

ルテニウム触媒を用いた第二級シランの再分配反応による第三級シランの合成

(群馬大院理工) ○横家穂奈美・菅野研一郎・久新莊一郎

Synthesis of Tertiary Silanes by Ruthenium-Catalyzed Redistribution Reactions of Secondary Silanes (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Honami Yokoya, Ken-ichiro Kanno, Soichiro Kyushin

Redistribution reactions of organosilanes have recently attracted much attention as a method of Si–C bond formation without organolithium and -magnesium reagents. However, most of the precedent examples have used primary silanes, and only a few examples using secondary and tertiary silanes have been reported. In this study, we found that a catalyst system combining [(*p*-cymene)RuCl₂]₂ with a phosphine ligand shows good activity in the redistribution of secondary silanes to afford the corresponding tertiary silanes.

The results of the redistribution reactions under various conditions are shown in Table 1. Although almost no reaction proceeded without a phosphine ligand (entry 1). Addition of ligands dramatically improves the reactivity (entries 2 and 3). Among the examined ligands, DPPB showed the highest catalytic activity (entry 3). The catalyst system is applicable to a series of diarylsilanes having electron-donating and -withdrawing groups on the benzene rings (entries 4–7).

Keywords : Redistribution Reaction; Ruthenium Catalyst; Phosphine Ligand; Hydrosilane

有機シラン類の置換基の再分配反応は有機リチウムおよびマグネシウム反応剤を用いない Si–C 結合生成法として、近年注目を集めている。しかし既存の例のほとんどは第一級シランを用いる反応で、第二級および第三級シランを用いた例はわずかし報告されていない。本研究では、[(*p*-cymene)RuCl₂]₂ にホスフィン配位子を組み合わせた触媒系が第二級シランの再分配反応に良好な活性を示し、対応する第三級シランを与えることを見出した。

種々の配位子の存在下で反応を行なった結果を表 1 に示す。ホスフィン配位子がないと反応はほとんど進行しなかったが (entry 1)、配位子を添加すると大幅に収率が向上した (entries 2 and 3)。検討した配位子の中では DPPB が最も高い活性を示した (entry 3)。この触媒系はベンゼン環上に電子供与基や電子求引基をもつ広範なジアリールジヒドロシランに適用可能である (entries 4–7)。

Scheme 1

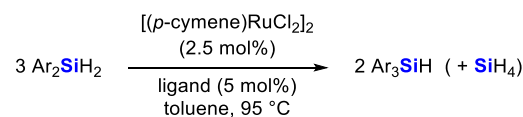


Table 1. Effects of Various Phosphine Ligands on Redistribution Reactions of Diarylsilanes

entry	ligand	Ar	time / h	yield / % ^a
1	–	Ph	21	3
2	PPh ₃	Ph	21	48
3	DPPB	Ph	23	67
4	DPPB	4-NMe ₂ C ₆ H ₄	66	67 (60)
5	DPPB	4-MeC ₆ H ₄	24	68 (47)
6	DPPB	4-MeOC ₆ H ₄	24	70 (60)
7	DPPB	4-ClC ₆ H ₄	24	63 (54)

^aDetermined by ¹H NMR. Isolated yields are given in parentheses.