

ケイ素ポルフィリン錯体を用いたアリールアルデヒドのシアノシリル化反応

(東北大院理¹⁾ ○渡邊 敬太郎¹・石田 真太郎¹・岩本 武明¹

Cyanosilylation of Aryl Aldehydes by a Silicon Porphyrin Complex (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Keitaro Watanabe,¹ Shintaro Ishida,¹ Takeaki Iwamoto¹

As cyanosilylation of carbonyl compounds affords versatile cyanohydrin silyl ethers, many kinds of catalysts for cyanosilylation such as alkaline metals, transition metals, and Lewis bases have been investigated. However, catalyst-free cyanosilylation is limited. Recently, we have reported that catalyst-free hydrosilylation of CO₂ at room temperature by a silicon porphyrin complex having hydrides as axial ligands. Hence, we anticipated that cyano groups as axial ligands of silicon porphyrin complexes also exhibit nucleophilic character. Herein, we report catalyst-free cyanosilylation of arylaldehydes by newly synthesized silicon porphyrin complex **1** (Scheme 1). Reaction of benzaldehyde with **1** afforded a diastereomeric mixture of cyanosilylated products **2a**. In a similar manner, cyanosilylation of arylaldehydes with an electron-donating or electron-withdrawing substituent proceeded.

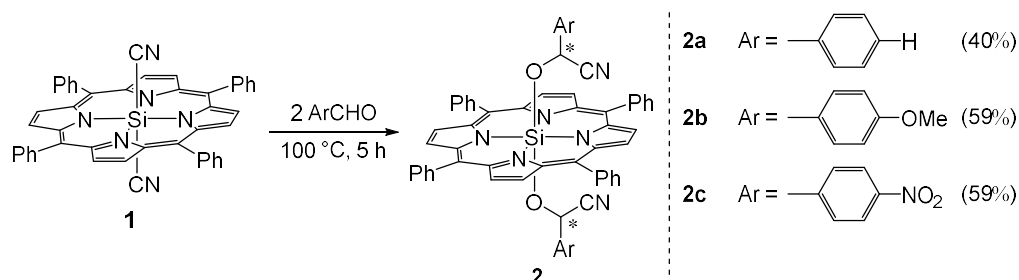
Keywords : Cyanosilylation; Porphyrin; Aryl Aldehyde

カルボニル化合物へのシアノシリル化は、合成化学的に有用なシアノヒドリンシリルエーテルを与える。そのためこの反応を触媒する様々な化合物について研究が行われているが、無触媒シアノシリル化の例は限られている¹⁾。

先に我々は、ケイ素ポルフィリンの軸配位子の水素が高い求核性を持ち、この性質が二酸化炭素の室温かつ無触媒でのヒドロシリル化に適用できることを報告した²⁾。この結果から、ケイ素ポルフィリン錯体の軸配位子は高い求核性を示すことが期待された。今回我々は、軸配位子としてシアノ基を持つケイ素ポルフィリン **1** を新たに合成し、**1** を用いたカルボニル化合物の無触媒シアノシリル化を検討した。

1 に対し、100 °C で種々のアリールアルデヒドを作用させた結果、期待した無触媒シアノシリル化が進行し、対応するケイ素ポルフィリン **2** が得られた。本反応は電子豊富、あるいは電子不足のアリールアルデヒドにも適用可能であった。

Scheme 1



1) Pahar, S.; Kundu, G.; Sen, S. S. *ACS Omega* **2020**, 5, 25477. 2) Ishida, S.; Hatakeyama, T.; Nomura, T.; Matsumoto, M.; Yoshimura, K.; Kyushin, S.; Iwamoto, T. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 15811.