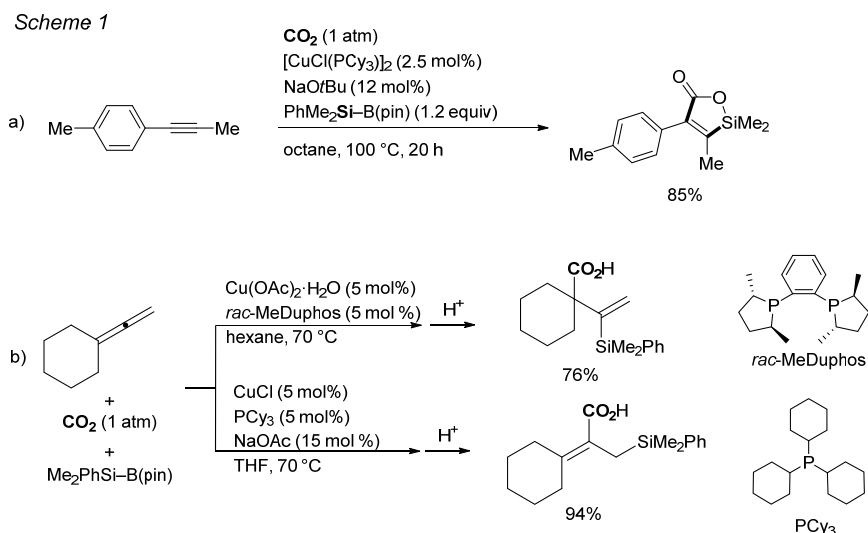


触媒有機化学に関する研究  
Studies on Catalytic Organic Chemistry

京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻 辻 康之

研究成果概要

我々は、銅触媒とケイ素源としてシリルボランを用いることによりアルキンのシラカルボキシ化反応が進行することを見出し、ケイ素原子を含む環状エステルであるシララク톤を効率良く得ることに成功した（スキーム 1 a）。本反応は、トリシクロヘキシルホスフィン (PCy<sub>3</sub>) を配位子とする銅触媒を用いて、1 気圧の雰囲気下オクタン中 100 °C で反応することにより進行する。様々な内部アルキンに適用可能であり、対応するシララク톤を良好な収率で得ることができた。このケイ素官能基の導入を伴うシラカルボキシ化反応をアレンに適用したところ、用いる配位子を使い分けることにより 1 つの基質から異なる 2 つの生成物がそれぞれ選択的に得られることが分かった（スキーム 1 b）<sup>1)</sup>。この反応では、かさ高い 2 座配位子である *rac*-Me-DuPhos を用いて反応を行うと、ビニルシラン構造をもつカルボン酸が選択的に得られた。一方、銅の前駆体を塩化銅に変更し、酢酸ナトリウム存在下、PCy<sub>3</sub> を配位子として反応させたところ、アリルシラン構造をもつカルボン酸が選択的に生成した。



発表論文(謝辞なし)

1) Y. Tani, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 17706 (2014).