

2024 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書【公開版】

研究担当者	楠本 周平
研究機関名	東京都立大学
所属部署名	大学院理学研究科化学専攻
役職名	教授
研究課題名	$\pi$ 結合性軌道設計による新規原子軌道混成状態の実現
研究実施期間	2024 年 4 月 1 日～2025 年 3 月 31 日

### 研究成果の概要

ホウ素 2 置換カルベン(ジボリルカルベン)等価体であるジボリルカルベノイドとカルコゲン単体との反応を調査した。硫黄、セレンとの反応において硫黄原子およびセレン原子に 2 分子のジボリルカルベンが配位したサルファンおよびセラン分子の合成と構造決定に成功した。さらに、 $\lambda 4$  セランの加熱によりセレン原子の放出を伴ってジボリルカルベン 2 量体であるテトラボリルエチレンが生成し、結晶構造及び電子状態の解析をおこなった。得られたテトラボリルエチレン分子はホウ素が 4 つ全て中央のエチレンユニットと共役した初の分子であり、ホウ素の空の p 軌道の影響で低い LUMO を有することが分かった。消光実験により励起分子からの速いエネルギー移動による一重項から三重項への遷移が確認された。

続いてジボリルカルベンとホウ素アニオンの付加体である、トリボリルメチルアニオンの合成をおこなった。ジボリルカルベノイドとハロゲン化ボランとの反応で得られるトリボリルハロメタンの還元により、目的とするトリボリルメチルアニオンの合成に成功した。ホウ素 3 つの空の p 軌道によるメチルアニオンの安定化により、塩基性の低い炭素アニオンであることを明らかとした。