

パラジウム錯体を用いたケイ素-アルコキシ結合のアリール化

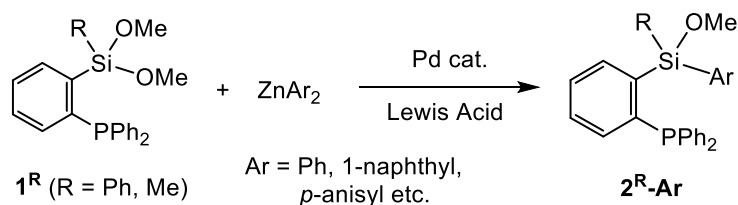
(阪府大) ○河原陽乃介・北村功樹・亀尾 肇・松坂裕之

Palladium-Catalyzed Arylation of (Alkoxy)silanes (*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*) ○Younosuke Kawahara, Koki Kitamura, Hajime Kameo, Hiroyuki Matsuzaka

There have been little examples of the catalytic coupling reactions using alkoxy silanes as coupling partners due to their fairly strong Si–O bond. We have previously reported the Sila-Negishi coupling reactions of fluoro-silanes,¹⁾ in which the cleavage of the strong Si–F bond was enabled by the nucleophilic activation through the Pd/Ni→Si–F interaction. On the basis of these finding, we envisioned the catalytic arylation of (alkoxy)silanes. In this study, we firstly employed the phosphine-(dimethoxy)silane **1** as a substrate, and found that the Negishi-type coupling reaction proceeded with a Pd catalyst in the presence of MgI₂. Through the scopes of aryl reagents, the introduction of 4-biphenyl and bulky 1-naphthyl groups as well as the aryl groups with electron-donating (OMe, NMe₂) and electron-withdrawing (F, Cl) substituents has been achieved. Mechanistic investigations through stoichiometric reactions and DFT calculations demonstrated that the (alkoxy)silanes were nucleophilically activated through the Pd→Si–O interaction and the subsequent cleavage of the strong silicon-oxygen bond was induced by Lewis acids.

Keywords : Alkoxy silane; Lewis Acid; Cooperative Activation; Bond Cleavage; Palladium

アルコキシシランの強固なケイ素-酸素結合を触媒的に変換した例はほとんどない。最近、我々のグループでは、フルオロシランのシラ根岸カップリング反応を報告している¹⁾。その反応では、Pd/Ni→Si–F 相互作用によりケイ素-フッ素結合が求核的に活性化されることで、ルイス酸との反応で結合切断が実現される。その知見を基に、本研究では、リン部位を有するアルコキシシラン **1** の触媒的な変換に取り組んだ。その結果、ルイス酸として MgI₂ を用いることで、目的のシラ根岸カップリング反応が進行することを見出した。さらに、アリール試薬を検討して、嵩高いアリール基のみならず、電子供与性および電子吸引性置換基を有するアレーンも問題なく導入できることを確認した。また、化学量論反応および DFT 計算を通して、Pd→Si–O 相互作用の誘起により、アルコキシシランが求核的に活性化されることで、強固なケイ素-酸素結合の切断が実現されることを明らかにした。



1) H. Kameo, H. Yamamoto, K. Ikeda, T. Isasa, S. Sakaki, H. Matsuzaka, Y. García-Rodeja, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14039–14044