

トリアリールボランによるケイ素＝酸素二重結合の活性化

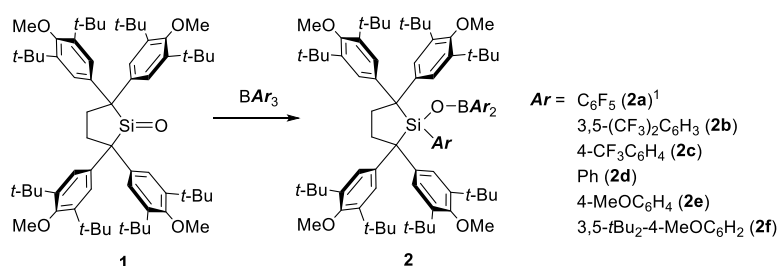
(東北大院理) ○坂本 健悟・小林 良・石田 真太郎・岩本 武明

Activation of a silicon-oxygen double bond by triarylboranes (¹*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Kengo Sakamoto, Ryo Kobayashi, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto

As Si=O doubly bonded compounds are highly reactive due to the remarkably polarized and weak π -bonds, their synthesis and isolation have been achieved by the electronic stabilization such as an electron donation by neighboring substituents and Lewis base coordination. Recently, we have reported the isolation of a kinetically stabilized silicon analogue of ketone (silanone) (**1**)¹ which enables us to investigate the properties and reactivity of the genuine Si=O bond. Herein, we report the aryl migration from boron to silicon atoms in the reactions of **1** with triarylboranes. Reactions of **1** with a triarylborane afforded the corresponding boroxysilanes (**2a-2f**). Silanone-triarylborane complexes are plausible intermediates in these reactions. Electrophilicity of unsaturated silicon atom of the silanone would increase by the coordination of the oxygen atom to triarylboranes, which should be responsible for the facile aryl migrations. **Keywords** : Silanone; Aryl Migration; Bond Activation

ケイ素＝酸素二重結合 (Si=O 結合) 化合物は、Si=O 結合の高度な分極に由来した高い反応性を有する。そのため、Si=O 結合化合物の合成や単離は求電子性ケイ素への隣接置換基からの電子供与やルイス塩基の配位等によって電子的に安定化されたものがほとんどであった。最近当研究室では、ケトンのケイ素類縁体であるシラノンをかさ高いアルキル基によって保護することにより化合物 **1** として合成および単離することに成功し、Si=O 結合本来の性質や反応性の探求を可能にした¹。シラノン **1** はトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン B(C₆F₅)₃ と反応し、ホウ素上からケイ素上へアリール基が転位したボロキシシラン **2a** を与えた (Figure 1)¹。類似の転位反応はこれまでの Si=O 結合化合物やカルボニル化合物において報告例がないため、本研究ではさらに **1** と種々のトリアリールボランとの反応について追究した。

シラノン **1** は種々のトリアリールボランと反応し、対応するボロキシシラン **2b-2f** を与えた。実験結果や理論計算から、シラノンの酸素原子がトリアリールボランに配位することでケイ素原子の求電子性が増大することが示唆された。



1) R. Kobayashi, S. Ishida, T. Iwamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9425-9428.