

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	カチオン性ロジウム錯体触媒を用いたシリルビニリデン錯体生成を鍵とする環化異性化反応の開発
Title(English)	
著者(和文)	難波知也
Author(English)	Tomoya Namba
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10774号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田中 健,三上 幸一,田中 浩士,伊藤 繁和,桑田 繁樹
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10774号, Conferred date:2018/3/26, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	応用化学	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	難波 知也		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	田中 健	
			指導教員（副）： Academic Supervisor (sub)		

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、「カチオン性ロジウム錯体触媒を用いたシリルビニリデン錯体生成を鍵とする環化異性化反応の開発」と題し、ケイ素架橋ジエンにカチオン性ロジウム錯体触媒を反応させることで生成する、シリルビニリデン錯体を鍵とする新規カスケード反応の開発、理論計算による反応機構の解明、得られた化合物の光学特性および構造物性相関について述べられており、序論と五章構成の本論から構成されている。

序論では、シリルビニリデン錯体は特異な含ケイ素骨格の構築が可能な有用な中間体であるが、反応条件の厳しさから触媒反応への展開が遅れていることを述べた。また、含ケイ素 π 共役骨格がケイ素に由来した特異な電子的/光学的特性を示すため、有機機能性材料の有力な候補となり得ることを述べた。

本論第一章「シリルビニリデン錯体生成を鍵とする 1,3-炭素転位反応によるアルキニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の合成」では、非対称なケイ素架橋ジエンを基質に用いると、ケイ素転位によりシリルビニリデン錯体が生成し、連続的にケイ素上アルキニル基の 1,3-炭素転位が進行する新規カスケード反応が進行することを見出した。新規カスケード反応は幅広い基質で進行し良好な収率で目的生成物が得られた。アルキン末端にシリル基を有するものでは種々変換が可能であり、ベンゾフラン骨格の導入により得られたベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロールは、溶液/固体状態ともに強い蛍光を示す新規蛍光骨格であることを見出した。

本論第二章「シリルビニリデン錯体生成を鍵とする 1,3-炭素転位、 π 結合活性化によるオキシ環化を経由したベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の合成」では、2 つのアルキニルフェノール部位を有する対称なケイ素架橋ジエンを反応基質に用いると、ケイ素転位によりシリルビニリデン錯体が生成し、連続的にケイ素上のアルキニルフェノール部位が 1,3-炭素転位し、さらにオキシ環化が進行するカスケード反応が進行することを見出した。合成容易な基質から第一章で見出した新規蛍光骨格を一举に構築可能である。また、様々な置換基を有する基質で反応が進行し、良好な収率で目的生成物が得られた。

第三章「不斉非対称反応によるキラルなベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の合成」では、ケイ素上に互いに異なるアルキル基を導入した Cs 対称な基質を用いて不斉非対称反応を検討した。その結果、シリルビニリデン錯体生成時にエナンチオ選択性が発現し、第二章と同様のカスケード反応が進行することで、キラルケイ素中心を有するベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロールが生成することを見出した。様々な置換基を有する基質で反応が進行し、いずれも高収率/中程度のエナンチオ選択性で目的生成物が得られた。

第四章「理論計算による反応機構の考察」では、本反応の機構を理論計算により考察した。従来 1,2-ケイ素転位が提唱されていたシリルビニリデン錯体の生成機構は、フェノール骨格の脱芳香族化を経由した 1,5-ケイ素転位が進行することが明らかとなり、フェノール骨格が転位を促進することが明らかとなった。また、1,3-炭素転位反応によりビニルロジウムではなく π アレニルロジウムが中間体として生成することが明らかとなり、続くプロトン化により生成する 4 種の中間体うち、エネルギー的に最も有利なものから主生成物が生成し、エネルギー的に不利なものから副生成物が生成することが明らかとなった。これは実験結果とよく一致するものである。

第五章「アルキニル/ベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性」では、第一章から第三章において合成した化合物の光学特性を明らかにした。いずれにおいても吸収/蛍光波長、蛍光量子収率ともに置換基の電子的特性に依存して大きく変化した。特にベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロールは溶液状態においていずれも高い蛍光量子収率を示し、置換基の違いにより固体状態でも高い蛍光量子収率を示した。単結晶 X 線構造解析および DFT 計算の結果から、置換基の種類により分子間相互作用が変化することで蛍光特性が変化することを明らかにした。また、ケイ素上に不斉中心を有する化合物では、ケイ素不斉中心に由来するキロプティカル特性が発現することを明らかにした。

以上のように本論文では、ケイ素転位によるシリルビニリデン錯体生成を鍵とする新規環化異性化反応を開発するとともに、得られた含ケイ素 π 共役骨格が優れた新規蛍光骨格となることを明らかにした。

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).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	応用化学	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	難波 知也		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	田中 健	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis that is composed of introduction and five chapters described the development of the cationic rhodium complex-catalyzed cycloisomerization via silyl vinylidenes, mechanism of the reaction, and photophysical properties of the obtained compounds.

In chapter 1, I found that a cationic rhodium(I)/BIPHEP complex is capable of catalyzing the cascade cycloisomerization reactions, including carbon and silicon migration, of 2-(alkynylsilylethynyl)phenols to give alkynylmethylidene-benzoxasiloles in high yields. One of the products with the silyl group at the alkyne terminus was transformed into benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles that are highly fluorescent in both solution and solid states.

In chapter 2, I found that a cationic rhodium(I)/BINAP complex is capable of catalyzing the cascade cycloisomerization reactions, including carbon/silicon migration and oxycyclization, of symmetrical bis(2-ethnylphenol)silanes to give benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles in good yields. This synthesis requires only three steps starting from commercially available dichlorodisopropylsilane.

In chapter 3, I found that the above cascade reactions of Cs symmetrical bis(2-ethnylphenol)silanes using a chiral rhodium(I) catalyst also proceeded to give silicon stereogenic benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles in high yields with moderate enantioselectivities.

In chapter 4, theoretical calculation elucidated the mechanism of the above cascade cycloisomerization. This reaction is initiated by the formation of a rhodium vinylidene via 1,5-silicon migration followed by C-Si bond-forming cyclization from a dearomatized allenylrhodium complex. Subsequent 1,3-carbon (alkyne) migration leading to a π -allenylrhodium complex followed by oxycyclization through π -bond (alkyne) activation with the cationic rhodium(I) complex affords the benzofuranylmethylidene-benzoxasilole product.

In chapter 5, The structure-fluorescence property relationships of the thus obtained benzoxasiloles were investigated, which revealed that good fluorescence quantum yields were observed in solution state by introduction of electron-donating alkyl and phenyl groups. Especially, the *p*-methylphenoxy derivative of benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles was exhibited strong narrow-band fluorescence in film state and the red-shifted strong narrow-band fluorescence in crystalline state as a result of the formation of an offset π -stacked dimer,

As described above, in this thesis, I developed novel cycloisomerization reactions via formation of silyl vinylidene complexes and disclosed that obtained compounds possess highly fluorescent structures.

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 1 copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).