

周辺部がかさ高いホスファイト配位子を用いた銅触媒によるケトンの
ヒドロシリル化反応における反応機構解析

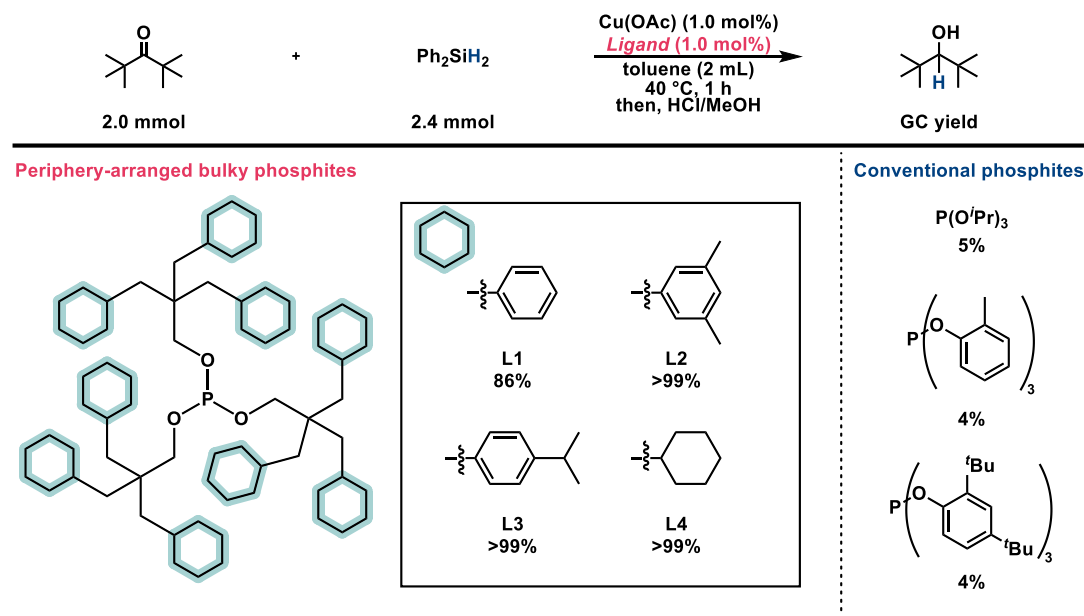
Mechanistic Analysis of Copper-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones
with Bulky Phosphite Ligands

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

本研究では、周辺部を修飾したかさ高いホスファイト配位子の設計・合成を行い、銅触媒反応によるケトンのヒドロシリル化反応において立体効果を検証した。その結果、周辺部の立体が高い触媒活性の発現に繋がることを見出した。この効果を DFT 計算による反応機構解析により検証した。

2,2,4,4-Tetramethyl-3-pentanone を基質とした反応を、 Ph_2SiH_2 をヒドリド源、 $\text{Cu}(\text{OAc})$ を触媒前駆体、ホスファイトを配位子として、トルエン溶媒中 40 °C、1 時間の条件で行った（スキーム 1）。周辺部がかさ高い配位子を用いた反応ではいずれも良好な収率で反応が進行するのに対し、近傍がかさ高いトリイソプロピルホスファイトやトリス-*o*-トルイルホスファイトでは反応はほとんど進行しなかった。



^aReaction Conditions: 2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone (2.0 mmol), Ph_2SiH_2 (2.4 mmol), $\text{Cu}(\text{OAc})$ (1.0 mol%), phosphite (1.0 mol%), toluene (2.0 mL), 40 °C, 1 h then HCl/MeOH (2.0 mL) was added. Yields were determined by GC analysis using *n*-tridecane or *n*-tetradecane as an internal standard.

Scheme 1. Cu-catalyzed hydrosilylation of 2,2,4,4-tetramethyl-3-pentanone using periphery-arranged phosphites as ligands.