ロジウム触媒を用いたアルキンの分子内および分子間ヒドロ官能 基化による含ケイ素環状化合物の選択的な合成

(九大先導研¹・九大院総理工²) ○藤 和人²・関根 康平¹²・國信 洋一郎¹²
Rhodium-Catalyzed Selective Synthesis of Silicon-containing Cyclic Compounds by Intramolecular and Intermolecular Hydrofunctionalization of Alkynes (¹Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ²Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University) ○ Kazuto Fuji,² Kohei Sekine,¹² Yoichiro Kuninobu¹²²

In the case of molecules with two reaction sites, the selectivity for intramolecular and intermolecular reactions is sometimes a problem. For instance, platinum-catalyzed hydrosylilation of (2-hydrosilylaryl)alkynes 1 with an alkyne moiety and a hydrosilyl group afforded a mixture of benzosiloles and polymeric products by intramolecular and intermolecular hydrosilylation. In this research, we investigated the rhodium-catalyzed hydrosilylation of 1 to control the selectivity of intramolecular and intermolecular reactions. We revealed that intramolecular and intermolecular reactions could be controlled by changing the phosphine ligands of the rhodium complex to afford three types of silicon-containing cyclic compounds 2–4 with high selectivity.

Keywords: Rhodium Catalyst; Silylation; Alkyne; Cyclization; Silicon-containing Cyclic Compound

分子内に2か所の反応点をもつ分子では、分子内および分子間反応の競合が問題となる。分子内にアルキン部位とヒドロシリル基を有する(2ーヒドロシリルアリール)アルキン1の白金触媒によるヒドロシリル化では、分子内および分子間反応の進行により、ベンゾシロールおよびポリマーの混合物が得られるり。本研究では、分子内および分子間反応の制御を目的として、ロジウム触媒を用いる化合物1のヒドロシリル化を検討した。その結果、ロジウム触媒におけるホスフィン配位子を変えることにより、分子内および分子間反応を制御することに成功した。分子内反応では高選択的にベンゾシロール2が得られ、分子間反応では異なる構造を有する2種類の含ケイ素環状分子3および4がそれぞれ高選択的に得られた。

✓ Ligand control ✓ High selectivity ✓ Novel silacyclic compounds

1) Märkl, G.; Berr, K.-P. Tetrahedron Lett. 1992, 33, 1601.