

1,*n*-パラジウム転位と *trans*-アルキン挿入を経由するジベンゾシレピン類の合成

(阪大院基礎工) ○津田 知拓、崔 承旻、新谷 亮

Palladium-Catalyzed Synthesis of Dibenzosilepins via 1,*n*-Palladium Migration and *trans*-Insertion of Alkyne (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Tomohiro Tsuda, Seung-Min Choi, Ryo Shintani

Catalytic reactions involving 1,*n*-metal migration provide a powerful method for the synthesis of complex molecules from simple precursors by activating inert C–H bonds at distal positions. By utilizing this attractive feature, herein we devised a palladium-catalyzed synthesis of new members of 5*H*-dibenzo[*b,f*]silepins, a class of underexplored but potentially useful silicon-bridged π -conjugated compounds. The reaction proceeds through 1,*n*-palladium migrations and unusual *trans*-insertion of alkynes, which was realized by the proper choice of ligand for palladium. A series of deuterium-labeling experiments were conducted toward understanding of the reaction mechanism to propose plausible catalytic cycles. The newly obtained 5*H*-dibenzo[*b,f*]silepins exhibited tunable optical and electronic properties, demonstrating the power and importance of developing a new synthetic method based on 1,*n*-metal migration processes.

Keywords : *Palladium Catalyst, Dibenzosilepin, Alkyne, 1,4-Palladium Migration, 1,5-Palladium Migration*

1,*n*-金属転位を経由する遷移金属触媒反応は、金属中心から離れた位置にある C–H 結合を活性化することができるため、比較的単純な構造の前駆体からより複雑な構造の化合物を合成することのできる強力な手法の一つである。今回我々は、この手法を用いることにより、パラジウム触媒存在下、含ケイ素 7 員環構造を有する 5*H*-ジベンゾ[*b,f*]シレピンの新しい類縁体を合成することに成功した。重水素化実験による反応機構解析により、この反応は 1,*n*-パラジウム転位と C–Pd 結合へのアルキンの *trans* 型分子内挿入を経由して進行するということが示唆された。新しく得られたジベンゾシレピン類の光学的・電子的特性を調査した結果、適切な置換基を導入することによってその特性が調節可能であることも明らかとなった。

