

官能性ジシラニルボランの合成と遷移金属触媒反応

(京都大学¹・京都工芸繊維大学²) ○李 嘉瑩¹・大村 智通²・杉野目 道紀¹

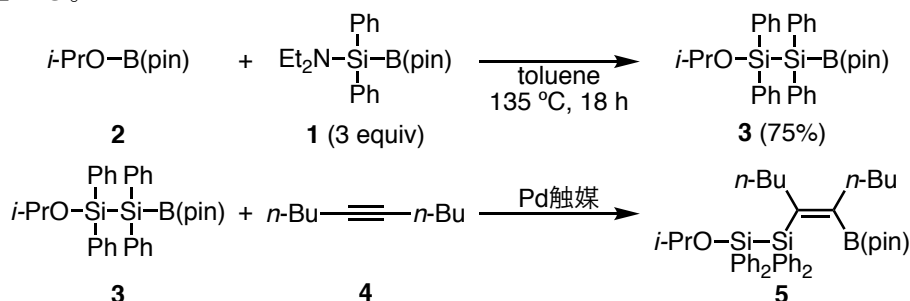
Functionalized Disilanylboronic Esters: Synthesis and Transition-Metal-Catalyzed Reaction
(¹Kyoto University, ²Kyoto Institute of Technology Graduate School of Engineering) ○Jiaying Li,¹ Toshimichi Ohmura,² Michinori Sugimoto¹

We reported syntheses and reactivities of silylboronic esters FG-SiR₂-B(pin) bearing an alkoxy or amino group on the silicon atoms. In this study, we examined the syntheses and reactivity of functionalized disilanylboronic esters FG-SiR₂-SiR₂-B(pin). We established a synthetic method of *i*-PrO-SiPh₂-SiPh₂-B(pin) (**3**) by the reaction of *i*-PrO-B(pin) (**1**) with Et₂N-SiPh₂-B(pin) (**2**), where the O-B bond of **1** underwent sequential insertion of diphenylsilylene. A palladium-catalyzed reaction of **3** with 5-decyne led to the addition of the Si-B bond of **3** across the carbon-carbon triple bond with no participation of the Si-Si bond in the reaction. Syntheses and reactivities of amino-functionalized disilanylboronic esters will also be discussed in this presentation.

Keywords : Disilanylboronic Ester; Boryldisilane; Silylboronic Ester; Silylene; Insertion

我々はこれまでに、ケイ素上にアルコキシ基やアミノ基を有する官能性シリルボラン FG-SiR₂-B(pin)の合成法を確立し、これを用いた特徴ある遷移金属触媒反応を開発してきた¹。今回、その発展型反応剤として官能性ジシラニルボラン FG-SiR₂-SiR₂-B(pin)に着目し、シリレンの挿入反応に基づく合成法を確立するとともに、有機ケイ素化合物合成への応用に取り組んだ。

イソプロポキシボラン **2** に対し 3 当量の **1** をトルエン中 135 °C で反応させたところ、酸素-ホウ素結合に対するジフェニルシリレンの連続挿入が進行し、イソプロポキシ基を有するジシラニルボラン **3** が良好な収率で生成することを見出した。次に、パラジウム触媒存在下で **3** と 5-デシンを反応させたところ、ケイ素-ケイ素結合を保ったままケイ素-ホウ素結合の付加が進行し、**5** が立体選択的に生成することを明らかにした。発表では、ジエチルアミノ基を有するジシラニルボランの合成と反応についても述べる。



1) T. Ohmura, K. Masuda, H. Furukawa, M. Sugimoto, *Organometallics* **2007**, 26, 1291-1294.

T. Ohmura, K. Masuda, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1526-1527.