パラジウム触媒を用いるジ、トリ、テトラクロロシランからのメ チルモノクロロシランへの選択的変換反応

(産総研 IRC3) ○永縄 友規・坂本 圭・中島 裕美子

Pd-catalyzed Selective Transformation of Di-, Tri-, and Tetrachlorosilanes to Methylmonochlorosilanes (*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) OYuki Naganawa, Kei Sakamoto, Yumiko Nakajima

Industrially-produced chlorosilanes are cheap and abundant silicon feedstocks. However, their direct catalytic transformation into beneficial organosilicon compounds remains challenging due to difficulty in cleaving the strong Si–Cl bond(s). Additionally, when organic substituents are introduced into polychlorosilanes with more than one Si–Cl bond, the control of product selectivity is problematic. We herein report the palladium-catalyzed cross-coupling reaction of chlorosilanes with organoaluminum reagents. A combination of $[Pd(C_3H_5)Cl]_2$ and DavePhos ligand catalyzed the selective methylation of various dichlorosilanes, trichlorosilanes, and tetrachlorosilane to give the corresponding monochlorosilanes. The method was also applicable to introduce other alkyl chains by using trialkylaluminum reagents. In comparison with our previous report on the nickel catalyst system, the broader generality of di-, tri- and tetrachlorosilanes was demonstrated in the methylation and other alkylations with excellent selectivity.

Keywords: Palladium; Chlorosilanes; Organoaluminum; Methylation; Selective Synthesis

工業的に安価に量産されるクロロシラン類の触媒的分子変換は、強固なケイ素-塩素結合の切断を経ることから、いまだに報告例が少なく挑戦的な課題である。加えて、2つ以上のケイ素-塩素結合を有するクロロシラン類に対する反応においては生成物の選択性を制御する必要がある。

我々は今回新たに見出したパラジウム触媒とメチルアルミニウム試薬を用いることによって、種々のジ、トリ、テトラクロロシランのメチル化反応が進行し、選択的に対応するメチルモノクロロシラン類を与えることを見出した¹⁾。また同様に、様々なアルキルアルミニウム試薬を選択的なアルキル化反応へと適用することができた。すでに我々が報告しているニッケル触媒を用いた反応²⁾と比較して、本反応ではより広範なクロロシラン類に対するメチル化反応が選択的に進行した。

$$\begin{array}{c} \text{cat.} \ [\text{Pd}(C_3\text{H}_5)\text{CI}]_2 \\ \text{cat.} \ DavePhos \\ \text{R/CI-Si-CI} \\ \hline \text{CI} \end{array} \xrightarrow{\text{Me}_2\text{AICI}} \begin{array}{c} \text{R/Me} \\ \text{Me}_2\text{AICI} \\ \hline \text{1,4-dioxane/hexane} \end{array} \xrightarrow{\text{R/Me-Si-CI}} + \left(\begin{array}{c} \text{R/Me} \\ \text{R/Me-Si-Me} \\ \text{Me} \end{array} \right) \\ \text{di-, tri- and} \\ \text{tetrachlorosilanes} \end{array} \xrightarrow{\text{monochlorosilanes}} \text{not detected}$$

- 1) Y. Naganawa, K. Sakamoto, Y. Nakajima, Org. Lett. in press. DOI: 10.1021/acs.orglett.0c04175
- 2) Y. Naganawa, H. Guo, K. Sakamoto, Y. Nakajima, ChemCatChem 2019, 11, 3756.