

京都大学	博士 (工学)	氏名	佐々木 郁雄
論文題目	Development of Novel Synthetic Methods of Organosilicon Compounds Utilizing Silicon-Containing Reactive Intermediates (含ケイ素反応性中間体を活用した有機ケイ素化合物の新規合成法の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本学位論文は、ケイ素に特徴的な電子効果や反応活性種に着目した新たな合成戦略に基づく、含ケイ素 σ 結合形成反応の開発と含ケイ素有機化合物の創出について論じたものであり、序章と 5 章から構成されている。第 1 章では、ケイ素の α 効果に着目し、遷移金属触媒によるケイ素上メチル基 $C(sp^3)-H$ 結合の選択的活性化に基づく分子変換について述べている。第 2 章から第 5 章では、ケイ素に特徴的な 2 価化学種であるシリレンに着目し、ボリルシランをシリレンの合成等価体を用いる合成反応について述べている。各章の概要について、以下に示す。</p> <p>第 1 章では、メチルトリアルコキシシランのケイ素上メチル基で選択的に進行する $C(sp^3)-H$ ホウ素化について述べられている。イリジウム触媒の存在下、メチルトリアルコキシシランとジボロンの反応において、アルコキシ基がエトキシ基、<i>n</i>-ブチルオキシ基、およびイソブチルオキシ基の場合には、ケイ素上メチル基とアルコキシ基末端での $C(sp^3)-H$ ホウ素化が競争したのに対し、嵩高いネオペンチルオキシ基ではケイ素上メチル基の $C(sp^3)-H$ 結合が選択的にホウ素化される、特徴的な化学選択性が明らかにされている。また、生成物をオリゴシロキサンの官能性三分岐 (T) ユニットとして利用するための分子変換が示されている。</p> <p>第 2 章では、ケイ素上にアミノ基を有するボリルシランの熱分解によるフリーシリレンの生成について述べられている。従来ボリルシランをシリレンの合成等価体として利用するためには、遷移金属触媒が必要とされていた。これに対し、アミノ (ボリル) ジフェニルシランをシリレン捕捉剤の存在下で芳香族炭化水素溶媒中 110°C 以上に加熱すると、フリージフェニルシリレンの生成を経てシリレン捕捉剤との付加体を効率よく与えることが見出されている。シリレン捕捉剤としてアルコキシシランや 1,3-ジエンを用いると、ジシランや 2,5-ジヒドロシロールを収率よく合成できることが示されている。</p> <p>第 3 章では、アミノ (ボリル) シランをシリレンの合成等価体として用いた、アルケン 2 分子とシリレンのニッケル触媒 [2+2+1] 環化付加反応について述べられている。ノルボルネン誘導体では効率よく反応が進行し、2,3,4,5-四置換 1-シラシクロペンタンが <i>exo-trans-exo</i> 型で立体選択的に生成することが明らかとされている。剛直なラダー型構造の分子が効率よく形成可能な特徴的な分子変換であり、この骨格が連続するラダー型オリゴマーの合成に展開されている。</p> <p>第 4 章では、ケイ素上にアミノ基もしくはアルコキシ基を有するボリルシランをシリレンの合成等価体として用いた、アルケン、アルキン、シリレンの 3 成分 [2+2+1] 環化付加反応について述べられている。缺角の小さいビス (ジフェニルホスフィノ) メタンを配位子に有するロジウム触媒の有効性が明らかとされており、様々な 1,6-エンインを基質に用いて 2 環式 2,3-ジヒドロシロール誘導体の合成が達成されている。反応機構に関する検討において、ケイ素上の有機基の脱離を伴う環形成が進行する、従来とは異なる素反応過程が見出され、ロジウムシリレノイドの形成に基づく新しい反応機構が提案されている。また、近年医薬品開発において関心が高まりつつある含ケ</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	佐々木 郁雄
<p>イ素アミノ酸誘導体合成への応用が示されている。</p> <p>第5章では、1,3-ジエン、アルキン、シリレンのロジウム触媒[4+2+1]環化付加反応による含ケイ素7員環化合物の合成について述べられている。第4章で明らかとされたロジウムシリレノイドの形成を経る環形成の機構に基づいて、ジエンインとボリルシランの反応系が設計されており、2環式2,5-ジヒドロ-1-シレピン誘導体の合成が良好な収率で達成されている。また、炭酸セシウムもしくはイリジウム触媒を用いるアルケンのヒドロホウ素化を適用することで、生成物の立体選択的かつ位置相補的な官能基化を実現している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ケイ素に特徴的な電子効果である α 効果、ならびにケイ素の反応性化学種シリレンに着目した新たな合成戦略に基づいて実施された、含ケイ素 σ 結合形成反応の開発と含ケイ素有機化合物の創出に関するものであり、得られた主な成果は次の通りである。

- 1) イリジウム触媒による $C(sp^3)-H$ ホウ素化を用いてケイ素上メチル基の選択的変換を達成し、ケイ素上に 3 つの加水分解性基を有するポリルメチルシランの効率的合成法を確立した。また、この化合物を官能性オリゴシロキサン合成に応用した。
- 2) アミノ(ポリル)ジフェニルシランの熱分解によるジフェニルシリレンの発生法を確立し、アルコキシシランや 1,3-ジエンとの反応による含ケイ素有機化合物の合成に応用した。
- 3) アミノ(ポリル)シランをシリレンの合成等価体として用いる、アルケン 2 分子とシリレンのニッケル触媒[2+2+1]環化付加反応を開発し、含ケイ素 5 員環骨格を含むラダー型分子の立体選択的合成法を確立した。
- 4) ロジウム触媒ならびにシリレンの合成等価体としてアルコキシ(ポリル)シランを用いる、アルキン、アルケン、シリレンの三成分[2+2+1]環化付加反応を見出し、含ケイ素 5 員環化合物の合成法を確立した。また、本反応がロジウムシリレノイドの形成に基づく新しい反応機構により進行することを明らかとした。
- 5) 触媒的なロジウムシリレノイドの形成に基づいて 1,3-ジエン、アルキン、シリレンの[4+2+1]環化付加反応を開発し、含ケイ素 7 員環化合物の合成法を確立した。

以上、本研究により新規含ケイ素 σ 結合形成反応が確立され、環状および非環状含ケイ素有機化合物の効率的な合成が可能となった。本成果は、ケイ素化学種を活用する合成方法論に新たな展開をもたらすとともに、医薬品や農薬、機能性材料等への応用研究に資すると考えられ、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和 2 年 3 月 26 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。