

新たな置換様式を有するシリルシラノラートの合成

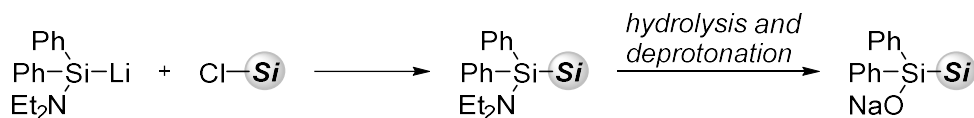
(京大院理) ○原田 布由樹・山岸 拓幹・一入 賢之朗・下川 淳・依光 英樹
 Synthesis of Silylsilanolates with New Substitution Patterns (*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Fuyuki Harata, Hiroki Yamagishi, Kenshiro Hitoshio, Jun Shimokawa, Hideki Yorimitsu

Disilanes, hydrosilanes, and silylboranes are mainly used as silylating reagents in conventional silylation of aryl halides despite limitations in the reaction efficiency and the scope with respect to silyl groups. We recently reported Pd¹⁾ and Ni²⁾ catalyzed silylation of aryl halides using sodium silylsilanolates as silylating reagents under mild conditions. However, our procedure for the synthesis of silylsilanolates was viable only for a limited structural variety of silylsilanolates. Thus, we worked on the development of new synthetic methods for silylsilanolates. Herein, we report the synthesis of silylsilanolates with new substitution patterns by the reaction between aminosilyllithium³⁾ and chlorosilanes followed by hydrolysis and deprotonation. Silylation reactions with newly synthesized silylsilanolates will be also reported.

Keywords : Silylsilanolate; Silylation; Silyllithium

ハロゲン化アリのールのシリル化反応では、主にジシラン、ヒドロシラン、シリルボランがシリル化剤として利用されるが、これらのシリル化剤には安定性やトランスメタル化の起こりやすさに改善の余地があり、また導入可能なシリル基も限定的であった。

当研究室ではシリル化剤としてシリルシラノラートを開発し、パラジウム触媒¹⁾やニッケル触媒²⁾と組み合わせることで、ハロゲン化アリのールのシリル化反応が穏和な条件で進行することを報告している。しかし、従来法で合成可能なシリルシラノラートは、導入される末端シリル基の多様性に問題を残していた。そこで今回我々は、多様なシリル基を供与できるシリルシラノラートの合成法の確立に取り組んだ。その結果、アミノシリルリチウム³⁾とクロロシランを反応させた後に、加水分解および脱プロトン化を行うことで、新しい置換様式を有するシリルシラノラートが合成できることを見いだした。新しく合成されたシリルシラノラートを用いたシリル化反応についても併せて報告する。



1) H. Yamagishi, H. Saito, J. Shimokawa, H. Yorimitsu, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10095.

2) K. Hitoshio, H. Yamagishi, J. Shimokawa, H. Yorimitsu, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6867.

3) K. Tamao, A. Kawachi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3989.