



Title	Copper-Catalyzed Stereoselective Silylfunctionalization of Internal Alkynes with Silylboronates
Author(s)	茂庭, 弘和
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/101720">https://doi.org/10.18910/101720</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 茂 庭 弘 和 )	
論文題名	Copper-Catalyzed Stereoselective Silylfunctionalization of Internal Alkynes with Silylboronates (銅触媒によるシリルボロン酸エステルを用いた内部アルキンの立体選択的なシリル官能基化反応)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、銅触媒によるシリルボロン酸エステルを用いた内部アルキンの立体選択的なシリル官能基化反応についてまとめたものである。</p> <p>シリルアルケン、ケイ素置換基が様々な官能基へと変換可能であることから、機能性有機化合物の合成中間体として有用である。遷移金属触媒によるアルキンの1,2-シリル官能基化反応は、最も直接的かつ効率的なシリルアルケンの合成法であり、古くから研究されてきた。これまでに開発された反応の多くは、導入される置換基がアルキンに対して同じ側となる<i>syn</i>付加選択的な反応であったが、これとは反対の<i>anti</i>選択的な反応の例は少なく、特に非対称な内部アルキンの位置及び<i>anti</i>選択的なシリル官能基化反応は非常に限られている。このような背景のもと、申請者は銅触媒によるシリルボロン酸エステルを用いたアルキンの<i>anti</i>選択的なシリル官能基化反応を新たに開発した。</p> <p>第一章では、遷移金属触媒によるアルキンの<i>anti</i>選択的なシリル官能基化反応、及び銅触媒によるシリルボロン酸エステルを用いた反応について概括した。第二章では、銅触媒による内部アルキンの位置及び<i>anti</i>選択的なシリルホウ素化反応について述べた。この反応によって得られるシリルアルケンは、多様な変換反応が可能なホウ素置換基を有するため、様々な有機化合物の合成中間体として利用できると期待される。また、本反応の機構に関する調査も行い、アルケニルメタル中間体の<i>syn/anti</i>異性化がアレン型の遷移状態を経て進行することを明らかにした。第三章では、銅触媒によるベンジルアルキンの<i>anti</i>選択的な環化を伴うシリルアリール化反応について記述した。本反応は、C-H結合の水素原子をヒドリドとして脱離させ、C-C結合を形成する数少ない反応例であり、その詳細な機構についても明らかにした。第四章では、本研究過程において見出した銅触媒とシリルボロン酸エステルを用いた<i>syn</i>選択的なアルキンのヒドロ(ボリルメチルシリル)化反応について述べた。この反応は、1,4-銅転位を経由する初の報告例である。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 茂 庭 弘 和 )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教 授	新谷 亮
	副 査	教 授	鷹谷 絢
	副 査	教 授	久木 一朗

## 論文審査の結果の要旨

本博士論文は、銅触媒によるシリルボロン酸エステルを用いた内部アルキンの立体選択的なシリル官能基化反応についてまとめたものである。

シリルアルケン、ケイ素置換基が様々な官能基へと変換可能であることから、機能性有機化合物の合成中間体として有用である。遷移金属触媒によるアルキンの1,2-シリル官能基化反応は、最も直接的かつ効率的なシリルアルケンの合成法であり、古くから研究されてきた。これまでに開発された反応の多くは、導入される置換基がアルキンに対して同じ側となる *syn* 付加選択的な反応であったが、これとは反対の *anti* 選択的な反応の例は少なく、特に非対称な内部アルキンの位置及び *anti* 選択的なシリル官能基化反応は非常に限られている。このような背景のもと、申請者は銅触媒によるシリルボロン酸エステルを用いたアルキンの *anti* 選択的なシリル官能基化反応を新たに開発した。

第一章では、遷移金属触媒によるアルキンの *anti* 選択的なシリル官能基化反応、及び銅触媒によるシリルボロン酸エステルを用いた反応について概括した。第二章では、銅触媒による内部アルキンの位置及び *anti* 選択的なシリルホウ素化反応について述べた。この反応によって得られるシリルアルケンは、多様な変換反応が可能なホウ素置換基を有するため、様々な有機化合物の合成中間体として利用できると期待される。また、本反応の機構に関する調査も行い、アルケニルメタル中間体の *syn/anti* 異性化がアレン型の遷移状態を経て進行することを明らかにした。第三章では、銅触媒によるベンジルアルキンの *anti* 選択的な環化を伴うシリルアリアル化反応について記述した。本反応は、C-H結合の水素原子をヒドリドとして脱離させ、C-C結合を形成する数少ない反応例であり、その詳細な機構についても明らかにした。第四章では、本研究過程において見出した銅触媒とシリルボロン酸エステルを用いた *syn* 選択的なアルキンのヒドロ(ボリルメチルシリル)化反応について述べた。この反応は、1,4-銅転位を経由する初の報告例である。

上述したように、本博士論文は銅触媒によるシリルボロン酸エステルを用いた内部アルキンの立体選択的な新規シリル官能基化反応の開発及びその反応機構についてまとめたものであり、博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。