

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01915

研究課題名(和文) 低酸化数13族元素化合物の空軌道と充填軌道の同時活用；新奇反応と新奇光電子物性

研究課題名(英文) Simultaneous utilization of vacant and filled orbitals of group 13 element compounds in low oxidation state: novel reaction and photoelectronic property

研究代表者

山下 誠 (Makoto, YAMASHITA)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：10376486

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では「高電子受容性の13族元素間単結合分子の電子状態制御と新反応」として(1)テトラ(1-ナフチル)ジボランを合成、これの溶液中での発光が既報のテトラ(o-トリル)ジボランに比べて大幅に短波長シフトした発光を示すこと、(2)独自に開発したAlアニオン反応剤を用いて非対称型ジアルマンおよびトリアルマンを合成、これらが還元されやすいことを見いだすと共にXPSにより内殻電子の束縛エネルギーを測定した。また、「ジアミノAlアニオンの反応性解明」としてVおよびSmに対してAl原子を導入し、従来に存在しないIV-Al結合およびSm-Al結合を持つ分子を合成、その特異な反応性を解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により得られた13族元素間単結合分子が示す高い反応性は、原子軌道である空軌道の重なりによりLUMOがその大きさをコンパクトに保ったままエネルギー準位が低下した結果であることを見いだしている。これは高反応性分子を設計するための新たな指針になると考えられる。また、Al-Sc, Al-V, Al-Sm分子は未踏の金属間結合を含んでおり、その電子状態に対する理解は合金の無機化学における理解に対しても一般化することが可能となる。このように、本研究はの成果は基礎化学的に重要であり、分子化学の根幹に対して大きく寄与すると言える。

研究成果の概要(英文)：In this study, we focused on “Control of Electronic States of Group 13 Single-Bonded Molecules with High Electron Acceptance and New Reactions”. As a result, we found (1) tetra(1-naphthyl)diborane could be synthesized and its emission in solution showed a maximum at much shorter wavelength than those of the previously reported tetra(o-tolyl)diborane, and (2) unsymmetrical dialumanes and trialumanes could be synthesized by using an originally developed Al anion reagent and it was found that they are easily reduced. In addition, we also focused on “Elucidation of the Reactivity of Diamino-Al Anions”. We demonstrated that Al atoms could be introduced to V and Sm center to form unprecedented V-Al and Sm-Al bonds which have never been reported. Their unique reactivity toward small molecules were also shown in this study.

研究分野：有機金属化学・有機典型元素化学

キーワード：ホウ素 アルミニウム 求核性 アニオン 金属間結合

1. 研究開始当初の背景

2021 年度当初での有機典型元素化学・構造有機化学におけるオープンクエストとして以下の項目が挙げられる。

(i) 遷移金属を典型元素で置き換えられるか？

遷移金属化合物は通常、反応基質に対して充填 d 軌道と空の d 軌道を同時に作用させることで多様な反応を起こす。例えば、 H_2 が遷移金属に対して酸化的付加する際は、 H_2 分子の充填 σ 軌道が金属上の空軌道に配位すると同時に金属上の充填 d 軌道から水素分子の σ^* 軌道へ電子が供与される遷移状態を経由して H-H 結合が切断されて金属ジヒドリド錯体を与える。これに対し、典型元素化合物は反応に s,p 軌道が使われるため、HOMO-LUMO gap が大きく、充填軌道と空軌道を同時に基質へ作用させることが難しい。しかし低酸化状態にある $Ge=Ge$ 三重結合化学種に対する H_2 の付加の最初の報告(*JACS* **2005**, 12232.)以降、いくつかの典型元素化合物が H_2 の切断を起こすことが明らかとなっており、その際は典型元素の空軌道と充填軌道がエネルギー的にも位置的にも近接することで、遷移金属様の反応を示すことが指摘されているが(*Nature* **2010**, 171.)、未だこのような形式の反応は少ないままである。申請者らはこれまでにボリルアニオンやジボランを用いると H_2 分子が切断可能なことを報告しており(*ACIE* **2016**, 11426; *JACS* **2017**, 2593.)、その際は空軌道と充填軌道が同時に基質と相互作用することを明らかとしている。また申請者らは最近、Al-Al 単結合を有するジアルマンを還元すると、空軌道と充填軌道を持つジアルキル Al アニオンが生成、これが求核性を示すと共に C-H 結合を切断することを発見している(*Nat. Chem.* **2020**, 36; *ACIE*, **2000**, 10.1002/anie.202009138.)。

(ii) 1 電子 σ 結合と 1 電子 π 結合は共存可能か？

通常有機分子は 2 中心 2 電子の σ および π 結合により構成されるが、1 電子や 3 電子を用いる結合も形成可能なことが Pauling により指摘されている(*JACS* **1931**, 3225.)。量子力学研究では古くから H_2^+ が 1 電子 σ 結合を持つことが示されてきたが(*Sci. Nat.* **1927**, 16.)、最近になってやっと銅錯体で 1 電子 σ 結合の構造解析がなされた(*JACS* **2013**, 3792.)。またシクロアルカンの 1 電子酸化体における 1 電子 σ 結合の重要性が理論化学的に指摘されている(*PCCP* **2019**, 24984.)。さらにボラフルオレンを二つ有する化合物のラジカルアニオンにおいてホウ素原子間に 1 電子 π 結合があると報告された(*ACIE* **2014**, 4832.)。一方、13 族元素は 1 電子 σ 結合も形成することが知られており、B-B 単結合化合物のラジカルアニオン[*CC* **1996**, 2235; *CEJ* **1997**, 368; *CEJ* **2015**, 4267 (申請者ら)。Al, Ga も 5 報の例あり]および B=B 二重結合化合物のラジカルカチオン(*ACIE* **2014**, 5689; *ACIE* **2015**, 359.)が報告されている。しかし、いずれの 1 電子結合もラジカルとしての反応性を有するため、1 電子 σ および π 結合を同時に有する化合物は存在しない。これに対し、申請者らは最近合成した炭素置換基のみを有するジボラン(*JACS* **2017**, 2593.)が紫外光照射下で発光することを予備的に見だしている。HOMO である B-B 単結合から LUMO である空軌道への励起により 1 電子 σ および π 結合を同時に有する状態が生成していると考えられるが、詳細は不明である。

(ii) 炭素置換 13 族アニオンは 3 重項状態を取り得るか？

カルベンは有機化学において高反応性中間体として知られ、その基底状態は 3 重項でピラジカル性を持つ(総説: *Chem. Rev.* **2009**, 3275.)。カルベンに N 原子を置換すると非共有電子対が炭素原子の空軌道へ電子供与することで 1 重項状態が相対的に安定化するが、これに環構造を持たせた化合物は NHC として知られ、有機触媒や配位子に広く利用される(総説: *Nature* **2014**, 485.)。ここでカルベンの炭素原子を 13 族元素に置き換えて等電子体を形成すると 6 電子系アニオン性化合物となる(B: *Science* **2006**, 113; Al: *ACIE* **2019**, 1489; Ga: *JACS* **1999**, 9758. In: *ACIE* **2018**, 5885.)。いずれも窒素原子の電子供与による安定化を受けた 1 重項状態として合成されており、これまでに 3 重項状態の 13 族元素アニオンの報告例は存在しない。これに対し申請者らは最近、炭素置換基のみを有する Al アニオンの合成を報告したが(*Nat. Chem.* **2020**, 36.)、この化合物は 1 重項状態だった。ただしその吸収スペクトルにおいて Al 原子上の非共有電子対から空軌道への遷移が観測されていることから、分離イオン対の形成や置換基効果により 3 重項状態を取る可能性がある。また、この Al アニオン以外に置換基にヘテロ原子を持たない 13 族元素アニオンは存在しないため、他の炭素置換 13 族元素アニオンを合成できれば、それが 3 重項状態を取る可能性もある。

2. 研究の目的

上記の研究背景を鑑みて、本研究では、軌道エネルギーの近接した空軌道と充填軌道を有する 13 族元素分子を設計・合成し、これらの特性を解明すると共に、複数の軌道の同時制御を活用する新反応の開拓と特異な電子状態の創出を目的として、以下の 2 項目を検討することとした。

(a) **高電子受容性の 13 族元素間単結合分子の電子状態制御と新反応**：13 族元素間単結合分子を系統的に合成し、その光電子特性および反応性を解明する。この際、1 電子 σ および π 結合を同時に有する状態が存在すると考え、これを直接観測することや単離することも目指す。

(b) **13 族元素アニオンの特性解明と 3 重項状態の直接観測**：多様な炭素置換 13 族元素アニオンを合成し、これらの分子の反応性などの検討を行うと共に、3 重項 13 族元素アニオンの存在可

能性を明らかにする。

3. 研究の方法

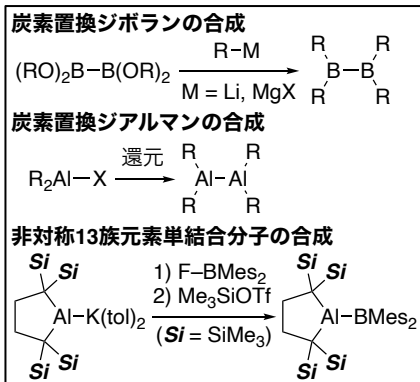
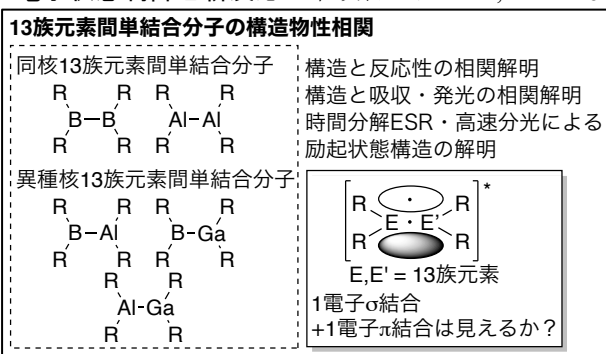
研究目的に従い、以下の研究計画を立てた。

(a) 高電子受容性の 13 族元素間単結合分子の電子状態制御と新反応：本項目では B-B, Al-Al など

の結合を有する同核 13 族元素間単結合分子および B-Al などの結合を有する異種核 13 族元素間単結合分子を新規に合成し、その置換基や分子構造と反応性や吸収発光特性との相関解明を行う(右図)。

合成：最近申請者らが開発した合成法(脱離基を有するジボランの有機金属化合物による置換・ハロアルマンの還元による二量化)に基づき、様々な炭素置換基を有する対称型の 13 族元素間単結合分子を合成する(右図)。また、求核的な 13 族元素アニオンと 13 族元素求電子剤との反応により、非対称型の 13 族元素単結合分子を合成する。既に予備的に Al アニオンを用いて Mes 基を二つ有するホウ素原子を導入した Al-B 単結合化合物の合成に成功している。

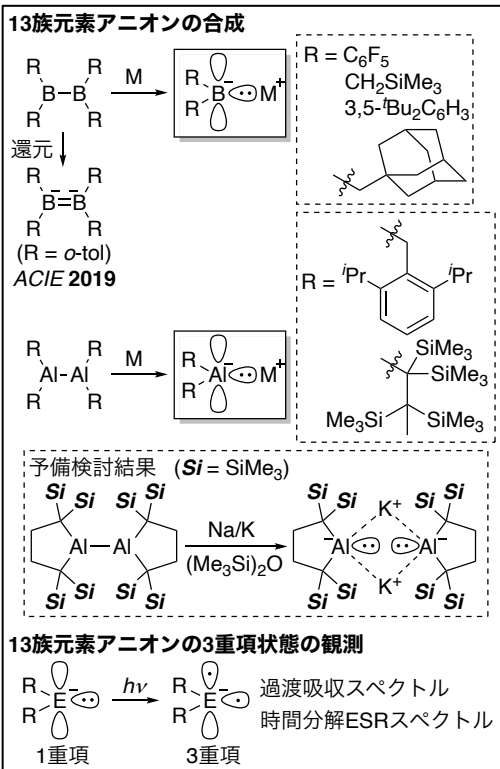
解析：得られる 13 族元素間単結合分子と H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂ などの小分子との反応を行い、生成物の分析を通してその反応性を明らかにする。13 族元素間単結合の回転により、二つの空軌道の重なり具合が変わることで LUMO 準位が変動すると予測されるので、これを計算化学により明らかにする。また、時間分解分光法を用いて励起状態構造を解明することで、1 電子σ およびπ 結合を同時に有する状態の直接観測を目指す。



(b) 13 族元素アニオンの特性解明と 3 重項状態の直接観測：本項目では最近申請者らが報告した炭素置換 Al アニオンの構造改変や元素置換により、類似の電子状態を持つ炭素置換 13 族元素アニオンを合成、これらの性質を系統的に解明すると共に 3 重項状態の観測も目指す。

合成：炭素置換 13 族元素間単結合化合物を還元することで炭素置換 B および Al アニオンの合成を行う。申請者らは *o*-tol 基を持つジボランを還元すると B=B 二重結合を持つジアニオンが生成、ボリルアニオンには解離しないこと(ACIE 2019, 11806.)を報告しているため、かさ高い置換基を持つジボランを用いて解離が有利になる状況を作る。同様にジアルマン類の還元反応により対応する Al アニオンを得る。これら 13 族元素アニオンの特性は B または Al 上の置換基に加えて、対カチオンおよびその溶媒和分子により決まると考えられるため、各種還元条件を検討することでこれらの違いを明確にする。なお、申請者らが最近報告した Al アニオンの発生条件において溶媒を (Me₃Si)₂O に変えると、溶媒和の無い Al アニオンが 2 量体構造で得られることを予備的に確認している。

解析：得られる 13 族元素アニオン群の各種求電子剤との反応を検討し、求核剤としての性質を明らかにする。また、電気化学測定および吸収発光スペクトル等と計算化学を併用することでこれらのアニオンの HOMO-LUMO gap および空軌道と非共有電子対に関する情報を整理する。さらに過渡吸収スペクトルや時間分解 ESR スペクトルを測定することで、3 重項 B および Al アニオンの検出を試みる。置換基の組み合わせによっては、基底状態が 3 重項になる場合もあると考えられるが、その場合は X 線結晶構造解析と固体状態での吸収・磁化率測定を併用しながら基底 3 重項の特性を明らかにしていく。

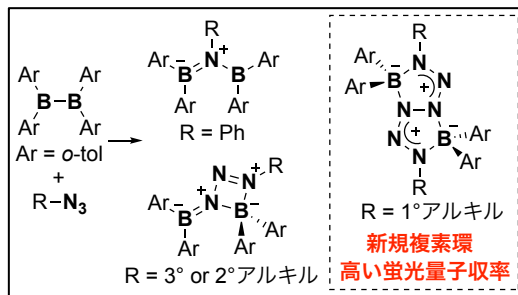


4. 研究成果

(a) 高電子受容性の 13 族元素間単結合分子の電子状態制御と新反応

既に報告していたテトラ(*o*-トリル)ジボランが有機アジドと反応すること、アジドの置換基の種類により異なる分子(B₂N 分子、B₂N₃ 分子)が得られること、特に 2 当量の第一級アルキルアジド

ドとの反応では二つの5員環が縮環した新規複素環骨格を持つ B_2N_6 分子が得られること、これが異常に高い蛍光量子収率(>96%)を示すこと、を明らかとした(右図, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302027.). この蛍光は溶媒効果を示さず、HOMO および LUMO が B_2N_6 骨格上に分布しているために電子励起前後で分子の極性はあまり変わらないことを DFT 計算により確認した。また、各種対照実験および DFT 計算による反応機構解析を行うことで、 B_2N_6 分子の生成過程には B_2N_3 分子が中間体として含まれることも解明した。

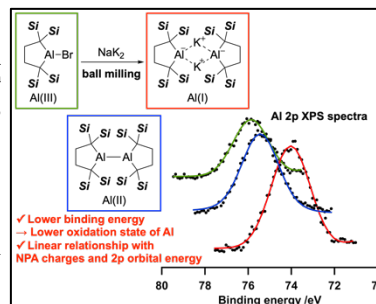


一方、新しい炭素置換ジボランとしてテトラ(1-ナフチル)ジボランを合成、これの吸収・発光特性を明らかとしている(論文投稿準備中)。この分子の発光は先に合成を報告しているテトラ(o-トリル)ジボランのものよりも短波長シフトしており、その原因はかさ高い1-ナフチル基の回転が阻害されることで励起状態において構造緩和が起こらないことにあると推定している。

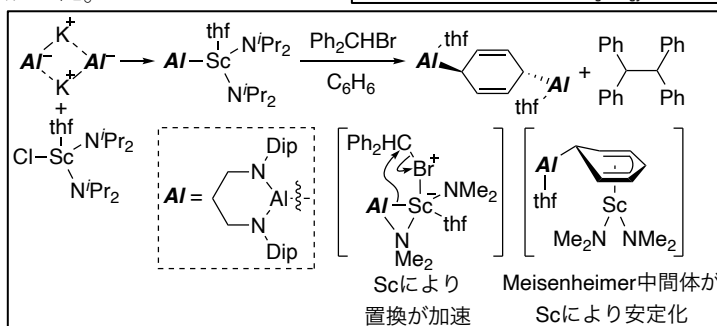
最近報告したジアミノアルミニウムアニオン反応剤に対して、ハロゲン化アルミニウム誘導体を反応させることで Al-Al 結合を形成させ、二つの Al 原子上に異なる置換基を持つ非対称型ジアルマンおよび三つの Al 原子が多中心多電子結合を形成せずに連結したトリアルマンを合成することができた(論文投稿準備中)。前者はアルケンと容易に反応してジアルミニウム化反応が進行すること、後者は金属リチウムとの反応によりアルミニウムリチウムを与えることも明らかとなった。また、これらの化学種の Al 2p 電子の束縛エネルギーを XPS により見積もったところ、Al(I)および Al(III)化学種間の値を示すこともわかった。

(b) 13 族元素アニオンの特性解明と 3 重項状態の直接観測

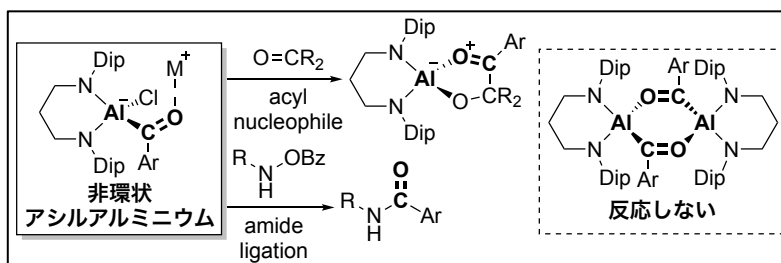
我々の研究室で報告したジアルキルアルミニウムアニオンおよびジアミノアルミニウムアニオンについて、XPS により Al 2p 電子の束縛エネルギーを測定した(右図, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202303073.). 参照化合物としてジアルキルまたはジアミノジアルマンおよびハロアルマンの XPS 測定も同様に行ったところ、Al 2p 電子の束縛エネルギーはアルミニウムアニオン < ジアルマン < ハロアルマンの順に増大していき、中でもアルミニウムアニオンの Al 2p 束縛エネルギーはアルミ箔[Al(0)]と見なすことが可能]のものに近い値を示すことがわかった。



ジアミノアルミニウムアニオンを求核種として Sc 求電子剤と反応させると、従来存在しなかった Al-Sc 結合を有する錯体を得ることもできた(右図, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22662.). この錯体はハロゲン化アルキルの存在下でベンゼンと反応して、ジアルミニウム化シクロヘキサジエンを与えることも明らかとした。各種対照実験および DFT 計算により反応機構解明を行ったところ、Al-Sc 錯体に対するベンゼンの配位が Al 原子の求核攻撃を誘起していることがわかった。すなわち、二つの金属が協働的にベンゼンを活性化するのがこの反応が進行するための鍵であると言える。

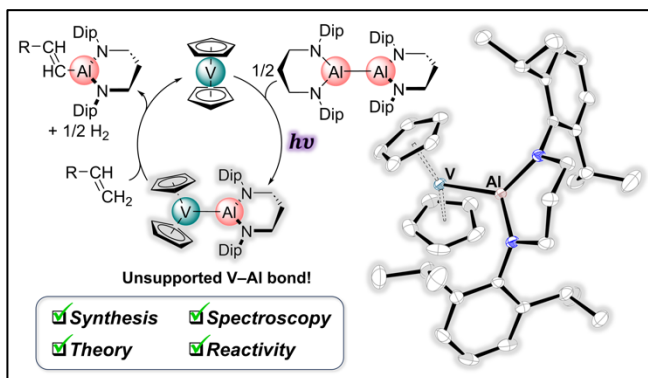


ジアミノアルミニウムアニオンは酸塩化物と反応して単核の非環状アシルアルミニウムを与えることもわかった(右図, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202306366.). この化合物はケトンやイミンと反応して、アシル求核種として作用すること、ヒドロキシアルミニウム誘導体との反応ではアミド ligation 反応を起こすこと、も明らかとした。これらの結果は、過去に一つだけ報告例のあるアシルアルミニウムの環状二量体が反応不活性であることと対照的であると言える。



ジアミノアルミニウムアニオンと Cp_2VCl との反応により、従来存在しなかった Al-V 結合を持つ錯体を合成することもできた(次頁図, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 3492.). この錯体は水素分子やアルケンと室温で容易に反応、前者の反応では水素が Al および V を架橋したジヒドリド錯体を与え、後者の反応ではアルケニルアルミニウムを与えることがわかった。さらに後者の反応に

において副生する Cp_2V をジアルマンと共存させて光照射を行うと、 Al-V 錯体が生成することも別途確認した。これらの素反応を組み合わせることで、 Cp_2V 触媒によるアルケンの C-H 切断を伴うアルミニウム化反応を達成することができた。この反応は従来に存在しなかった触媒反応機構で進行する点で珍しく、均一系触媒化学において新しい視点を与えるものであると言えよう。



5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Zatsepin Pavel, Moriyama Takumi, Chen Chaoqi, Muratsugu Satoshi, Tada Mizuki, Yamashita Makoto	4. 巻 146
2. 論文標題 Vanadium Alumanyl Complex: Synthesis, Characterization, Reactivity, and Application as a Catalyst for C ₂ H ₄ Alumanylation of Alkenes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 3492 ~ 3497
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.3c13418	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kurumada Satoshi, Yamanashi Ryotaro, Sugita Kengo, Kubota Koji, Ito Hajime, Ikemoto Satoru, Chen Chaoqi, Moriyama Takumi, Muratsugu Satoshi, Tada Mizuki, Koitaya Takanori, Ozaki Taisuke, Yamashita Makoto	4. 巻 30
2. 論文標題 Mechanochemical Synthesis of Non Solvated Dialkylaluminum Anion and XPS Characterization of Al(I) and Al(II) Species**	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202303073
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202303073	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamamoto Masahiro, Chan Wing Chun, Lin Zhenyang, Yamashita Makoto	4. 巻 29
2. 論文標題 Reactions of Tetra(o tolyl)diborane(4) with Organic Azides: Formation of Fluorescent Boron Fused Hexazenes	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 e202302027
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202302027	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Feng Genfeng, Yamashita Makoto	4. 巻 62
2. 論文標題 Alkali Chloride Adducts of Acyclic Acylaluminum: Synthesis, Structure, and Reactivity Studies	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 e202306366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202306366	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kumada Haruki, Nakano Ryo, Yamashita Makoto	4. 巻 53
2. 論文標題 Photophysical properties of 1-Aza-2-boraacenaphthene synthesized by a reduction of base-stabilized aminodibromoborane	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 upae057
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/chemle/upae057	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Feng Genfeng, Chan Ka Lok, Lin Zhenyang, Yamashita Makoto	4. 巻 146
2. 論文標題 Alumanyl-Samarium(II): Synthesis, Characterization, and Reactivity Studies	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7204 ~ 7209
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.4c01193	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Feng Genfeng, Chan Ka Lok, Lin Zhenyang, Yamashita Makoto	4. 巻 144
2. 論文標題 Al ³⁺ Sc Bonded Complexes: Synthesis, Structure, and Reaction with Benzene in the Presence of Alkyl Halide	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 22662 ~ 22668
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c09746	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wu Linlin, Kojima Chiemi, Lee Ka-Ho, Morisako Shogo, Lin Zhenyang, Yamashita Makoto	4. 巻 12
2. 論文標題 Mechanistic study on the reaction of pinB-BMes ₂ with alkynes based on experimental investigation and DFT calculations: gradual change of mechanism depending on the substituent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 9806 ~ 9815
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC02863D	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Akane, Wu Linlin, Lin Zhenyang, Yamashita Makoto	4. 巻 60
2. 論文標題 Isomerization of a cis (2 Borylalkenyl)Gold Complex via a Retro 1,2 Metalate Shift: Cleavage of a C-/C-Si Bond trans to a C-Au Bond	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 21007 ~ 21013
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202108530	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurumada Satoshi, Yamashita Makoto	4. 巻 144
2. 論文標題 A Tetraorganyl-Alumaborane with An Al-B -Bond and Two Adjacent Lewis-Acidic Centers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 4327 ~ 4332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.2c01580	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計26件 (うち招待講演 14件 / うち国際学会 10件)

1. 発表者名 Pavel Zatsepin, Makoto Yamashita
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Alumanyl Complexes of Vanadium
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本真洋・山下誠
2. 発表標題 テトラアリアルジボラン(4)と有機アジドの反応によるB ₂ N ₆ 二環式化合物の合成と蛍光特性
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 熊田春輝・中野遼・山下誠
2. 発表標題 Attempt on Mechanochemical Synthesis of Boryl Anions
3. 学会等名 学際統合物質科学研究機構(IRCCS) 成果報告会・産学ワークショップ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本真洋・山下誠
2. 発表標題 テトラアリールジボラン(4)と有機アジドの反応によるB ₂ N ₆ 二環式化合物の合成と蛍光特性
3. 学会等名 学際統合物質科学研究機構(IRCCS) 成果報告会・産学ワークショップ
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 菅野由稀・山下誠
2. 発表標題 非環状ハロアルマンの還元反応
3. 学会等名 第49回有機典型元素化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本真洋・山下誠
2. 発表標題 テトラアリールジボラン(4)と有機アジドの反応によるB ₂ N ₆ 二環式化合物の合成と蛍光特性
3. 学会等名 第53回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本真洋・山下誠
2. 発表標題 テトラアリアルジボラン(4)と有機アジドの反応によるB ₂ N ₆ 二環式化合物の合成と蛍光特性
3. 学会等名 第32回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Characteristic Reactivity of Tetraorganyl-diborane(4) and alumaborane
3. 学会等名 BORAM XVII (Boron in Americas) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Chemistry of Reactive Group 13 Element Compounds in Low Oxidation State: Diborane(4) and Al-centered anion
3. 学会等名 The 15th International Conference on Cutting-Edge Organic Chemistry in Asia (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Chemistry of Reactive Group 13 Element Compounds in Low Oxidation State: Diborane(4) and Al-centered anion
3. 学会等名 Workshop New Achievements in Molecular Main Group Element Chemistry" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Characteristic Reactivity of Group 13 Element Compounds: Diborane(4) and Al-Anion
3. 学会等名 29th International Conference on Organometallic Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Characteristic Features of Transition Metal Complexes Having Lewis Acidic Group 13 Element Ligand
3. 学会等名 8th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山下 誠
2. 発表標題 低酸化数13族元素化学種の示す特異な反応
3. 学会等名 第56回有機反応若手の会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山下 誠
2. 発表標題 結合性空軌道分子: 13族元素と金属により発現する特異な反応と物性
3. 学会等名 第49回オルガノメタリックセミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Chemistry of Reactive Group 13 Element Compounds in Low Oxidation State: Diborane(4) and Al-centered anion
3. 学会等名 The 19th Korean-Japan Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Characteristic structure and reactivity of Al-anions and their derivatives
3. 学会等名 2023 Harry Gray Award for Creative Work in Inorganic Chemistry by a Young Investigator: Symposium in Honor of Robert J. Gilliard, Jr. at ACS spring meeting 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 車田怜史・山下誠
2. 発表標題 電子的安定化のないアルマボランの反応性
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Genfeng Feng, Makoto Yamashita
2. 発表標題 Synthesis of an aluminum-scandium bonded compound from a newly-designed aluminum anion
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 車田怜史・山下誠
2. 発表標題 電子的安定化のないアルマボランの合成および性質の解明
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下誠
2. 発表標題 低酸化数13族元素分子が持つ特異な結合・構造・反応性
3. 学会等名 第32回万有仙台シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Characteristic Reactivity of Group-13 Element Compounds in Low Oxidation State
3. 学会等名 104th Canadian Chemistry Conference and Exhibition（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下誠
2. 発表標題 低酸化数13族元素分子が持つ特異な結合・構造・反応性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makoto YAMASHITA, Akane SUZUKI, Linlin WU, Zhenyang LIN
2. 発表標題 Isomerization of a cis-(2-Borylalkenyl)gold Complex via a 'Retro-1,2-Metalate Shift': Cleavage of C-C/C-Si Bond trans to C-Au Bond
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下誠・鈴木あかね・Wu Linlin・Lin Zhenyang
2. 発表標題 cis-2-ボリルアルケニル金錯体のretro-1,2-metalate shiftによる異性化
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Synthesis and property of reactive dialkylaluminum anion
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Makoto Yamashita
2. 発表標題 Synthesis and property of inter-group 13-element bonds
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京工業大学理学院化学系 山下・森本研究室ウェブサイト
<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~oec/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------