媒の極性効果を調べるために触媒量のリチウム TFPB を用いたジクロロメタン中の反応の結果とエーテル中での同様の反応の結果を比較した (表9)。ジクロロメタン中で発現したリチウムイオンの触媒的ルイス酸性がエーテル中では速度論的にはほとんど消失しており、リチウムイオンがその回りに存在する多数個のエーテル分子の配位によって大きく安定化されていることを示唆する結果である。過塩素酸リチウムを用いた同様の Diels-Alder 反応で溶解度の制約上からエーテル溶媒を使用することが、同時にリチウムイオンのルイス酸性発現のために高濃度のリチウム塩を必要とする理由が表9の結果から理解できる。

Table 8 Effect of Water Molecules on the LUMO Energy Level of Acrolein-Alkali Metal Ion Complexes.

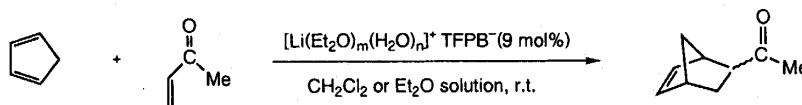


	M <sup>+</sup>		
	n =	Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>
LUMO energy level (eV)	3	2.23	1.39
	2	1.93	0.57
	1	1.58	0.22
	0	1.25	-1.28

## 5. まとめ

これまでの我々の実験結果から、ジクロロメタン中やトルエン中のアルカリ金属 TFPB 塩を用いることによって種々の有機化合物に対して極めて大きな親電子能を有する裸のアルカリ金属イオンを溶液中で発現できることが明らかになった。今後アルカリ金属 TFPB 塩を用いて反応論的にも合成化学的にも興味ある反応系を設計することが可能と思われる。

Table 9 Solvent Effects on LiTFPB-Catalyzed Diels-Alder Reaction.



Entry	[Li(Et <sub>2</sub> O) <sub>m</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup> TFPB <sup>-</sup>		solvent	k <sub>obs</sub> <sup>1)</sup> (l/mol·min)	relative rate	endo : exo
	m	n				
1	no catalyst		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5.5 × 10 <sup>-3</sup>	1	6 : 1
2	0.8	4.0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7.4 × 10 <sup>-2</sup>	13	11 : 1
3	0.8	2.0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.1 × 10 <sup>-1</sup>	20	12 : 1
4	0	< 0.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	> 3.4 × 10	> 6000	14 : 1
5	no catalyst		Et <sub>2</sub> O	1.2 × 10 <sup>-3</sup>	1	4 : 1
6	0.8	2.5	Et <sub>2</sub> O	4.3 × 10 <sup>-3</sup>	4	6 : 1
7	0	< 0.5	Et <sub>2</sub> O	1.7 × 10 <sup>-2</sup>	14	9 : 1

a) Reaction Conditions : Concentrations of cyclopentadiene and methyl vinyl ketone 0.17 M and 0.1 M, respectively, with LiTFPB (9 mol %).

## 参考文献

- 1) a) W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, "Ab Initio Molecular Orbital Theory," Wiley; New York (1986), p 319. b) A. B. Sannigrahi, T. Kar, B. Guha Niyogi, P. Hobza, P. v. R. Schleyer, *Chem. Rev.*, **90**, 1061 (1990).
- 2) a) R. H. Staley, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5920 (1975). b) R. L. Woodin, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 501 (1978). c) I. Dzidic, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1466 (1970).
- 3) a) S. Winstein, S. Smith, D. Darnisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5511 (1959). b) S. Winstein, E. C. Friedrich, S. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 305 (1964). c) Y. Pocker, R. F. Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2075, 4033 (1970). d) Y. Pocker, D. L. Ellsworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2276, 2284 (1977). e) Y. Pocker, J. C. Ciula, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4728 (1989). f) M. C. Etter, G. Ranawaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4430 (1992).
- 4) a) R. Herter, B. Fröhlich, *Synthesis*, **1982**, 976. b) P. A. Grieco, J. J. Nunes, M. D. Gaul, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4595 (1990). c) M. A. Forman, W. P. Dailey, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 2761 (1991). d) P. A. Grieco, J. D. Clark, C. Jagoe, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5488 (1991). e) H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1306 (1991) および引用文献. f) J. Ipaktschi, A. Heydari, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 313 (1992).
- 5) C. Reichardt, *Chem. Soc. Rev.*, **1992**, 147 および引用文献.
- 6) K. Fujiki, M. Kashiwagi, H. Miyamoto, A. Sonoda, J. Ichikawa, H. Kobayashi, T. Sonoda, *J. Fluorine Chem.*, **57**, 307 (1992) および引用文献.
- 7) 市川淳士, 園田高明, 小林宏, 有機合成化学協会誌, **46**, 943 (1988) および引用文献.
- 8) A. Hosomi, E. Endo, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1976**, 941.
- 9) a) T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 4679 (1979). b) T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.*, **21**, 71 (1980). c) S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3248 (1980). d) R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *Tetrahedron*, **37**, 3899 (1981). e) S. Murata, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron*, **44**, 4259 (1988). f) H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, *Tetrahedron Lett.*, **22**, 745 (1981). g) M. B. Sassaman, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Tetrahedron*, **44**, 3771 (1988). h) M. B. Sassaman, K. D. Kotian, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *J. Org. Chem.*, **52**, 4314 (1987). i) J. Kato, N. Iwasawa, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.*, **1985**, 743. j) T. Mukaiyama, H. Nagaoaka, M. Murakami, M. Ohshima, *Chem. Lett.*, **1985**, 977. k) 小林修, 化学と工業, **42**, 245 (1989).
- 10) 竹内潔, 吉良満夫, 櫻井英樹, 日本化学会第58春季年会(京都)講演予稿集 I, p 537, 111A43 (1989).
- 11) a) M. Kira, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6697 (1992). b) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1992**, 555. c) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.*, **1993**, 153.
- 12) 最近 J. B. Lambert は第 2 回ラテンアメリカ有機物理化学会議(1993年4月アルゼンチン・ウエルタグランデ)において,  $\text{Me}_3\text{SiB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  塩の X 線構造解析の結果を発表し 3 価のトリメチルシリセニウムイオンが結晶状態で存在することを報告している。
- 13) a) J. Fabian, H. Hartman, "Light Absorption of Organic Colorants," Springer Verlag, Berlin (1980). b) H. Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry," Interscience Publishers, New York (1961), p 316. c) J. Griffiths, "Colour and Constitution of Organic Molecules," Academic Press, London (1976), p 172.
- 14) H. Iwamoto, H. Kobayashi, P. Murer, T. Sonoda, H. Zollinger, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, (1993), 印刷中.

- 15) 喜多房次, 川上章, 園田高明, 小林宏, 第17回フッ素化学討論会 (1992年10月, 大阪), 講演要旨集 p87.
- 16) a) J-M. Lefour, A. Loupy, *Tetrahedron*, **34**, 2597 (1978). b) R. J. Loncharich, T. R. Schwartz, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 14 (1987). c) S. Schambayati, S. L. Schreiber, "Lewis Acid Carbonyl Complexation" in *Comprehensive Organic Synthesis*, ed by B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford (1991), Vol. 1, pp. 283-324 および引用文献.
- 17) K. N. Houk, R. W. Strozier, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4094 (1973).