

## 安定環状ポリレンの開発と応用

代表研究者 中野 遼  
名古屋大学 大学院工学研究科 有機・高分子化学専攻 助教

### 研究要旨

塩基一配位環状ポリレンはヘテロ環状カルベンと等電子構造を有し、ヘテロ環状カルベンを超える高い $\delta$  供与性が理論計算から予測される事から配位子としての応用が期待されてきた。しかしその単離は未だ達成されておらず、一般性の高い塩基一配位環状ポリレン-遷移金属錯体の合成手法も存在しない。一般にカルベンや塩基一配位ポリレンのような6電子化合物の単離には一重項状態の実現が鍵である。そこで、本研究では一重項-三重項エネルギー差を考慮した合理的な分子設計を基に安定環状ポリレンの合成に取り組んだ。

まず、理論計算を用いて最適な置換基パターンの検討を行った。その結果既存の $\beta$ -ジケチミナートにヘテロ原子 $\pi$ ドナーを導入することで、一重項-三重項エネルギー差が最大20kcal/mol程度と単離に十分な値になることが示された。

続いて理論計算を基に、その合成の容易さから bis(oxazolinyl)methanide 配位子を選択し合成検討を行なった。現在までに環状塩基一配位ポリレンの合成には至っていないものの、その合成等価体として機能しうる塩基一配位環状ポリレン-アレーン付加体の合成と単離に成功した。また、bis(oxazolinyl)methanide 配位子の優れた $\pi$  供与性を利用することで、ヘテロケトン類縁体として興味を持たれてきた反応性化学種、塩基配位オキソボランの単離・構造決定に成功した。この塩基配位オキソボランは可逆的な水の付加・脱離が可能であるなど、オキソボランを含むヘテロケトン類縁体としては特異な安定性を有し、bis(oxazolinyl)methanide 配位子の優れた $\pi$  供与性を明確に示している。今後は更なる条件検討による安定環状ポリレンの合成とともに、bis(oxazolinyl)methanide 配位子を応用した他のヘテロ原子反応性化学種の単離も期待される。