

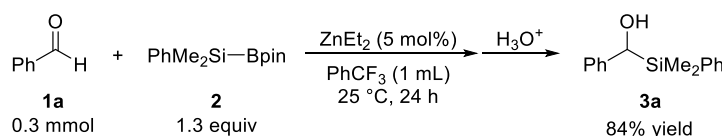
亜鉛触媒によるシリルボランを用いたアルデヒドのシリル化反応

Zinc-Catalyzed Silylation of Aldehydes Using Silylborane

京都大学大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 藤原 哲晶

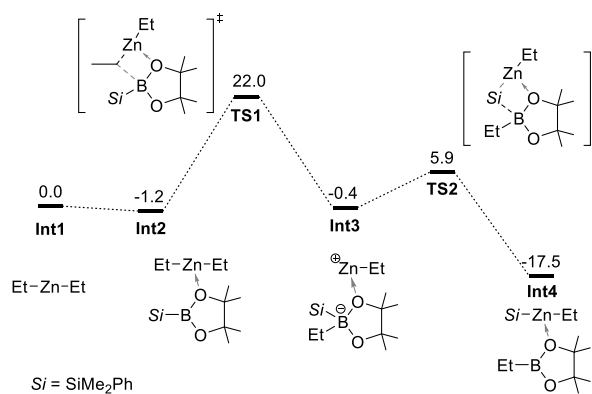
研究成果概要

有機ケイ素化合物は、その変換反応の多様さと容易さから合成中間体としての価値が広く認められている。したがって、有機化合物にケイ素官能基を導入する反応は合成上有用である。本研究では、亜鉛触媒とシリルボランを用いたアルデヒドへの求核的ケイ素導入反応の開発に取り組んだ。ベンズアルデヒド (**1a**) およびシリルボラン **2** をモデル基質とし、25 °C, 24 時間の条件において、トリフルオロメチルベンゼン溶媒中、5 mol% のジエチル亜鉛を添加した場合に、対応する α -シリルアルコール **3a** が収率 84% で得られた (スキーム 1)。



Scheme 1. Zn-catalyzed silylation of benzaldehyde

反応機構解析のため、活性種として想定されるシリル亜鉛化学種の生成経路に関して DFT 計算を実施した。ジエチル亜鉛 **Int1** にシリルボランの酸素原子が配位した中間体 **Int2** から亜鉛上のエチル基がホウ素上に移動した中間体 **Int3** が生成する。ここからホウ素上のケイ素が亜鉛上に移動してシリル亜鉛 **Int4** が生成する経路が見つかった。これら2つの素過程はそれぞれ 23.2 kcal/mol, 6.3 kcal/mol の活性化エネルギーを要することも明らかになった。今後、アルデヒドとの反応経路の探索を進める。



Scheme 2. Reaction coordinates of a silylzinc generation step (B3LYP-GD3BJ/SDD for Zn, 6-31G(d) for others; CPCM = CH₂Cl₂; Unit: kcal/mol)

発表論文(謝辞あり)

Paddle-Wheel Dirhodium Complexes Bearing Bulky Carboxylate Ligands: Synthesis and Catalysis in Carbene Insertion Reactions

K. Yamashita, K. Sato, Y. Tanji, J.-y. Hasegawa, T. Fujihara, *Chem. Asian J.* **18**, e202300223 (2023).