担持金触媒を用いたエステル C(sp³)-O 結合のヒドロシランによるシリル化

(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) ○安井 祐希¹・土井 雅文¹・三浦 大樹 ¹,2,3・宍戸 哲也 ¹,2,3

Silylation of C(sp³)—O bonds of esters by hydrosilanes in the presence of supported Au (¹*Tokyo Metropolitan University*, ²*Research Center for Hydrogen Energy-based Society*, ³ *ESICB Kyoto University*) ○ Yuki Yasui, ¹ Masafumi Doi, ¹ Hiroki Miura, ¹.2.3 Tetsuya Shishido, ¹.2.3

Since organosilicon compounds are useful synthetic intermediates for functional materials such as pharmaceuticals, silicones and silane coupling reagents, efficient synthetic methods of organosilicon compounds have been widely investigated. Despite high stability and structural variety of hydrosilanes, the use of hydrosilanes as silicon sources for organosilicon compounds is difficult due to high reactivity of hydride. While esters can be easily obtained from alcohol, there are few examples of using alkyl esters as alkylating agents. In this study, we found that supported Au catalysts catalyzed silylation of C(sp³)–O bonds of alkyl esters with hydrosilane to give organosilicon compounds selectively.

The reaction of decyl acetate (1) and triethylsilane (2) proceeded in the presence of supported Au catalysts to give the desired alkylsilane (3) in high yield. Supported Au catalyst showed high activity for silylation of various substrates having $C(sp^3)$ —O bonds.

Keywords: silylation, hydrosilane, Supported Au Catalysts

有機ケイ素化合物は医薬品や農薬等の機能性材料へ容易に変換可能な合成中間体である他、シリコーンやシランカップリング剤にも利用されることから、その合成法が広く研究されている。ヒドロシランは安定であり、置換基の異なる様々な試薬も容易に入手可能である。しかし、ヒドリドの反応性が高くケイ素源としての利用は困難である。一方、アルキルエステルは対応するアルコールから容易に誘導可能であるものの、C(sp³)-O 結合の開裂が困難でありアルキル化剤としての検討例は少ない。本研究では、ヒドロシランによるアルキルエステルの C(sp³)-O 結合のシリル化が担持 Au触媒存在下で高選択的に進行することを見出した。

Decyl acetate (1)と triethylsilane (2)の反応を検討したところ、担持 Au 触媒存在下で 効率的に反応が進行し、アルキルシラン(3)が良好な収率で得られた(Scheme 1)。 さら に担持金触媒を用いたヒドロシランによるシリル化が、 $C(sp^3)$ —O 結合を有する様々な 基質に対して適用可能であることがわかった。

Scheme1 Silylation of decylacetate with hydrosilane on supported Au catalyst