

遷移金属触媒を用いたアシルシランの新規変換反応の開発

応用化学専攻 分子創成化学コース

機能有機化学領域 鷲巢研究室 稲垣 徹哉

1. 緒言

有機ケイ素化合物は医薬品、高分子材料、電子材料などで汎用される現代社会を支える物質群である。単純な有機ケイ素化合物から複雑な有機ケイ素化合物を合成する手法として、遷移金属触媒による炭素-ケイ素結合の切断（酸化的付加）を利用する方法が知られている（図 1）。一方、有機ケイ素化合物の 1 つであるアシルシランの遷移金属による活性化は、ケイ素の脱離を伴うクロスカップリング型の反応が主であり、酸化的付加を伴う活性化はパラジウム触媒によるビスシリルケトンを用いるアルキンのジシリル化反応のみであった¹。この反応は先駆的ではあ

るが、ビスシリルケトンに限定的で、カルボニル基（C=O）も失われる。本研究では、アシルシランの酸化的付加を利用した新しい触媒反応の開発を目指した。

2. パラジウム触媒によるアシルシランを用いるアルケンのシクロプロパン化反応²

所属研究室の先行研究においてニッケルおよびロジウム触媒によるアシルシランの脱カルボニル化（脱 CO）反応を報告した³。この反応は、アシルシランの炭素-ケイ素結合が金属に対して酸化的付加した中間体 **A** を経由して反応が進行している（図 2）。そこで、アルケン存在下で反応させれば、中間体 **A** に対して挿入する反応を開発できると考えた。その結果、金属触媒としてパラジウムを用い、カルベン配位子である IPr を添加した条件で、アルケンとの反応を検討したところ、期待した挿入生成物は得られなかったが、シクロプロパンが得られた。このシクロプロパン化反応はアシルシランの炭素-ケイ素結合のパラジウムへの酸化的付加と続くケイ素の転位によるシロキシカルベン-パラジウム錯体 **B** が生成することで進行したと考えられる。錯体 **B** はフィッシャーカルベンと呼ばれる錯体であり、興味深い反応性を示す化学種であるが、これまで触媒的に発生させることが困難であった。本手法はフィッシャーカルベン錯体の触媒的調製法としても意義深い。

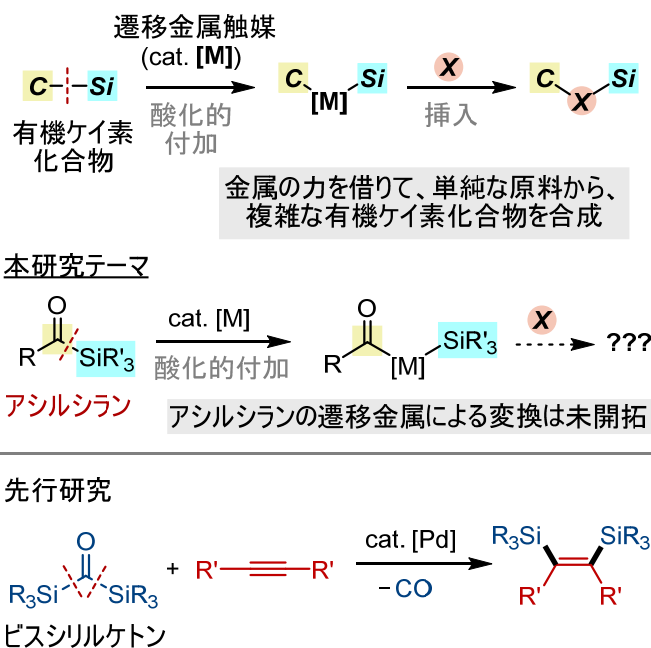
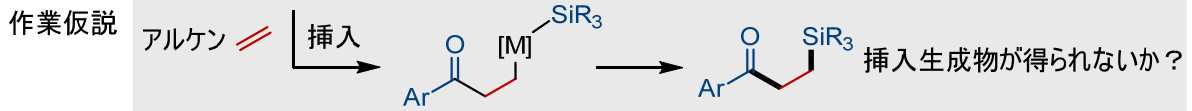
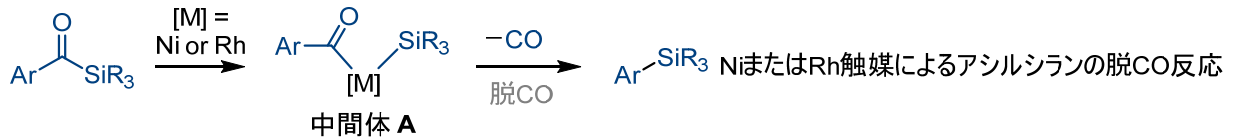


図 1. アシルシランの遷移金属触媒による変換



実験結果

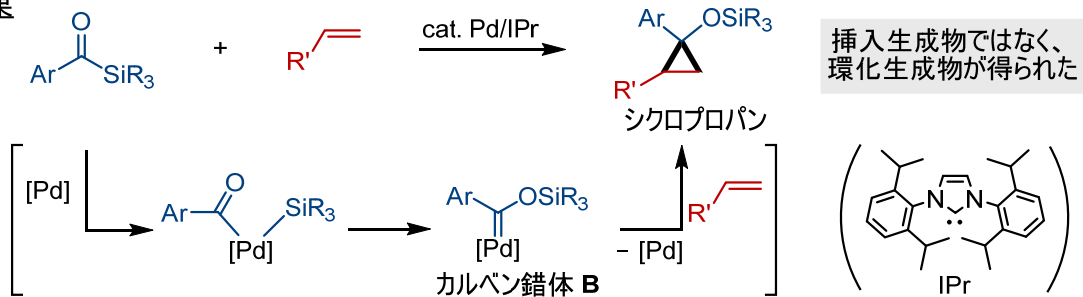


図 2. パラジウム触媒によるアシルシランを用いるアルケンのシクロプロパン化反応

3. パラジウム触媒によるアシルシランの炭素—ケイ素結合のアレンおよびアルキンへの挿入反応⁴

上述のシクロプロパン化反応における最適条件下でアルケンの代わりにアレンおよびアルキンを用いて反応を検討した。その結果、興味深いことにシクロプロパン化反応ではなく、当初期待していた挿入反応が進行した（図 3）。これは、挿入した後にそれぞれ安定な中間体である π -アリル錯体 C およびビニル錯体 D を与えるためだと考えられる。

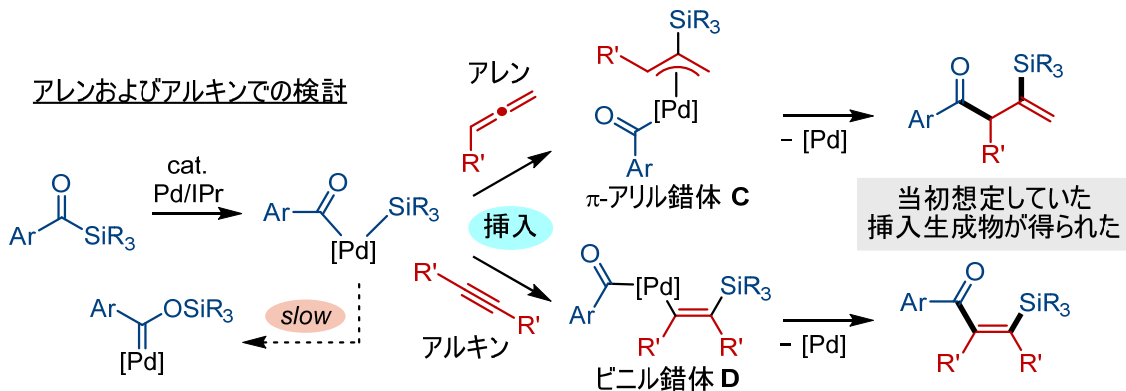


図 3. パラジウム触媒によるアシルシランのアレンおよびアルキンへの挿入反応

4. 参考文献

- 1) Sakurai, H.; Yamane, M.; Iwata, M.; Saito, N.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **1996**, *25*, 841.
- 2) Sakurai, S.; Inagaki, T.; Kodama, T.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1099.
- 3) Nickel: Nakatani, S.; Ito, Y.; Sakurai, S.; Kodama, T.; Tobisu, M. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 7588. Rhodium: Yoshida, T.; Kodama, T.; Tobisu, M. *Asian J. Org. Chem.* **2022**, *11*, e202200610.
- 4) Allene: Inagaki, T.; Sakurai, S.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202387. Alkyne: Inagaki, T.; Ando, T.; Sakurai, S.; Yamanaka, M.; Tobisu, M. *Chem. Sci.* **2023**, doi: <https://doi.org/10.1039/D3SC00181D>.