7 員環構造を有するトリアルコキシシリル基の開発と利用

(京大院理)〇佐橋 遼平・齊藤 颯・下川 淳・依光 英樹 Development of 7-membered Trialkoxysilyl Group and its Application (*Graduate School of Science, Kyoto University*) 〇 Ryohei Sahashi, Hayate Saito, Jun Shimokawa, Hideki Yorimitsu

Compared to other organometallic reagents, organosilicon compounds are more stable to water and air and have lower toxicity. However, the more stable and easier to handle organosilicon compounds are, the less reactive they are as organometallic reagents. A 7-membered dialkoxysilyl group 1 was found to be stable and survive various conditions during conversions of other functional groups. Transformations of 1 proceeded smoothly in the presence of appropriate activators. However, its reactivity was slightly inferior to trialkoxysilyl groups. We report herein that a 7-membered trialkoxysilyl group 2 can be activated more easily than 1 and be converted under milder conditions compared with those for 1. In addition, silyl group 2 is compatible with various conventional reaction conditions.

Keywords: Organosilicon; Silyl group; Steric protection; Cyclic structure.

有機ケイ素化合物は他の有機金属反応剤に比べて水や空気に対し安定であり、毒性も低く理想的な反応剤である。しかし、安定で取り扱い容易な有機ケイ素反応剤は反応性に乏しい。高い安定性と特定の条件下での十分な反応性を兼ね備えた有機ケイ素反応剤を実現することを目指し、当研究室では7員環構造を有するジアルコキシシリル基1を開発したり。シリル基1は様々な条件下で安定である一方、適切な活性化剤存在下では檜山カップリングや玉尾-Fleming酸化などの変換が円滑に進行した。しかし、トリアルコキシシリル基と比較すると活性化がやや難しく、反応性が劣ることが判明した。

今回我々はトリアルコキシシリル基のすぐれた反応性と7員環構造に基づく高い安定性の両立を期待してトリアルコキシシリル基2を開発し、その反応性と安定性を調査した。その結果、シリル基2はシリル基1と比較して活性化が容易であり、1よりも温和な条件で種々の変換が可能であった。また既存のトリアルコキシシリル基よりも安定で、様々な反応条件・反応剤と共存できることが分かった。

$$\begin{array}{c|c}
\uparrow Si - Me \\
1 & 2 & Transformation of \mathbf{R}^1

$$\begin{array}{c}
\uparrow Si - OEt \\
\downarrow Si - OEt \\
\downarrow O \\
\downarrow Transformation of \mathbf{R}^2

$$\begin{array}{c}
\uparrow Si - OEt \\
\downarrow O \\$$$$$$

1) H. Saito, J. Shimokawa, H. Yorimitsu, submitted.