

| | | | |
|------|------------------|----|-----|
| 所属 | 理工学部 | 身分 | 准教授 |
| 氏名 | 山下 誠 | | |
| NAME | YAMASHITA Makoto | | |

1. 研究課題

(和文) 新規含ホウ素反応剤を用いた金属フリー三重結合切断反応の詳細解明と応用

(英文) Clarification of details about metal-free triple-bond cleavage reaction by using a novel boron-containing reagent and its application

2. 研究期間

1 年間

3. 研究の概要 (背景・目的・研究計画・内容および成果 和文 600 字程度、英文 50word 程度)

(和文)

本研究では、最近申請者らが合成を行った新規非対称ジボラン(4)化合物(1)を用いて、遷移金属を使用しない三重結合切断反応に関する理解を深め、その発展を目指す。具体的には次の3項目を具体的な研究目的として挙げる。

(1)非対称ジボランと一酸化炭素・イソニトリルの反応の解析

(2)非対称ジボランのライブラリ構築と各種三重結合切断反応活性の比較

(3)非対称ジボランを用いた窒素分子切断反応への挑戦

項目(1)については¹³Cラベルした基質を用いて反応を行うことで、生成物の構造の完全な同定を行った。また、DFT計算を用いて全ての中間体および反応経路を求め、三重結合切断反応の全容を明らかにすることに成功した。さらに、非対称ジボランが異常な電子受容性を発揮することを発見し、電気化学測定による還元電位の決定、ラジカル中間体のESRスペクトルによる完全な同定、DFT計算によるLUMO軌道準位の二面角依存性の解明、を行った。これらについては国際誌に2報の論文を発表すると共に、うち一報については大学のプレスリリースも行った。項目(2)については、非対称ジボランとアルキンとの反応においてジボリルアルケンが得られることを解明した。論文発表はまだだが、数回の学会発表を行った。項目(3)については非対称ジボランと遷移金属窒素錯体の反応が進行しないことを確認した。

(英文)

In this project, the author will conduct the research on the elucidation of the properties of unsymmetrical diborane(4) compounds, especially for the reactivity toward triple bonds. The author could identify the product in the reaction of diborane(4) with CO and isonitrile by ¹³C labeling experiment. Also, DFT calculation helped the understanding the whole reaction mechanism for the triple bond cleavage reaction. Reactivity of diborane(4) with alkyne to give diborylalkenes was also discovered.

4. おもな発表論文等 (予定を含む)

| |
|---|
| <p>【学術論文】(著者名、論文題目、誌名、査読の有無、巻号、頁、発行年月)</p> |
| <p>Facile Scission of Isonitrile Carbon-Nitrogen Triple Bond Using A Diborane(4) Reagent Asakawa, H.; Lee, K. H.; Lin, Z.; Yamashita, M. <i>Nature Commun.</i> 2014, 5, 4245. 査読あり 2015年1月19日公開</p> |
| <p>Lowering Reduction Potential of Boron Compound by Substituent Effect of Boryl Group: One-Electron Reduction of Unsymmetrical Diborane(4) Asakawa, H. Lee, K. H.; Furukawa, K.; Lin, Z.; Yamashita, M. <i>Chem. Eur. J.</i> 2015, EarlyView. doi: 10.1002/chem.201406609 査読あり 2014年6月27日公開</p> |
| <p>【学会発表】(発表者名、発表題目、学会名、開催地、開催年月)</p> |
| <p>非対称 diborane(4)を用いたアルキンの直接ジボリル化反応における位置選択性制御 小島千絵美・山下 誠 日本化学会秋季事業第4回 CSJ 化学フェスタ 2014 タワーホール船堀 東京 2014年10月14日 P1-032 ポスター賞受賞</p> |
| <p>非対称ジボランを用いたアルキンのジボリル化反応 小島千絵美、山下誠 第25回基礎有機化学討論会 東北大学川内北キャンパス 宮城県仙台市 2014年9月8日 2P131</p> |
| <p>非対称ジボラン(4)の1電子還元によるアニオンラジカルの合成と性質 浅川 博祈、山下誠、Lee Ka Ho、Lin Ahenyang、古川貢 第25回基礎有機化学討論会 東北大学川内北キャンパス 宮城県仙台市 2014年9月7日 1P162</p> |
| <p>Diboration of Alkynes in the Absence of Transition Metals. Chiemi KOJIMA, M. Yamashita. in the International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON XV), Prague, Czech Republic 2014.8.25. FP10</p> |
| <p>Synthesis and Reactivity of Unsymmetrical Diborane(4) Compound. Hiroki Asakawa, Ka Ho Lee, Zhenyang Lin, Ko Furukawa, Makoto Yamashita. in the International Meeting on Boron Chemistry (IMEBORON XV), Prague, Czech Republic 2014.8.27. O43</p> |
| <p>Reactivity of Unsymmetrical Diborane(4) Compound. Hiroki Asakawa, Ka Ho Lee, Zhenyang Lin, Ko Furukawa, Makoto Yamashita. in the XXVI International Conference on Organometallic Chemistry, Royton Sapporo, Japan 2014.7.17. 3P007 ポスター賞受賞</p> |
| <p>【図 書】(著者名、出版社名、書名、刊行年)</p> |
| <p>特になし</p> |
| <p>【その他】(知的財産権、ニュースリリース等)</p> |
| <p>中央大学プレスリリース(2014.6.27) http://www.chuo-u.ac.jp/academics/faculties/science/departments/chemistry/news/2014/06/20605/</p> |