

京都大学	博士 (工学)	氏名	李 嘉瑩 (Li Jiaying)
論文題目	Silylene and Disilene Transfer Reactions Using Silylboronic Esters (シリルボランを用いるシリレンおよびジシレン移動反応)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、ケイ素の不安定化学種であるシリレンおよびジシレンの合成等価体としてヘテロ官能基を有するシリルボランに着目し、様々な基質へのシリレン移動およびジシレン移動を行う化学反応の開発に関して述べたものであり、序章と四章から構成されている。第一章と第二章では、シリルボランから生成したシリレンが、アルコキシシランのケイ素-酸素結合に連続的に挿入しケイ素鎖を形成することに基づいた、ポリシランの新規合成法について述べている。第三章では、シリルボランのケイ素上に官能性シリル基を導入したヘテロ官能基化ジシラニルボランの合成、ならびに遷移金属触媒を用いた不飽和化合物との結合形成反応について述べている。第四章では、ヘテロ官能基化ジシラニルボランをジシレンの合成等価体として用いる、パラジウム触媒ジシレン移動反応について述べている。以下に各章の概要を示す。 序章では、有機ケイ素化合物の重要性と従来の合成法の課題が示され、シリレンおよびジシレンの合成等価体としての利用の観点から本研究の位置付けおよびその概要が述べられている。 第一章では、シリルボランから熱的に発生させたジフェニルシリレンのケイ素-酸素結合への挿入反応に基づくオリゴシランの新規合成法について述べている。アルコキシシランに対し過剰量の (アミノジフェニルシリル) ボランをトルエン中 135 °C で反応させると、アルコキシシランのケイ素-酸素結合へのシリレン連続挿入が効率よく進行し、最長で 7 個のジフェニルシリレン基を含むオリゴシランが生成することを明らかにしている。従来の熱的シリレン発生法よりも格段に低い温度でシリレンが生成することにより、生成したオリゴシランの熱分解が抑制されることが本反応の特徴である。 第二章では、有機ケイ素化学において最も広く用いられているメチル置換ケイ素化合物類の合成を目的とし、ジメチルシリレンの連続挿入反応について検討している。第一章で取り扱ったジフェニルシリレンは、連続挿入によるケイ素鎖の伸長に伴ってケイ素上のフェニル基間の立体反発が大きくなり、反応性が低下することが課題となっていた。これに対し、(アミノジメチルシリル)ボランを用いるジメチルシリレン移動反応では、置換基間での立体反発が低減され、最大 14 個のジメチルシリレン基を含む直鎖型および分岐型ポリシランを合成できることを明らかにしている。 第三章では、新しいシリルボラン誘導体である官能基化ジシラニルボラン類の合成と、触媒反応への応用について述べている。第一章で明らかにしたケイ素-酸素結合へのシリレン連続挿入の知見を基に、ケイ素上にヘテロ官能基を有するジシラニルボランの合成法を確立している。また、不飽和基質との遷移金属触媒反応に応用し、有機化合物にジシラニル基を導入する新たな手法を明らかにしている。			

京都大学	博士（工学）	氏名	李 嘉瑩 (Li Jiaying)
第四章では、（アミノジシラニル）ボランをジシレンの合成等価体として利用するパラジウム触媒反応について述べている。含窒素ヘテロ環状カルベン（NHC）を配位子に有するパラジウム触媒の存在下、（アミノジシラニル）ボランから 1,3-ジエンへのジシレン移動反応が効率よく進行し、ジエンとジシレンの[4+2]環化付加生成物である 1,2-ジシラシクロヘキサ-4-エンを与えることを見出している。また、共役エノンへのジシレン移動反応に研究を展開し、[4+2]環化付加が進行することを明らかにしている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ケイ素の不安定不飽和化学種であるシリレンおよびジシレンの合成等価体開発や、これらの移動反応に基づく分子変換について述べたものであり、その成果は以下のとおりである。

(1) ジフェニルシリレンのケイ素-酸素結合への挿入反応に基づくオリゴシランの新規合成法を開発した。(アミノジフェニルシリル) ボランから 135 °C で熱的に発生させたジフェニルシリレンがアルコキシシランのケイ素-酸素結合に連続挿入し、最长で 7 個のジフェニルシリレン基を含むオリゴシランが生成することを明らかにした。

(2) ジメチルシリレンのケイ素-酸素結合への連続挿入による長鎖オリゴシランの生成について明らかにした。ジフェニルシリレンよりも多重挿入の効率が向上することを見出し、(アミノジメチルシリル) ボランをジメチルシリレン前駆体として用いることにより、最大 14 個のジメチルシリレン基を含む直鎖型および分岐型ポリシランの合成を達成した。従来より低温でシリレンを発生させる本手法により、生成したケイ素鎖の分解を抑え、熱的オリゴシラン合成法に新たな可能性を拓いた。

(3) 上記で得た知見に基づき、シリルボラン類からの熱的なシリレン発生を利用するヘテロ官能基置換ジシラニルボランの合成法を確立した。また、合成したジシラニルボラン類を不飽和基質との遷移金属触媒反応に用いることで、有機化合物にジシラニル基を導入する新たな触媒反応を開発した。

(4) (アミノジシラニル) ボランをジシレンの合成等価体として利用するパラジウム触媒ジシレン移動反応を開発した。含窒素ヘテロ環状カルベン (NHC) を配位子に有するパラジウム触媒を用いると、(アミノジシラニル) ボランから 1,3-ジエンへのジシレン移動反応が効率よく進行し、ジエンとジシレンの [4+2] 環化付加生成物である 1,2-ジシラシクロヘキサ-4-エンを与えた。(アミノジシラニル) ボランのケイ素-ホウ素結合のパラジウムへの酸化的付加を起点とし、アミノボランの脱離によるジシレン-パラジウム錯体の生成を経由する反応機構が提唱されている。また、共役エノンへのジシレン移動反応に研究を展開し、[4+2] 環化付加が進行することを明らかにした。

これらの成果は、医薬品や機能性材料として期待が高まる有機ケイ素化合物群の新規合成法開発に資するものであり、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 8 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なって、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。