シリルシラノラートとニッケル触媒を用いた塩化アリールのシリル化反応

（京大院理）○一入 賢之朗・山岸 拓幹・下川 淳・依光 英樹

Nickel-catalyzed Silylation of Aryl Chlorides with New Silylating Reagents Silylsilanolates

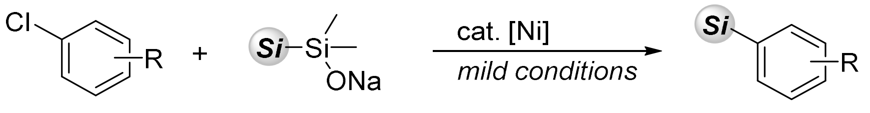
(*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Kenshiro Hitoshio, Hiroki Yamagishi, Jun Shimokawa, Hideki Yorimitsu

Silylation of aryl chlorides is one of the most promising, yet underdeveloped, methods for the synthesis of arylsilanes. However, in the conventional silylation of aryl chlorides with disilanes,[1)] silylboranes,[2)] and hydrosilanes[3)] as silylating reagents, the reaction efficiency and range of silyl groups that can be introduced to aryl chlorides have been limited. Recently, we have developed a new class of silylating reagents, silylsilanolates. During our investigation of the reactivity of silylsilanolates, we found that silylsilanolates can be used as precursors of silylnickel species. Herein we report a nickel-catalyzed silylation reaction of aryl chlorides with silylsilanolates. Details of the optimization and reaction scope will be discussed.

Keywords : Silylsilanolate; Silylation; Nickel catalyst

ハロゲン化アリールのシリル化反応はアリールシランを合成する有力な手法である。ハロゲン化アリールとしてはヨウ化物や臭化物が主に使われているが、塩化アリールのシリル化反応はほとんど研究が進んでいない。シリル化剤としてジシラン[1)]、シリルボラン[2)]、ヒドロシラン[3)]が利用されるが、反応効率が低く、また導入できるシリル基に制限があった。

当研究室ではシリル化剤として新たにシリルシラノラートを開発し、その反応性を活用して各種シリル化反応の開発に取り組んでいる。今回我々はシリルシラノラートを用いると、ニッケル触媒存在下、既存の塩化アリールのシリル化よりも穏和な条件で効率よく反応が進行することを見いだした。本講演ではシリル化反応の条件検討や基質適用範囲の詳細について報告する。



1) E. McNeill, T. E. Barder, S. L. Buchwald, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3785.
2) J. Jia, X. Zeng, Z. Liu, L. Zhao, C.-Y. He, X.-F. Li, Z. Feng, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2816.
3) H. Miura, Y. Masaki, Y. Fukuta, T. Shishido, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 2642.

© The Chemical Society of Japan