

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ジシラシクロブテンのSi-Si結合が示す新規[2+1]反応経路
Title(English)	A Novel [2 + 1] Concerted Reaction Path for Si-Si σ -bond in Disilacyclobutenes
著者(和文)	林慶浩
Author(English)	Yoshihiro Hayashi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9433号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:川内 進,高田 十志和,手塚 育志,安藤 慎治,櫻井 実,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9433号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

博士論文の要約

論文題目 : *A Novel [2 + 1] Concerted Reaction Path for Si-Si σ -bond in Disilacyclobutenes*

(ジシラシクロブテンの Si-Si 結合が示す新規[2+1]反応経路)

本学位論文は Si-Si 結合を有する環状化合物であるジシラシクロブテン類の熱的反応に着目し、その反応機構の理論的解明を行った。

ジシラシクロブテン類は図 1 に示すようにアセチレンと熱的に反応することが知られている。これまで、これらの反応機構は炭素の化学と類似したものと考えられてきた。しかし、最近になって、著者らと実験研究者との共同研究から、ジシラシクロブテン類が示す反応前後の立体化学は炭素とは大きく異なっていることを明らかにした。また、シクロブテンは開環体であるブタジエンの方が安定であるのに対し、ジシラシクロブテンでは閉環体が安定であることが理論計算により知られている。本学位論文は、これらのことからケイ素化合物では開環体を経ず、直接閉環体にアセチレンが付加する経路があるのではないかと着想し、

詳細な理論計算を行い、新規な反応機構を提案した。

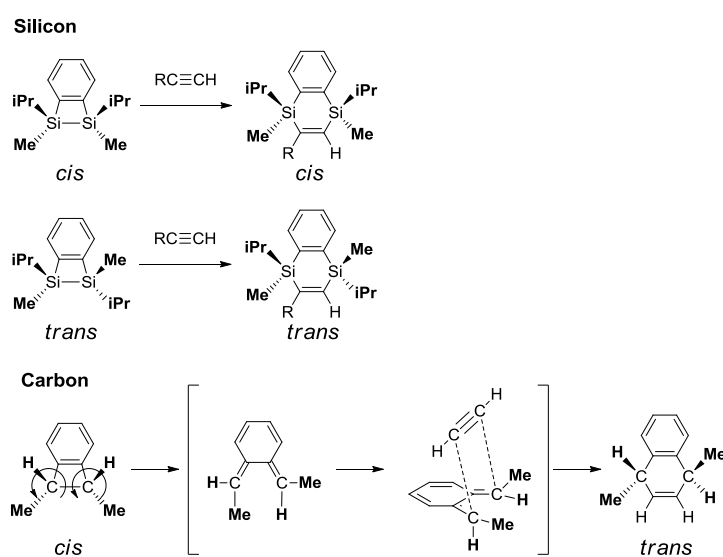


図 1 ジシラシクロブテン類とアルキンの熱的反応

2 章ではジシラシクロブテンとアセチレンとの反応について得た研究結果を述べた。反応経路探索により、閉環体であるジシラシクロブテンにアセチレンが直接

[2 + 1]付加する全く新しい反応経路を見出した (図 2)。この反応経路は開環体を経るもの比べて活性化エネルギーが十分低く、また反応前後で立体化学が保持されるものであった。この経路は、実験結果を矛盾なく説明できる初めての反応機

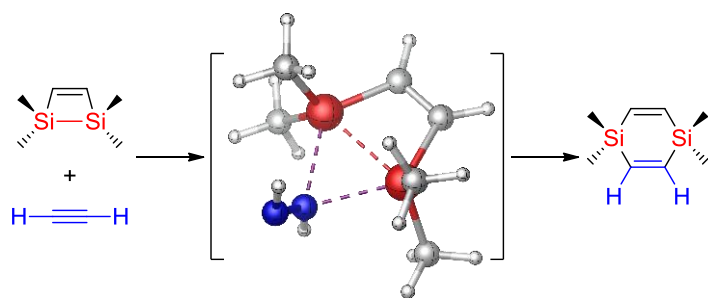


図 2 アセチレンとの直接[2 + 1]環化付加経路

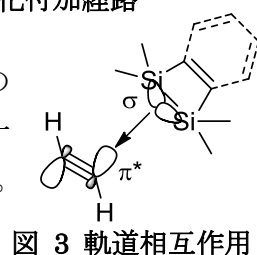


図 3 軌道相互作用

構である。また、この遷移状態は Si-Si の σ 結合軌道とアセチレンの π^* 軌道が相互作用した形で軌道相互作用という観点からも矛盾の無いものである (図 3)。本章では、さらに、この [2 + 1] 経路を実験的に検証する方法を提案した。

3 章では、ジシラシクロブテンとカルボニルやアルケンとの反応について行った研究結果を述べた。アセチレンでの [2 + 1] 軌道相互作用 (図 3)

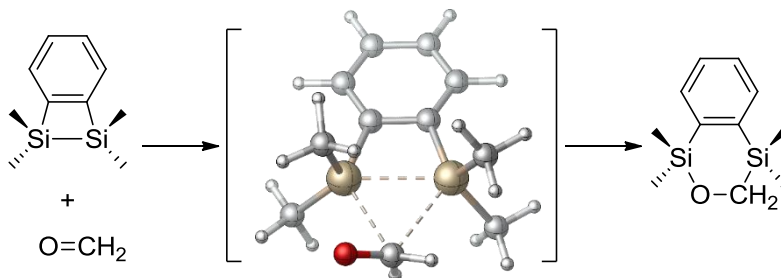
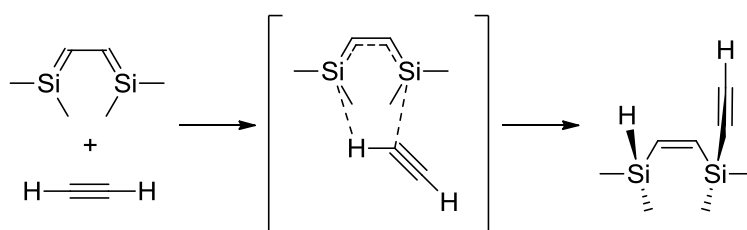


図 4 ホルムアルデヒドとの直接環化付加経路

は、三重結合に限らず、C=C 結合や C=O 結合であっても可能なはずである。そこで、カルボニルやアルケンについても直接付加する経路の探索を行った。その結果、アセチレンとは立体構造がやや異なるが直接環化付加反応の遷移状態を見出した (図 4)。アルデヒド類ではこの経路の活性化エネルギーは低く、[4 + 2] 付加生成物を与えるという実験結果と一致している。この経路ではアセチレンの場合と同様に Si-Si の σ 結合軌道とカルボニルの π^* 軌道が軌道相互作用していることが確認された。しかし、アルケンでは、この経路の活性化エネルギーは高くなり、[4 + 2] 付加生成物を与えないという実験結果と一致した。実験ではアルケンは別の反応生成物を与えているが、残念ながらまだこれらの反応を説明するには至っていない。

4 章では、ジシラシクロブテン誘導体を用いた C-H 結合の無触媒活性化を提案した。ここでは、ジシラシクロブテンの開



環体の反応性に着目し 図 5 ジシラブタジエンに対するアセチレンの C-H 付加反応。開環体であるジシラブタジエンとアセチレンとの反応では、Diels-Alder 反応が考えられるが、ここではさらにアセチレンの C-H 結合が開裂し、それぞれのケイ素原子へ付加する反応を考えた (図 5)。計算の結果、C-H 付加反応の活性化エネルギーは Diels-Alder 反応とはほぼ同等かむしろ少し低くなった。この結果は、炭素では Diels-Alder 反応の方が有利であることとは異なっている。C-H 付加の遷移状態では、両ケイ素の電荷は大きく偏っており、ケイ素原子が分極しやすいという特徴が、C-H 付加反応の活性化エネルギーが低くなった要

因と考えられる。そこで、この電荷の偏りをさらに大きくすることでアルカンの不活性な C-H の活性化を試みた。具体的には、遷移状態で電荷の偏りをより大きくする置換基を設計することと、開環体自体の安定化を設計することに焦点を当てた。検討の結果、図 6 のようなジシラシクロブテン誘導体を用いることで、エタンの C-H 活性化に必要な活性化エネルギーを約 45kcal/mol まで下げること成功した。この活性化エネルギーは熱的な反応にはまだ高いため改善の余地があるが、ケイ素化合物による不活性な C-H 結合の無触媒活性化の可能性を与えたと考える。

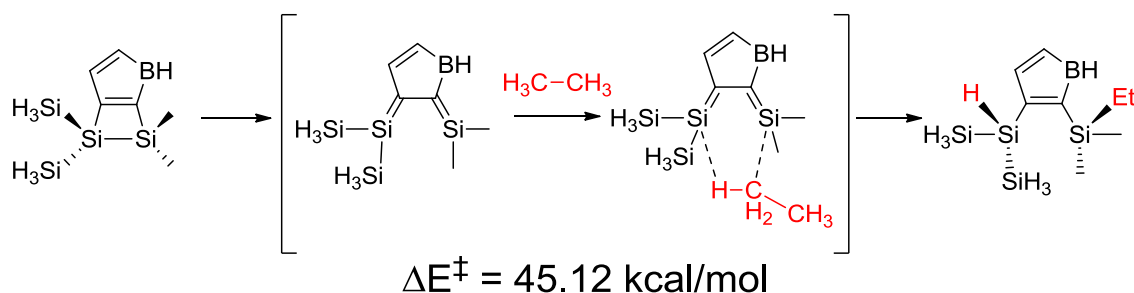


図 6 ジシラシクロブテン誘導体を用いた不活性な C-H 結合の無触媒活性化

5 章では、以上の研究結果を総括するとともに、本学位論文で見出したジシラシクロブテンの新たな反応経路を、二酸化炭素の一酸化炭素への無触媒還元反応へ生かし、その可能性について述べた。