T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　　工学　　）
学生氏名： Student's Name	林　慶浩	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	川内　進
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

本論文は「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）」と題し，英文により書かれ，以下の 5 章より構成されている。

第 1 章「General Introduction（序論）」では，有機ケイ素化合物の反応の研究動向を述べ，ひずんだ Si−Si 結合を有するジシラシクロブテン類が示す熱的反応に着目している。ジシラシクロブテン類とアルキンの反応における立体化学の研究や，開環反応の理論的研究を概説し，従来考えられていた開環中間体を経る反応機構の問題点を整理し，本研究の目的を述べている。

第 2 章「Novel [2 + 1] Concerted Reaction Path for Disilacyclobutenes with Acetylene（ジシラシクロブテンとアセチレンとの新規[2 + 1]反応経路）」では，ジシラシクロブテンとアセチレンの熱的反応の理論的研究を述べている。閉環体へ直接アセチレンが付加する反応経路を探索することで，アセチレンが Si−Si 結合へ直接付加する新規な[2 + 1]反応経路を見出している。この[2 + 1]反応経路の活性化エネルギーは開環反応より十分低く，熱的に反応が進行しうることを示唆している。さらに，従来の反応機構では説明できていなかった，反応前後での立体化学の保持を[2 + 1]反応経路により説明している。遷移状態の構造を Si−Si の σ 軌道とアセチレンの π*軌道との[2 + 1]軌道相互作用で説明している。さらに、この[2 + 1]反応経路を実験的に検証する方法として，アセチレンの代わりにトリアセチレンを反応に用いる事を提案している。

第 3 章「Novel [2 + 1] Concerted Reaction Path for Disilacyclobutenes with Carbonyls and Alkenes（ジシラシクロブテンとカルボニルやアルケンとの新規[2 + 1]反応経路）」では，ジシラシクロブテンとカルボニルおよびアルケンとの熱的反応の理論的研究を述べている。アセチレンと Si−Si 結合が示す[2 + 1]軌道相互作用は，カルボニルやアルケンの π*軌道でも可能と考えられることから，これらの反応についても閉環体の Si−Si 結合へ直接付加する反応経路を探索している。アセチレンの場合とは立体構造がやや異なるものの直接環化付加反応の遷移状態を見出している。この反応経路の軌道相互作用は[2 + 1]軌道相互作用だけでなく，カルボニルの非共有電子対軌道とジシラシクロブテンの Si−C 結合の σ*軌道との軌道相互作用も確認され，この相

互作用が遷移状態の構造や活性化エネルギーに影響を及ぼしているとしている。

第 4 章「A Theoretical Proposal toward Metal-Free Carbon-Hydrogen Bond Activation by Organosilicon Compounds（有機ケイ素化合物による C−H 結合活性化へ向けた理論的提案）」では，ジシラシクロブテン誘導体を用いて不活性なアルカンの C−H 結合を無触媒で活性化する可能性を理論的に探求している。ここでは，ジシラシクロブテンの開環体であるジシラブタジエンに着目している。ジシラブタジエンとアセチレンとの反応では，Diels-Alder 反応が主に考えられるが，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もう一つの反応を考えている。計算の結果，C−H 付加反応の活性化エネルギーは Diels-Alder 反応とはほぼ同等で，ブタジエンでは Diels-Alder 反応の方が有利であることを示している。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あるとしている。そこで，この電荷の偏りをさらに大きくすることを試みている。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と、開環体の安定化に焦点を当てている。検討の結果，エタンの C−H 活性化エネルギーを約 45kcal/mol まで下げている。この活性化エネルギーは熱的な反応としてはまだ高すぎるが，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している。

第 5 章「General Conclusion（総括）」では，本論文を総括し、将来の展望として、ひずんだ Si−Si 結合を反応場として用いた，二酸化炭素から一酸化炭素への無触媒還元反応の可能性について述べている。

これを要するに本論文は，ひずんだ Si−Si 結合を有するジシラシクロブテン類とアセチレンやカルボニル化合物との反応について，理論計算を用いて新規な[2 + 1]反応経路を提案し，実験事実を矛盾なく説明している。さらに，この[2 + 1]反応経路の検証法や，C−H 結合活性化へ向けた反応設計など，理論計算を用いた化学反応の予測に踏み込んだ展開を行っており，工学上ならびに工業上貢献する所が大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　　工学　　）
学生氏名： Student's Name	林　慶浩	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	川内　進
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

This thesis is entitled "A Novel [2 + 1] Concerted Reaction Path for Si−Si σ−bond in Disilacyclobutenes", and consists of five chapters.

Chapter 1 (General Introduction) describes background for thermal reactions of disilacyclobutenes. For the thermal reaction of disilacyclobutenes with alkynes, conventional mechanism is incompatible with the retention of stereochemistry during the reaction observed experimentally.

Chapter 2 (Novel [2 + 1] Concerted Reaction Path for Disilacyclobutenes with Acetylene) describes theoretical investigation of thermal reaction for disilacyclobutenes with acetylene. By extensive investigation of the reaction pathways for disilacyclobutenes, this chapter proposed a novel [2 + 1] cycloaddition pathway that involves the direct addition of acetylene to the Si–Si σ–bond of disilacyclobutenes without ring opening. The [2 + 1] cycloaddition pathway is the only mechanism that can explain retention of stereochemistry. In addition, an experiment to verify the [2 + 1] cycloaddition mechanism is proposed, in which the use of triacetylene as a terminal alkyne will allow the key intermediate in the pathway to be trapped.

Chapter 3 (Novel [2 + 1] Concerted Reaction Path for Disilacyclobutenes with Carbonyls and Alkenes) describes theoretical investigation of thermal reaction for disilacyclobutenes with carbonyls and alkenes. As a result, a [2 + 1] cycloaddition pathway with a conformational different transition state from the case of acetylene was found. The [2 + 1] cycloaddition pathway can explain thermal reaction of disilacyclobutenes with aldehydes successfully.

Chapter 4 (A Theoretical Proposal toward Metal-Free Carbon-Hydrogen Bond Activation by Organosilicon Compounds) tries to design disilacyclobutene derivatives toward metal-free carbon-hydrogen bond activation on a theoretical basis.

Chapter 5 (General Conclusion) summarizes this thesis, and describes possibility of metal-free reduction of CO_2 to CO by organosilicon compounds containing a strained Si−Si bond.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).