



Title	Studies on the Synthesis of Cyclic Organosilicon Compounds via Carbon-Silicon Bond Cleavag
Author(s)	尾上, 晶洋
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59938
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【88】

氏名	尾上 晶洋
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 26154 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on the Synthesis of Cyclic Organosilicon Compounds via Carbon-Silicon Bond Cleavag (炭素-ケイ素結合の切断を経る環状有機ケイ素化合物の合成に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 茶谷 直人 (副査) 教授 神戸 宣明 教授 生越 専介 教授 三浦 雅博 教授 井上 佳久 教授 明石 満 教授 馬場 章夫 教授 関 修平 教授 真嶋 哲朗 教授 安蘇 芳雄 教授 芝田 育也

論文内容の要旨

本研究では、テトラオルガノシランの炭素-ケイ素結合の切断を経る多様な環状有機ケイ素化合物の合成反応について研究を行った。本論文は以下の三章から構成されている。

第一章では、有機リチウム試薬を用いた炭素-ケイ素結合の切断を経る六員環状有機ケイ素化合物合成反応について述べた。これまでに知られていた炭素-ケイ素結合の切断を伴うケイ素上での置換反応が、種々の六員環状ケイ素化合物合成にも適用可能であることを見出した。得られた実験結果より、六員環形成反応の速さがリンカー部位の構造に依存することを明らかにした。また、シリル基上の置換基の検討結果から、本反応が五配位シリケート中間体を経て進行することが示唆された。

第二章では、ロジウム錯体を触媒として用いた新規シロール骨格形成反応について述べた。これまでにほとんど例がない触媒的な炭素-ケイ素結合の切断を伴う分子内環化反応によるジベンゾシロール合成反応を見出した。これに加えて、オルト位にシリル基を有するフェニルボロン酸と内部アルキンとの分子間カップリング反応へと展開することにより、多様性構築に優れた新たな触媒的ベンゾシロール誘導体合成反応を確立した。また、本反応の高い官能基許容性を活かすことで、これまでに合成例のない新規縮環型シロール骨格を構築することができた。

第三章では、第二章で述べた反応の鍵である、ロジウムによる炭素-ケイ素結合切断過程の反応機構を調べる実験を行い、その結果を考察した。ケイ素上の立体的および電子的な置換基効果を調べることにより、本反応が典型的なシリケート中間体を経る機構ではなく、ロジウム特有の機構によって進行していることが示唆された。さらに、反応をエナンチオ選択的な炭素-ケイ素結合の切断へと展開し、キラルケイ素中心を持つキラルベンゾシロールを合成した。

以上のように、本論文では、種々の金属試薬存在下、通常不活性なテトラオルガノシラン誘導体の炭素-ケイ素結合の切断を伴う新しい反応を見出し、さまざまな環状有機ケイ素化合物合成反応へと適用できることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

有機ケイ素化合物はケイ素に由来する特異な反応性および物性を示し、有機合成化学において重要な位置を占める化合物群である。したがって新しい有機ケイ素化合物合成法の開発は現在でも価値ある研究課題である。本論文では、不活性な第四級有機ケイ素化合物の炭素-ケイ素結合の切断を経る環状有機ケイ素化合物合成反応について述べられている。

第一章では、量論量の有機リチウム試薬を用いた六員環ケイ素化合物合成反応について、また第二章および第三章では、ロジウム触媒を用いたシロール誘導体合成反応について、合成的観点および機構的観点からそれぞれ述べられている。適切な有機金属試薬を用いることで、通常不活性な炭素-ケイ素結合の切断を起こすことが本研究の鍵である。特に第二章で述べられる反応は、これまでにほとんど例の無い触媒的な炭素-ケイ素結合の切断を含むという点で意義深い。いずれの反応においても、新しく見出した反応の特徴を活かすことにより、従来合成困難であった新規環状ケイ素骨格を構築することが可能である。

第三章では、ロジウムによる炭素-ケイ素結合の切断が、リチウムを用いた場合とは異なる機構で進行することを明らかにしている。この結果は、本手法をさらに汎用な反応へと展開させるための指標となることが期待される。また限定的な結果ではあるが、エナンチオ選択的な炭素-ケイ素結合の切断反応により、不斉ケイ素中心を有するベンゾシロールが合成できることも見出している。

以上のように、本論文は種々の有機金属試薬を用いることで通常不活性な炭素-ケイ素結合を切断し、さまざまな環状有機ケイ素化合物が合成できることを明らかにしている。この成果は、有機ケイ素化合物合成において、クロロシランやヒドロシランに依存しない新たな方法論を提案するものであり、有機合成化学の発展に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。