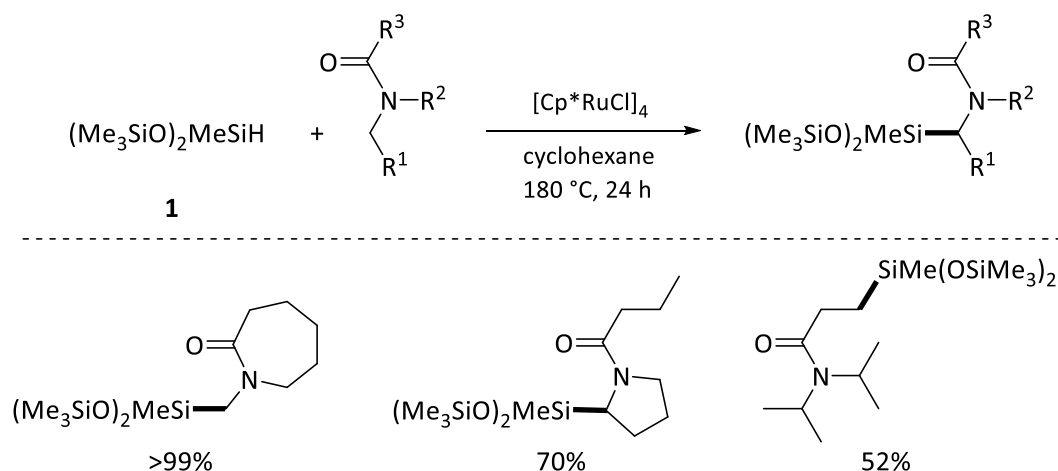




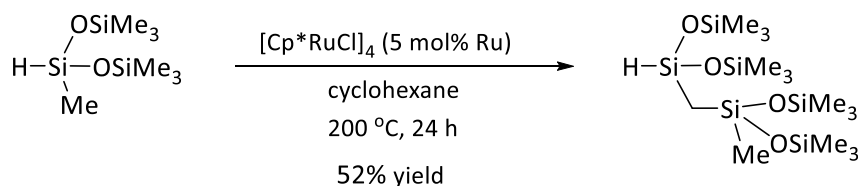
Ru 触媒を用いた窒素 α 位での $C(sp^3)$ -H 結合シリル化 Ruthenium-Catalyzed Silylation of $C(sp^3)$ -H Bonds Adjacent to a Nitrogen Atom

鈴木雄太・小針良仁・浪越毅・渡邊眞次・村田美樹（北見工大）

近年、遷移金属触媒を用いた不活性な C-H 結合の官能基化が注目を集めているが、脂肪族 C-H 結合の分子間ケイ素化反応の例は極めて限られている。我々は、基質中の $N(sp^2)$ 原子への Ru 触媒の配位を鍵とする脂肪族 $C(sp^3)$ -H 結合の位置選択的活性化が効率的に進行し、ヒドロシランとの分子間脱水素カップリングが進行することを報告している。¹⁾ 今回、脂肪族アミド類の位置選択的ケイ素化反応について検討を行った。



代表的な結果を上記に示した。本ケイ素化反応は位置選択的に進行し、カルボニル酸素の γ 位、すなわちアミド窒素の α 位の $C(sp^3)$ -H 結合がシリル化された。反応条件を検討したところ、Ru 触媒として、 $[Cp^*RuCl]_4$ が最も高い触媒活性を示し、溶媒としてはシクロヘキササンが適していた。また、ケイ素化剤としてヘプタメチルトリシロキサン **1** が非常に高い反応性を示す。しかし、下式に示すケイ素化剤による脱水素二量化反応が競争するため、**1** は基質に対して過剰量必要であった。また、想定する反応点が嵩高いジイソプロピルアミノ基を有するアミドに本反応を適用したところ、窒素 α 位のメチン基ではなく、カルボニル酸素 γ 位のメチル基で反応が進行した。



<参考文献>

1) Murata, M. et al. *ChemCatChem* **2016**, 8, 2202–2205.

発表者紹介

氏名 鈴木 雄太 (すずき ゆうた)
 所属 北見工業大学大学院工学研究科
 マテリアル工学専攻
 学年 博士前期課程 2 年
 研究室 分子変換化学研究室 (村田研究室)

