日本化学会 第101春季年会 (2021)

シリルアルキノエートの触媒的脱炭酸を用いたアルキニルシランの合成

（産総研）○河津 貴大・青柳 圭哉・片岡 祥・中島 裕美子・深谷 訓久・崔 準哲・佐藤 一彦・松本 和弘

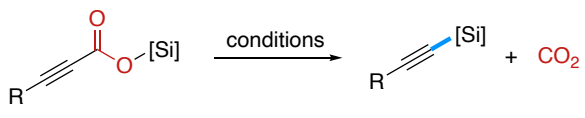
Synthesis of Alkynylsilanes Using Catalytic Decarboxylation of Silyl Alkynoates (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Takahiro Kawatsu, Keiya Aoyagi, Sho Kataoka, Yumiko Nakajima, Norihisa Fukaya, Jun-Chul Choi, Kazuhiko Sato, Kazuhiro Matsumoto

Alkynylsilanes are important building blocks in organic synthesis. Generally, they are synthesized by nucleophilic substitution or cross-coupling reactions using terminal alkynes and silicon electrophiles. In this study, we developed two catalytic systems, CuCl/PCy_3 and TBAT, for decarboxylation of silyl alkynoates to alkynylsilanes.

Keywords : Synthetic Chemistry; Organosilicon Compounds; Catalytic Reactions; Decarboxylation; Alkynylsilanes

アルキニルシランは有機合成において重要なビルディングブロックである。一般的に、アルキニルシランは末端アルキンとシリル化剤を用いた求核置換反応もしくはクロスカップリング反応により合成されるが、アルキニルシラン合成の別のアプローチとしてシリルアルキノエートの脱炭酸がある。脱炭酸は副生成物が二酸化炭素のみであるため、上述した手法と比べてシリル化剤由来の廃棄物がでないなどの利点があるが、これまでに開発された手法では適用可能なシリルアルキノエートは極めて限られている [1]。そこで本研究では、シリルアルキノエートの触媒的脱炭酸を用いたアルキニルシランの合成について、一般的な基質に適用できる手法の開発を行った。

その結果、触媒量の CuCl と PCy_3 の存在下、シリルアルキノエートの脱炭酸が円滑に進行することを見出し、対応するアルキニルシランを良好な収率で得ることに成功した (condition A) [2]。一方、この条件ではトリイソプロピルシリル基のようにケイ素原子上の置換基がかさ高い場合には収率が大きく低下したが、テトラブチルアンモニウムジフルオロトリフェニルシリケート (TBAT)を触媒に用いたところ、かさ高い基質でも収率良く脱炭酸が進行することも見出した (condition B)。



condition A
CuCl (0.5 mol%), PCy_3 (1.0 mol%) in DMF, 80 ˚C

condition B
TBAT (5.0 mol%) in DMF, 150 ˚C

1) G. Simchen, H. H. Hergott, *Chimia*, **1985**, *39*, 53.
2) T. Kawatsu, K. Aoyagi, Y. Nakajima, J.-C. Choi, K. Sato, K. Matsumoto, *Organometallics*, **2020**, *39*, 2947.

謝辞：この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務の結果得られたものです。

© The Chemical Society of Japan