

# 遷移金属触媒によるヒドロシリルアリアルアセチレン類の環化反応の開発

藤, 和人

<https://hdl.handle.net/2324/7393669>

---

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (理学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :



氏 名 Name : 藤 和人

論文名 Title : 遷移金属触媒によるヒドロシリルアリールアセチレン類の環化反応の開発

区 分 Category : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

## Thesis Summary

五員環構造をもつ含ケイ素環状化合物（シロール）は有機 EL における電子輸送材料として広く研究されてきた。近年では、シロールを蛍光部位としてもつウイルス検出薬や蛍光プローブが開発されるなど、生命科学分野での応用展開も模索されている。また、五員環に限らず、六員環や七員環などそのほかの環構造をもつ含ケイ素環状化合物の合成法や機能についても研究が進められている。含ケイ素環状化合物の機能性材料としての有用性は高く、付加価値の高い分子の開発とともに、含ケイ素環状化合物の効率的な合成や新たな環構造の構築は、重要な研究課題である。所属研究室では、含ケイ素環状化合物の効率的な合成手法の開発に取り組んでおり、これまでに遷移金属触媒によるビフェニル化合物の炭素-水素結合のシリル化反応や Lewis 酸触媒による Friedel-Crafts シリル化反応を開発・利用することで、様々な環構造をもつ分子の合成に成功している。筆者は新しい環状ケイ素化合物ライブラリーの構築に向けて、新たに分子内にヒドロシリル基をもつアルキン化合物の遷移金属触媒による環化反応について検討を行った。

第2章では、分子内にヒドロシリル基をもつモノインの環化反応について述べる。基質として用いた（2-ヒドロシリルアリール）アセチレンは、分子内シリル化反応により蛍光特性を示すベンゾシロールを与えることが知られている。その一方で、分子間シリル化反応が同時に進行することにより副生成物を与えることが問題である。今回、ロジウム触媒に含まれるホスフィン配位子を検討することにより、分子内選択的なシリル化反応の開発とベンゾシロールの高収率での合成に成功した。配位子検討を行う過程で、分子間シリル化反応の進行により、五員環および六員環が縮環した構造をもつシロロシリンと、八員環構造をもつジシロシンを二量体生成物として与えることが分かった。基質の二量化により新規性の高い環構造の構築が可能となることは、環状化合物の新たな合成手法の確立につながると考え、これら二種類の二量体生成物の選択的な合成手法の開発を行った。その結果、用いるホスフィン配位子を変えることでそれぞれの二量体生成物の収率を向上することに成功した。モノインのシリル化反応は様々な研究者によって多くの研究成果が報告されているが、今回のような用いる配位子を変えることで分子内および分子間でのシリル化反応を制御し、一つの出発物質から三種類の化合物を選択的に合成した例は珍しい。

第3章では、分子内にヒドロシリル基をもつジインの環化反応について述べる。分子内にヘテロ原子をもつジイン化合物は、多環式ヘテロ環化合物を合成するのに広く用いられる。例えば、ヒドロキシ基あるいはアミノ基をもつジインに対してカチオン性金触媒を作用させると、対応するヘテロ五員環化合物を与えることが知られている。アミノ基やヒドロキシ基をもつジイン化合物の環化反応は広く研究されている一方で、ヒドロシリル基をもつジイン化合物の反応は未開拓であり、興味を抱いた。今回、ヒドロシリル基をもつジインを調製し、カチオン性金触媒を作用させたところ、ヘテロ六員環化合物であるインデノシリンを与えることを見出した。本反応の反応メカニズムとして、金触媒によるジイン部位の *5-exo-dig* 型の環化反応が進行することでビニルカルボカチオン種が中間体として生じた後、ビニルカルボカチオン種が Si-H 結合へ挿入することが DFT 計算により示唆された。筆者の知る限り、ビニルカルボカチオンの Si-H 結合への挿入反応を利用した含ケイ素環状化合物の合成例は限られており、今回見出した反応が含ケイ素環状化合物の新たな合成手法となることが期待される。