

フェノールとジシランを用いた酸化的カップリングによる 1,3-ジエンの二官能基化反応

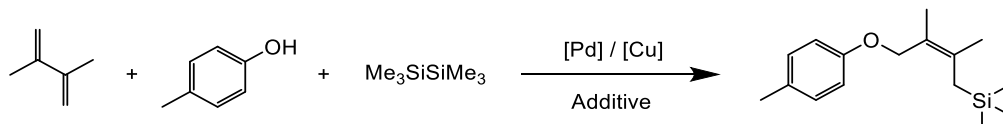
(関西大化学生命工¹・東京薬大薬²) ○大日方基就¹・西 美沙紀¹・青山 洋史²・大洞 康嗣¹

Three-Component synthesis of 1,3-Diene with Phenol and Disilane via Oxidative Coupling (¹Kansai University, Department of Chemistry and Materials Engineering Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, ²School of Pharmacy, Tokyo University of Pharmacy & Life Sciences) ○Motonari Obinata,¹ Misaki Nishi,¹ Hiroshi Aoyama,² Yasushi Obora¹

To produce phenyl ether structures, halide-containing compounds are generally used as substrates.¹⁾ Therefore, more efficient reactions without halide groups are desired from an environmental perspective. Recently, difunctionalization reactions using inexpensive dienes have been developed.²⁾ These processes have good atom efficiency and allow for the synthesis of complex molecule in a one-pot, reducing the number of synthetic procedures. Therefore, these reactions attract attention.³⁾ Oxidative coupling reactions are known for their atomic efficiency and cleanliness because they eliminate the need for multistep or regioselective organic transformations.⁴⁾ Many oxidative couplings to form C-C and C-N bonds have been reported; however, reactions to form C-O bonds are rare. We have previously reported the oxidative difunctionalization of 1,3-diene with a silyl group and an alkoxy group in a single step.⁵⁾ Applying this reaction system, we developed a method for oxidative difunctionalization of both silyl groups and phenoxy groups to 1,3-diene in one step. We will report the optimized reaction conditions and discuss the reaction mechanism.

Keywords : oxidative coupling, difunctionalization, phenoxy group, 1,3-diene, silyl group

フェニルエーテル骨格を持つ化合物は一般的にハロゲン化誘導体を基質に用いるため、¹⁾ 環境面の観点からより効率的な反応開発が望まれている。近年、安価に入手可能なジエンを用いた二官能基化反応が開発されている。²⁾ この反応プロセスでは、ワンポット合成で複雑な分子設計を可能とし、合成手順を大幅に減らすことができるため、原子効率の良い反応であり注目を集めている。³⁾ また酸化的カップリングは、基質の多段階または位置選択的な有機変換の必要がないため、原子効率が良く環境調和型の反応として知られている。⁴⁾ 酸化的カップリングを用いた C-C および C-N 結合を形成する反応は多数報告されているが、C-O 結合を形成する報告例は少ない。当研究室では 1,3-ジエンの二官能基化反応を用いてシリル基とアルコキシ基一段階で導入する酸化的カップリング反応を報告している。⁵⁾ 本研究では置換基フェノキシ基とシリル基を一段階で導入する 1,3-ジエンの酸化的カップリングによる二官能基化反応を開発した。本講演では、反応条件の詳細と反応機構の考察について報告する。



- 1) S. V. Ley, A. W. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5400.
- 2) K. Torii, A. Kawakubo, X. Lin, T. Fujihara, T. Yajima, Y. Obora, *Chem. Eur. J.*, **2021**, 27, 4888.
- 3) C. Tieqiao, Z. Ji-Shu, L. Long, L.-B. Han, *J. Asian. Chem.*, **2018**, 10, 1002.
- 4) K. Tabaru, Y. Obora, *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, 31, e202100288.
- 5) K. Torii, K. Tabaru, Y. Obora *Org. Lett.* **2021**, 23, 4898.