

担持 Au 触媒を用いるジシランによる sp^3 C–O 結合のシリル化

(東京都大¹・東京都大水素社会セ²・京大 ESICB³) ○土井 雅文¹・安井 祐希¹・三浦 大樹^{1,2,3}・宍戸 哲也^{1,2,3}

Silylation of sp^3 C–O bonds with disilanes by supported Au catalysts

(¹Tokyo Metropolitan Univ., ²Research Center for Hydrogen Energy-based Society, ³ESICB Kyoto Univ.) ○Masafumi Doi,¹ Yuki Yasui,¹ Hiroki Miura,^{1,2,3} Tetsuya Shishido,^{1,2,3}

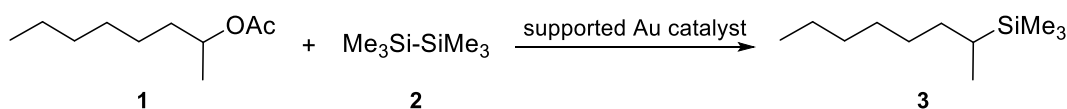
Organosilicon compounds can often be seen as key intermediates of pharmaceuticals, agrochemicals, and functional materials. Although hydrosilylation of alkene or silylation of sp^3 C–X bonds (X = halogen) are excellent methods for generating C–Si bond, these methods have drawbacks such as poor functional group compatibility and regioselectivity. In this study, we found that silylation of various sp^3 C–O bonds in the presence of supported Au catalyst and disilane as a silicon source proceeded efficiently to furnish the corresponding organosilicon compounds in high yields.

The reaction of 2-octyl acetate (**1**) and hexamethyldisilane (**2**) in toluene proceeded over supported Au catalyst to give the desired alkyl silane (**3**) in high yield. The supported Au catalyst showed high activity for silylation of various alkyl-, allyl-, benzyl and propargyl esters.

Keywords : Au nanoparticles; Organosilicon compound; Silylation

有機ケイ素化合物は、医薬品や農薬、機能性材料などの高付加価値分子を得るために幅広く利用される有用な合成中間体であり、その合成法について精力的に研究されている。 sp^3 C–Si 結合を生成する手法として、アルケンのヒドロシリル化やハロゲン化アルキルを求電子剤とする求核置換反応があるが、基質適用性や生成物の位置選択性制御が課題である。本研究では、安価なアルコールから容易に合成が可能である脂肪族エステルシリル化に着目して検討を行った結果、担持 Au 触媒存在下、ジシランをケイ素源として用いることにより、 sp^3 C–O 結合の切断と続く sp^3 C–Si 結合形成が高選択的に進行し、様々な有機ケイ素化合物が効率的に得られることを見出した。

2-Octyl acetate (**1**)と hexamethyldisilane (**2**)の反応を toluene 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の検討を行ったところ、担持 Au 触媒は種々のアルキル、アリル、ベンジル、プロパルギルエステルのシリル化に対して高い活性を示した。



Scheme 1. Silylation of alkyl acetate over supported Au catalyst