OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Catalytic Synthesis of Silicon-Bridged π-Conjugated Compounds Bearing a Six- or Seven-Membered Silacycle through 1,n-Palladium Migration and Intramolecular Alkyne Insertion
Author(s)	津田, 知拓
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/82302
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　津田　知拓　）	
論文題名	Catalytic Synthesis of Silicon-Bridged π-Conjugated Compounds Bearing a Six- or Seven-Membered Silacycle through 1,*n*-Palladium Migration and Intramolecular Alkyne Insertion （含ケイ素6または7員環を持つケイ素架橋π共役化合物の1,*n*-パラジウム転位とアルキンの分子内挿入を経由する触媒的合成）

論文内容の要旨

本博士論文は含ケイ素6または7員環を持つケイ素架橋π共役化合物の1,*n*-パラジウム転位とアルキンの分子内挿入を経由する触媒的合成についてまとめたものである。1,*n*-金属転位を経る遷移金属触媒反応は、直接の官能基化が困難な位置に炭素―金属結合を形成できるため、比較的単純な構造の前駆体からより複雑な構造の有機化合物を合成できる強力な手法である。特に、パラジウムやロジウムの1,4-転位は多様な化合物の合成手法として幅広く研究がなされてきた一方、1,5-金属転位を経由する反応は非常に少なく発展途上であり、更なる反応系の確立が期待される。また、ケイ素架橋π共役化合物は、その特異な光学的、電子的特性のため、有機材料への応用が期待されており、特に、優れた発光特性を示す含ケイ素5員環を持つケイ素架橋ビアリールは盛んに研究されている。しかし、これらの化合物の従来の合成手法では前駆体の構造に制限がある上、6員環以上の含ケイ素複素環を持つ化合物の合成は困難である。このような背景のもと、申請者は1,*n*-パラジウム転位と分子内のアルキン挿入に着目し、従来の方法では合成が困難であった含ケイ素6員環を有するベンゾフェナントロシリン誘導体の新規高効率合成法および含ケイ素7員環を有する新規ジベンゾシレピン誘導体の合成法を確立した。

第一章では、1,4-および1,5-パラジウム転位を経由する遷移金属触媒反応と5-7員環の含ケイ素複素環化合物の遷移金属触媒を用いた合成法について、それぞれ俯瞰的に記述した。第二章では、ベンゾフェナントロシリン誘導体の新規高効率合成法について述べた。種々の対照実験により、アルケンの異性化を伴う新しい形式の1,4-パラジウム転位を経由する機構が示唆された。また、置換基の導入により、その光学的特性が調節可能であることが示された。第三章では、新規ジベンゾシレピン誘導体の合成法について述べた。反応機構解析の結果、1,5-パラジウム転位とトランス型アルキン挿入を経て反応が進行することが分かり、得られたジベンゾシレピン誘導体は、置換基の導入によって物性の調整が可能であることが明らかとなった。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　津田　知拓　）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主査　教授 副査　教授 副査　教授	新谷　亮 直田　健 真島　和志

論文審査の結果の要旨

本博士論文は含ケイ素6または7員環を持つケイ素架橋π共役化合物の1,*n*-パラジウム転位とアルキンの分子内挿入を経由する触媒的合成についてまとめたものである。1,*n*-金属転位を経る遷移金属触媒反応は、直接の官能基化が困難な位置に炭素―金属結合を形成できるため、比較的単純な構造の前駆体からより複雑な構造の有機化合物を合成できる強力な手法である。特に、パラジウムやロジウムの1,4-転位は多様な化合物の合成手法として幅広く研究がなされてきた一方、1,5-金属転位を経由する反応は非常に少なく発展途上であり、更なる反応系の確立が期待される。また、ケイ素架橋π共役化合物は、その特異な光学的、電子的特性のため、有機材料への応用が期待されており、特に、優れた発光特性を示す含ケイ素5員環を持つケイ素架橋ビアリールは盛んに研究されている。しかし、これらの化合物の従来の合成手法では前駆体の構造に制限がある上、6員環以上の含ケイ素複素環を持つ化合物の合成は困難である。このような背景のもと、申請者は1,*n*-パラジウム転位と分子内のアルキン挿入に着目し、従来の方法では合成が困難であった含ケイ素6員環を有するベンゾフェナントロシリン誘導体の新規高効率合成法および含ケイ素7員環を有する新規ジベンゾシレピン誘導体の合成法を確立した。

第一章では、1,4-および1,5-パラジウム転位を経由する遷移金属触媒反応と5-7員環の含ケイ素複素環化合物の遷移金属触媒を用いた合成法について、それぞれ俯瞰的に記述した。第二章では、ベンゾフェナントロシリン誘導体の新規高効率合成法について述べた。種々の対照実験により、アルケンの異性化を伴う新しい形式の1,4-パラジウム転位を経由する機構が示唆された。また、置換基の導入により、その光学的特性が調節可能であることが示された。第三章では、新規ジベンゾシレピン誘導体の合成法について述べた。反応機構解析の結果、1,5-パラジウム転位とトランス型アルキン挿入を経て反応が進行することが分かり、得られたジベンゾシレピン誘導体は、置換基の導入によって物性の調整が可能であることが明らかとなった。

上述したように、本博士論文はパラジウム触媒を用いた含ケイ素6または7員環を持つケイ素架橋π共役化合物の合成法の確立とその反応機構、およびこの反応で得られる化合物の物性についてまとめたものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。