

担持 Au 触媒による活性エステルの脱炭酸型シリル化

(東京都立大学¹・水素エネルギー社会構築推進研究センター²・京大 ESICB³)

○飴山 楓¹・三浦 大樹^{1,2,3}・宍戸 哲也^{1,2,3}

Decarboxylative silylation of redox-active esters by supported Au catalysts

(¹Tokyo Metropolitan University, ²Research Center for Hydrogen Energy-based Society, ³ESICB Kyoto University) ○Kaede Ameyama,¹ Hiroki Miura,^{1,2,3} Tetsuya Shishido^{1,2,3}

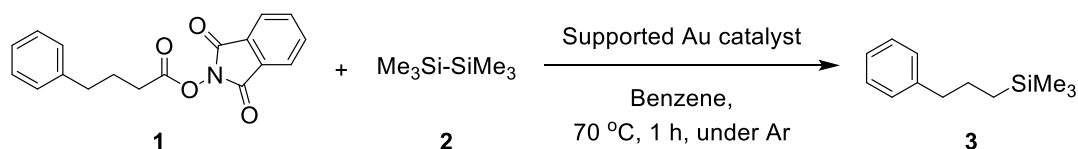
Organosilicon compounds are useful in a wide range of fields such as pharmaceutical chemistry and materials science. Hence, the development of reusable heterogeneous catalysts effective for the synthesis of organosilicon compounds is desired from the viewpoints of sustainable chemistry. On the other hand, redox-active esters can be readily synthesized from abundant and inexpensive carboxylic acids, and various decarboxylative cross-coupling reactions using their redox property have been reported. In this study, we found that decarboxylative silylation of redox-active esters proceeded efficiently in the presence of supported Au catalysts to give the corresponding organosilicon compounds in good yields. In addition, the substrate scope was investigated in detail.

The reaction of redox-active ester (**1**) with hexamethyldisilane (**2**) in benzene proceeded efficiently over supported Au catalysts to obtain the corresponding alkyl silane (**3**). Furthermore, this catalytic system showed high activity for the silylation of various primary and secondary alkyl esters and disilanes.

Keywords : *Silylation; Supported Au catalyst; Redox-active ester*

有機ケイ素化合物は医薬品や材料合成等の幅広い分野で有用性を示す化合物であり、環境負荷やコストの観点から再利用可能な不均一系触媒を用いた合成法の開発が望まれている。一方、レドックス活性エステルは豊富で安価なカルボン酸から容易に合成可能であり、その酸化還元特性を利用した脱炭酸型クロスカップリング反応が様々報告されている。本研究では、担持 Au 触媒存在下においてレドックス活性エステルの脱炭酸型シリル化反応が効率的に進行し、対応する有機ケイ素化合物が良好な収率で得られることを見出した。またその基質適用範囲を詳細に検討した。

レドックス活性エステル (**1**) と hexamethyldisilane (**2**) の反応を benzene 溶媒中にて検討したところ、担持 Au 触媒存在下で効率的に反応が進行し、目的のアルキルシラン (**3**) が良好な収率で得られた (Scheme 1)。さらに、基質適用範囲を検討したところ、本触媒系は種々の 1 級・2 級アルキルエステルおよび様々なジシランが適用可能であり、対応するアルキルシランがそれぞれ良好な収率で得られることがわかった。



Scheme 1. Decarboxylative silylation of redox-active ester by supported Au catalyst