

ロジウム触媒によるケイ素架橋スチルベン類の新規合成反応の開発

(九大先導研¹・九大院総理工²) ○藤 和人²・関根 康平^{1,2}・國信 洋一郎^{1,2}

Development of rhodium-catalyzed novel synthetic reaction of silicon-bridged stilbenes (¹*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, ²*Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*) ○Kazuto Fuji,² Kohei Sekine,^{1,2} Yoichiro Kuninobu,^{1,2}

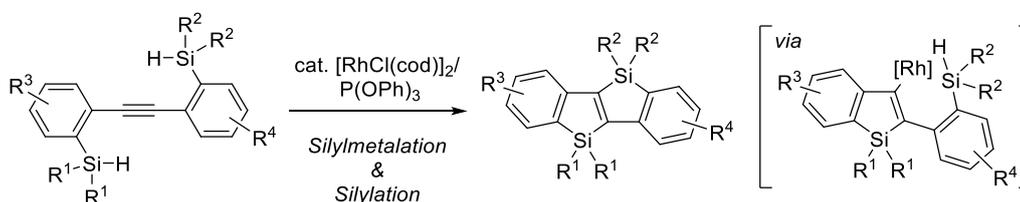
Silicon-bridged-stilbenes are composed of fused two benzosiloles. As a method of synthesizing such compounds, it was developed that a reductive intramolecular cyclization of bis(2-hydrosilylphenyl)acetylene by two electron reduction of the alkyne moiety using 4 equivalents of lithium naphthalenide.¹⁾ In this study, we have developed a new synthetic method of silicon-bridged-stilbenes using a transition metal-catalyzed tandem reaction.

When bis(2-hydrosilylphenyl)acetylene was heated in the presence of a rhodium/phosphite catalyst, the desired silicon-bridged-stilbene was obtained in good yield. We think that the reaction proceeds via the formation of a benzosilole by rhodium-catalyzed silylmetalation of the alkyne moiety and successive intramolecular silylation.

Keywords : Rhodium Catalyst; Silylation; C-H Bond Transformation; Cyclization; Stilbene

ケイ素架橋スチルベンは、二つのベンゾシロール環が縮環した構造を有している。この化合物の合成法として、ビス(2-ヒドロシルフェニル)アセチレンに対して4当量のリチウムナフタレニドを作用させる還元的分子内環化反応が開発されている¹⁾。しかし、ビス(2-ヒドロシルフェニル)アセチレンからの触媒反応によるケイ素架橋スチルベンの合成反応は未開拓である。本研究では、遷移金属触媒によるタンデム反応を利用する新規合成反応を開発した。

ビス(2-ヒドロシルフェニル)アセチレンを、ロジウム/ホスファイト触媒存在下、加熱・攪拌したところ、目的のケイ素架橋スチルベンが良好な収率で得られた。本反応では、ロジウム触媒によるアルキン部位のシリルメタル化によりベンゾシロール環を生じ、引き続く分子内シリル化反応によりケイ素架橋スチルベンが得られたものと考えている。



1) Yamaguchi, S.; Xu, C.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13662.