

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	難波 知也	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	田中 健		教授	伊藤 繁和	准教授
	審査員	三上 幸一		教授		
		田中 浩士		准教授		
桑田 繁樹			准教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

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、カチオン性ロジウム錯体触媒によるシリルビニリデン錯体生成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が述べられている。また、含ケイ素 $\pi$ 共役骨格は、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ている。

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、連続的にケイ素上のアルキル基の 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明らかにしている。この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を得ている。また、アルキル末端にシリル基を有するアルキルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体では様々な変換が可能であり、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物質であることが見出されている。

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、 $\pi$ 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つのアルキルフェノール部位を有する対称なケイ素架橋ジ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明らかにしている。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挙に構築可能であることを示している。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を得ている。

第三章「不斉非対称反応によるキララ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ている。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、キララ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明らかにしている。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ている。

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ている。従来、シリルビニリデン錯体の生成機構として 1,2-ケイ素転位が提唱されていたが、理論計算により本反応ではフェノール骨格の脱芳香族化を経由する 1,5-ケイ素転位により進行していることを明らかにした。また、1,3-炭素転位反応によりビニルロジウムではなく $\pi$ アレニルロジウムが中間体として生成することが見出され、続くプロトン化により生成する 4 種の中間体のうち、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経路から副生成物が生成することを明らかにした。これらの計算結果は、実験結果とよく一致するものである。

第五章「アルキル/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ている。いずれの化合物においても、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することを見出している。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、置換基によっては固体状態でも高い蛍光量子収率を示すことを見出している。また、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ている。さらに、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も明らかにしている。

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 $\pi$ 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ており、学術的に新規かつ工学的にも意義ある結果が述べられている。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。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(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