

7員環構造を有するテトラアルコキシシランと有機金属反応剤の逐次的求核置換反応

(京大院理) ○前田 紘希・一入 賢之朗・下川 淳・依光 英樹

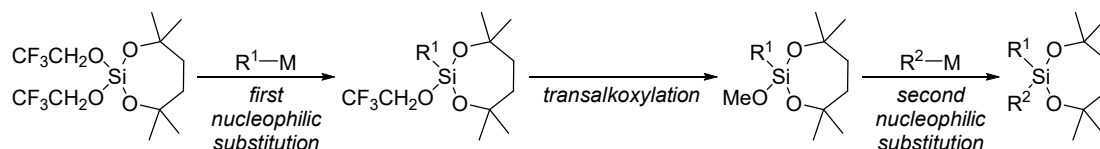
Sequential Nucleophilic Substitution Reactions of Organometallic Reagents to 7-Membered Tetraalkoxysilanes (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Hiroki Maeda, Kenshiro Hitoshio, Jun Shimokawa, Hideki Yorimitsu

Nucleophilic substitution reaction of organometallic reagents to silicon electrophiles substituted with multiple alkoxy groups is one of the most useful methods for the synthesis of organosilanes.¹⁾ Various alkoxy silanes can also be synthesized by those transformations despite the risk of problematic overreaction. In order to suppress the overreaction, these substitution reactions usually require an excess amount of silicon electrophiles or lower reaction temperature. We recently reported a 7-membered dialkoxysilane that is equipped with both high stability and on-demand reactivity.²⁾ By taking advantage of its stability, we found that overreaction could be suppressed for the reaction between organometallic reagents and 7-membered tetraalkoxysilanes. After transalkoxylation of the trialkoxysilanes, second nucleophilic substitution reaction proceeded on the silicon center to afford unsymmetrically substituted silanediol derivatives. The effect of alkoxy groups on silicon atoms and the reaction scope will be discussed.

Keywords: *Tetraalkoxysilane; Organometallic Reagent; Organosilane*

アルコキシシランの有力な合成法の一つとして、複数のアルコキシ基を有するケイ素求電子剤と有機金属反応剤の求核置換反応が挙げられる¹⁾。この反応を用いることで種々のアルコキシシランを合成できるが、過剰反応が進行しやすいことが課題であり、その抑制のためにケイ素求電子剤を過剰に用いたり、低温で反応を行うなどの工夫が必要だった。

最近当研究室では、嵩高い7員環構造を有するアルコキシシランが十分な反応性と高い安定性を兼ね備えることを報告した²⁾。今回我々はその安定性を利用し、7員環構造を有するテトラアルコキシシランと有機金属反応剤を反応させることで一回のみ置換反応が進行し、過剰反応を抑制できることを見いだした。さらに反応生成物であるトリアルコキシシランに適切な処理を施した後に異なる有機金属反応剤を反応させることで、二つの異なる置換基をケイ素原子上に導入できることがわかった。本講演ではケイ素原子上のアルコキシ基の影響や基質適用範囲について報告する。



1) A. S. Manoso, C. Ahn, A. Soheili, C. J. Handy, R. Correia, W. M. Seganish, P. DeShong, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8305.

2) H. Saito, J. Shimokawa, H. Yorimitsu, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9546.