

典型元素を活用した有機合成法の創出

Development of Molecular Transformation by means of Typical Elements

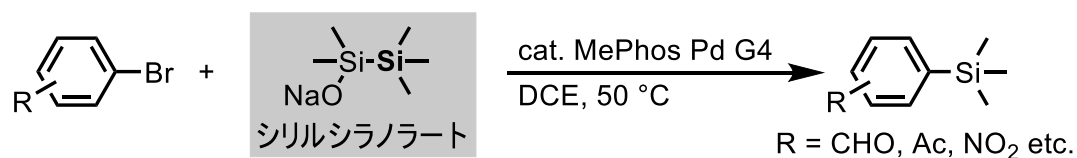
京都大学大学院理学研究科化学専攻有機化学研究室 下川 淳

研究成果概要

有機ケイ素化合物は合成中間体や機能性材料として広く用いられており、現代の有機化学に不可欠な分子群である。しかしその合成法は、過酷な反応条件や不安定な反応剤を必要とする場合が多く、有機ケイ素化学のさらなる発展を促す上で大きな制約となっていた。

今回我々は、シラノラート構造とジシラン構造を併せ持つシリルシラノートが優れたシリルアニオン源として働くと考え、パラジウム触媒を用いたハロゲン化アリールのシリル化反応への適用を試みた。その結果、塩基を用いずとも極めて温和な条件でシリル化反応が進行することを見いだした。本反応は、ヨウ化アリールから塩化アリールまでの幅広いハロゲン化アリールだけでなく、トリフルオロメタンスルホン酸アリールなどの擬ハロゲン化物も利用可能であった。また、トリメチルシリル基以外に *tert*-ブチルジメチルシリル基やベンジルジメチルシリル基を有するシリルシラノートが調製・利用可能であり、幅広いシリル基を簡便に導入できた。

DFT 計算を用いた反応機構解析により、シリルシラノートからパラジウム中心へのシリル基の転位過程において、他のシリルシラノート多量体が活性化に重要な役割を果たしていることを突きとめた。この知見は、今後新たなシリルシラノート類縁体を設計・利用する上で活用されると期待される。



発表論文(謝辞なし)

H. Yamagishi, H. Saito, J. Shimokawa, H. Yorimitsu, “Design, Synthesis, and Implementation of Sodium Silylsilanolates as Silyl Transfer Reagents”, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 10095. (DOI: 10.1021/acscatal.1c02733)