

ルテニウム触媒を用いたエチル置換ジヒドロオリゴシランの選択的モノアルケニル化反応

(群馬大院理工) ○菅野 研一郎・川和田 優香里・久新 荘一郎

Ruthenium-Catalyzed Selective Monoalkenylation of Ethyl-Substituted Dihydrooligosilanes
(Graduate School of Science and Technology, Gunma University) ○Ken-ichiro Kanno, Yukari Kawawada, Soichiro Kyushin

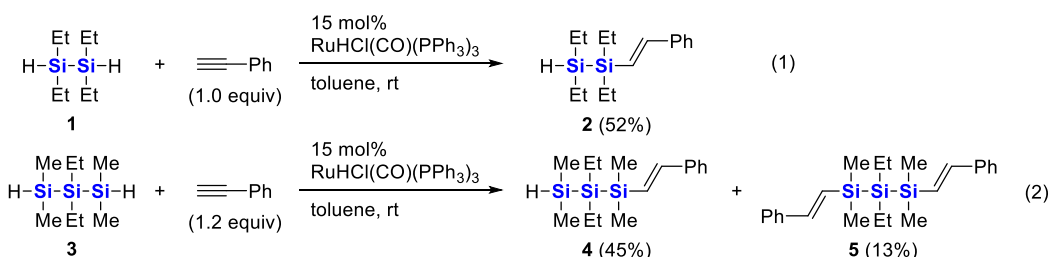
Previously, we reported synthesis of σ - π -conjugated oligosilanes by ruthenium-catalyzed hydrosilylation of alkynes with hydrooligosilanes.¹⁾ In this work, this reaction is applied to various ethyl-substituted dihydrooligosilanes that are selectively hydrosilylated at only one of the two hydrosilane moieties to afford the corresponding unsymmetrical oligosilanes.

The reaction of tetraethylidisilane **1** with phenylacetylene in the presence of a catalytic amount of $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ produced the corresponding monoalkenylated disilane **2** (Eq. 1). The reaction with 2,2-diethyltrisilane **3** also selectively produced the corresponding monoalkenyltrisilane **4** (Eq. 2). However, the reactions using disilane **2**, $\text{H}(\text{SiEt}_2)_3\text{H}$, and $\text{HSiMe}_2(\text{SiEt}_2)_2\text{SiMe}_2\text{H}$ did not give the desired products due to silicon chain cleavage. These results can be ascribed to the reduced reactivity of the hydrosilane moieties due to the bulkiness of the ethyl groups.

Keywords : Hydrosilylation; Oligosilane; Ruthenium Catalyst

先に当研究室では、ルテニウム触媒を用いたアルキンとヒドロオリゴシランのヒドロシリル化反応による σ - π 共役オリゴシランの簡便合成を報告している¹⁾。本研究では、種々のエチル置換ジヒドロオリゴシランにこの反応を適用したところ、2つのヒドロシラン部位のうち、一方だけでヒドロシリル化したモノアルケニルオリゴシランが選択的に得られた。

$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ を触媒に用い、テトラエチルジシラン **1** とフェニルアセチレンを反応させると、対応するモノアルケニル化物 **2** が生成した (式 1)。2,2-ジエチルトリシラン **3** のヒドロシリル化反応でも、対応するモノアルケニル化物 **4** が優先的に生成した (式 2)。しかし、ジシラン **2**、 $\text{H}(\text{SiEt}_2)_3\text{H}$ 、 $\text{HSiMe}_2(\text{SiEt}_2)_2\text{SiMe}_2\text{H}$ を用いて同様な反応を行うと、ケイ素鎖の切断が優先し、目的のヒドロシリル化物は得られなかった。これらの結果は、エチル基のかさ高さによりヒドロシラン部位の反応性が低下したことが原因であると推測される。



1) K. Kanno, Y. Aikawa, S. Kyushin, *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61, 152274.