



Title	Synthesis of Silacycles via Intramolecular Si-C Bond Activation Under Palladium or Nickel Catalysis
Author(s)	Lee, Donghyeon
Citation	大阪大学, 2025, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/101721
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 (Lee Donghyeon)	
論文題名	Synthesis of Silacycles via Intramolecular Si-C Bond Activation Under Palladium or Nickel Catalysis (パラジウムまたはニッケル触媒による分子内ケイ素―炭素結合の活性化を伴う含ケイ素環状化合物の合成)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文は、パラジウムまたはニッケル触媒によるケイ素―炭素結合の活性化を伴う含ケイ素環状化合物の新規合成法についてまとめたものである。含ケイ素環状化合物はその特異な化学的性質から医薬品、農薬、先端材料への応用が期待されているが、天然には存在しないため人工的な化学合成が必要な化合物群である。近年では、遷移金属によるケイ素―水素、ケイ素―ケイ素、ケイ素―炭素結合の活性化を伴う含ケイ素環状化合物の精密合成法が活発に開発されており、中でも、ケイ素―炭素結合の活性化を伴う反応は、有機ケイ素化合物におけるケイ素―炭素結合の普遍性とその高い安定性から注目されている。しかしながら、環ひずみ解消の駆動力をもたないケイ素―炭素結合の活性化を伴う反応は未だに発展途上であり、新たな反応系の開発が求められている。</p> <p>このような背景のもと、申請者はパラジウムまたはニッケル触媒による分子内でのケイ素―炭素結合の活性化に着目し、従来の合成法では合成が困難であったヘテロ元素を複数有する4-シラ-4<i>H</i>-ベンゾ[<i>d</i>][1,3]オキサジン誘導体の合成法および環縮小反応による1-シラインダンの合成法を開発した。</p> <p>第一章では、ケイ素―炭素結合の特性とその活性化による含ケイ素環状化合物の合成法の概要について記述した。第二章では、パラジウム触媒を用いた4-シラ-4<i>H</i>-ベンゾ[<i>d</i>][1,3]オキサジンの合成法について述べた。不斉ケイ素中心をもち光学的に純粋な基質から得られた生成物の単結晶X線構造解析の結果、本反応ではケイ素上の立体化学が反転することを明らかにした。また、キラル配位子を用いることで、不斉ケイ素中心をもつシラベンゾオキサジンの触媒的不斉合成にも成功した。第三章では、ニッケル触媒を用いた1-シラインダンの新規合成法について述べた。この反応は新規過程である炭素―水素結合の活性化を伴う1,5-ニッケル転位とケイ素―炭素結合の活性化を伴う1,4-ニッケル転位を経て進行し、重水素標識実験とDFT計算により、各転位段階の反応機構を明らかにした。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Lee Donghyeon)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査	教 授 新谷 亮
	副 査	教 授 鷹谷 絢
	副 査	教 授 久木 一朗
<p>論文審査の結果の要旨</p> <p>本博士論文は、パラジウムまたはニッケル触媒によるケイ素―炭素結合の活性化を伴う含ケイ素環状化合物の新規合成法についてまとめたものである。含ケイ素環状化合物はその特異な化学的性質から医薬品、農薬、先端材料への応用が期待されているが、天然には存在しないため人工的な化学合成が必要な化合物群である。近年では、遷移金属によるケイ素―水素、ケイ素―ケイ素、ケイ素―炭素結合の活性化を伴う含ケイ素環状化合物の精密合成法が活発に開発されており、中でも、ケイ素―炭素結合の活性化を伴う反応は、有機ケイ素化合物におけるケイ素―炭素結合の普遍性とその高い安定性から注目されている。しかしながら、環ひずみ解消の駆動力をもたないケイ素―炭素結合の活性化を伴う反応は未だに発展途上であり、新たな反応系の開発が求められている。</p> <p>このような背景のもと、申請者はパラジウムまたはニッケル触媒による分子内でのケイ素―炭素結合の活性化に着目し、従来の合成法では合成が困難であったヘテロ元素を複数有する4-シラ-4<i>H</i>-ベンゾ[<i>d</i>][1,3]オキサジン誘導体の合成法および環縮小反応による1-シラインダンの合成法を開発した。</p> <p>第一章では、ケイ素―炭素結合の特性とその活性化による含ケイ素環状化合物の合成法の概要について記述した。第二章では、パラジウム触媒を用いた4-シラ-4<i>H</i>-ベンゾ[<i>d</i>][1,3]オキサジンの合成法について述べた。不斉ケイ素中心をもち光学的に純粋な基質から得られた生成物の単結晶X線構造解析の結果、本反応ではケイ素上の立体化学が反転することを明らかにした。また、キラル配位子を用いることで、不斉ケイ素中心をもつシラベンゾオキサジンの触媒的不斉合成にも成功した。第三章では、ニッケル触媒を用いた1-シラインダンの新規合成法について述べた。この反応は新規過程である炭素―水素結合の活性化を伴う1,5-ニッケル転位とケイ素―炭素結合の活性化を伴う1,4-ニッケル転位を経て進行し、重水素標識実験とDFT計算により、各転位段階の反応機構を明らかにした。</p> <p>上述したように、本博士論文は含ケイ素環状化合物の合成のためのパラジウムまたはニッケル触媒による分子内ケイ素―炭素結合の活性化反応の確立と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。</p>		