

## ジボリルカルベノイドの合成とルイス酸性カルベン等価体としての性質

(東大院工<sup>1)</sup>) ○澁谷 勇希<sup>1</sup>・楠本 周平<sup>1</sup>・野崎 京子<sup>1</sup>

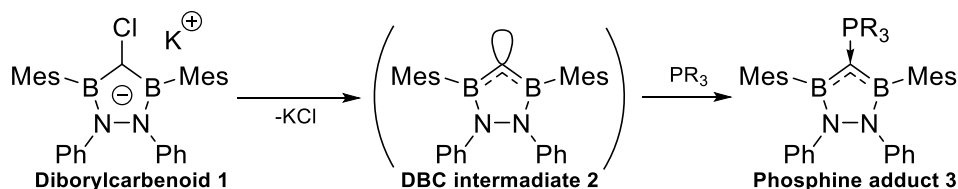
Synthesis of Diborylcarbenoid and Properties as Lewis Acidic Carbene (<sup>1</sup>Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

○Yuki Shibutani,<sup>1</sup> Shuhei Kusumoto,<sup>1</sup> and Kyoko Nozaki<sup>1</sup>

Singlet carbene has one vacant orbital and one lone pair on the carbenic carbon, thus shows both Lewis acidic and basic characters. Since the appearance of N-heterocyclic carbene, various stable Lewis basic carbenes have been reported. Contrastively, Lewis acidic carbene has been less studied. Diborylcarbene (DBC), bearing two boryl substituents on the carbenic carbon was predicted to show Lewis acidity, but very little was known about its property except for its generation and trap as an unstable intermediate. Here we synthesized, isolated, and structurally analyzed K/Cl diborylcarbenoid **1** as a stable equivalent to DBC on CB<sub>2</sub>N<sub>2</sub> skeleton. Generation of DBC **2** from **1** was suggested by the formation of phosphine adduct **3** in the trapping reactions with trialkylphosphines. Experimental and theoretical studies showed the strong Lewis acidity of DBC comparable to AlCl<sub>3</sub> or SbF<sub>5</sub>.

**Keywords :** Carbene; Carbenoid; Lewis Acid/Base; Diborylcarbene

一重項カルベンは空軌道と非共有電子対の両方を併せ持ち、ルイス酸/塩基性という相反する性質を同時に示しうる。N-ヘテロ環状カルベンの登場以降、カルベンのルイス塩基性に注目が集まる。一方、ルイス酸性カルベンの研究は少ない。カルベン炭素上に2つのホウ素置換基を持つジボリルカルベン(DBC)はルイス酸性を示すことが計算化学により予測されたが<sup>1)</sup>、実験的には不安定中間体としての発生と捕捉反応が報告されるのみで詳細な性質は明らかにされていない<sup>2)</sup>。本研究では安定な DBC 等価体として、CB<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 環とホウ素上に嵩高い置換基を有する K/Cl ジボリルカルベノイド **1** を合成した。**1** の構造は単結晶 X 線構造解析により決定した。**1** とトリアルキルホスフィンとの反応によりホスフィン付加体 **3** が生成し、DBC 中間体 **2** の発生が示唆された。さらに、実験的・理論的に DBC のルイス酸性を評価し、三塩化アルミニウムや五フッ化アンチモンと同程度の強いルイス酸性を示すことを明らかにした。



1) (a) M. Z. Kassaei *et al.* *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, 26, 908–916; (b) A. Akbari *et al.* *RSC Adv.* **2015**, 5, 43319–43327. 2) (a) P. H. M. Budzelaar *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 825–826; (b) M. Menzel *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1340–1343. (c) R. Wehermann *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 826–827; (d) H. Meyer *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 546–548; (e) H. Meyer *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 798–799.