

シリル基の活性化を指向した 新規アリアル シラン類の合成と反応

清水, 智美 / Shimizu, Tomomi

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

58

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2017-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00014143>

シリル基の活性化を指向した 新規アリールシラン類の合成と反応

SYNTHESIS AND REACTIONS OF NOVEL ARYL SILANES
DIRECTED TOWARD ACTIVATION OF SILYL GROUP

清水智美

Tomomi SHIMIZU

指導教員 河内敦

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

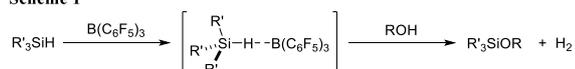
Hydrosilanes are very useful compounds in organosilicon chemistry and synthetic organic chemistry and widely used for hydrosilylation and dehydrogenative condensation with alcohols. Here we report our synthetic study of **5-7**, in which a silyl group and a dimesitylboryl group are linked to each other through biphenyl, binaphthyl, and naphthalene skeleton. Treatment of 1-halo-8-(hydrosilyl)naphthalenes **15** with catalytic amount of I_2 results in silyl migration to produce 1-halo-7-(hydrosilyl)naphthalenes **16**.

Key Words : biphenyl, binaphthyl, naphthalene, silyl migration

1. 諸言

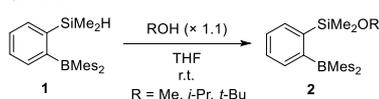
ヒドロシランは有機ケイ素化学および有機合成化学において非常に有用な化合物群であり、ヒドロシリル化反応やアルコールとの脱水素縮合反応に幅広く利用されている。ヒドロシランの反応においてケイ素-水素結合の活性化は必須であり、その手法の一つとしてルイス酸を用いた求電子的な活性化が近年注目されている(Scheme 1)[1]。

Scheme 1



当研究室ではこれまでに、ヒドロシリル基とジメシチルボリル基を *o*-フェニレン骨格で連結した化合物の効率的な合成法を確立し、その反応性を明らかにしてきた。*o*-dimethylsilyl(dimesitylboryl) benzene **1** とアルコールを反応させると、脱水素縮合反応が室温で速やかに進行し、アルコキシシラン **2** が生成した(Scheme 2)[2]。

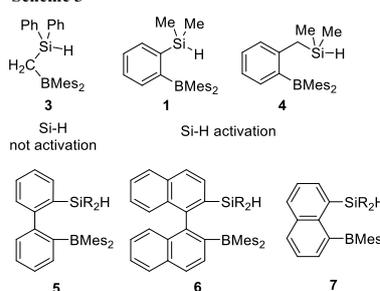
Scheme 2



さらに、ケイ素原子とホウ素原子の連結部位をメチレン基へ換えた **3**、ベンジル基へ換えた **4** について、水素原子とホウ素原子の相互作用がどのように変化するかを検証した。その結果、**3** ではケイ素-水素結合の分子内活性化は起こらず、**4** ではケイ素-水素結合の活性化が起こっていることが明らかとなった[3]。

本研究では、ケイ素原子とホウ素原子をビフェニル(**5**)、ビナフチル(**6**)、ナフタレン(**7**) 骨格で連結した分子を合成し、水素原子とホウ素原子の相互作用が、骨格部位によりどのように変化するかを検証した(Scheme 3)。

Scheme 3



2. 実験

(1) ビフェニル誘導体の合成

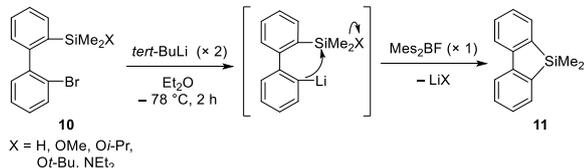
2,2'-dibromobiphenyl (**8**) から dimesityl-2,2'-biphenyldiylborate **9** を合成した。次に、**9** に -78, 0, 20, 50 °C でクロロシランを加えたが、いずれもケイ素原子は導入されなかった(Scheme 4)。

Scheme 4



8 からケイ素原子上に水素, メキシ基, イソプロポキシ基, *tert*-ブトキシ基, アミノ基を持った 2-bromo-2'-(dimethylsilyl)biphenyls **10** を合成した。**10** を Et₂O 中-78 °C でリチオ化し, 続いて Mes₂BF を反応させた。しかしいずれもホウ素原子は導入されず, 分子内環化反応が進行し dibenzosilole **11** を与えた (Scheme 5)。

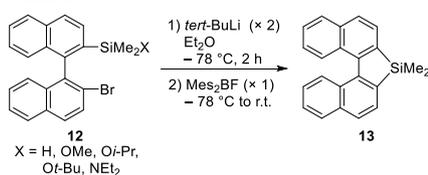
Scheme 5



(2) ビナフチル誘導体の合成

分子内環化反応を抑制するため, ビナフチル骨格を基盤とする 2-bromo-2'-(dimethylsilyl)binaphthyls **12** を合成した。**12** を Et₂O 中-78 °C でリチオ化し, 続いて Mes₂BF を反応させると, ビフェニル骨格と同様に分子内環化反応が進行し dinaphthosilole **13** を与えた (Scheme 6)。

Scheme 6



(3) ナフタレン誘導体の合成

a) 1-(boryl)-7-(dimethylsilyl)naphthalene **14** の生成

ナフタレン骨格にケイ素原子を導入した 1-bromo-8-(dimethylsilyl)naphthalene (**15**) を合成した。**15** に触媒量のヨウ素を加えると, シリル基が 8 位から 7 位に転位した 1-bromo-7-(dimethylsilyl)naphthalene (**16**) が生成した。**16** を Et₂O 中-78 °C でリチオ化し, 続いて Mes₂BF を反応させることで 1-(boryl)-7-(dimethylsilyl)naphthalene **14** を得た (Scheme 7)。**14** の X 線結晶構造解析の結果を Figure 1 に示す。

Scheme 7

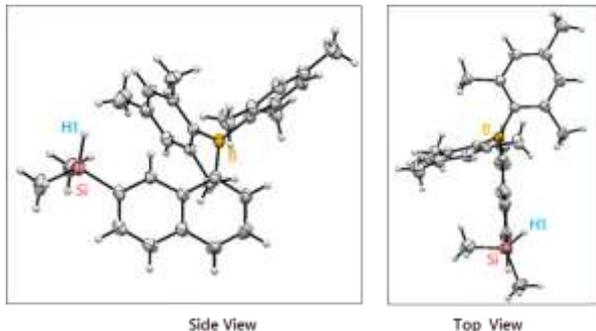
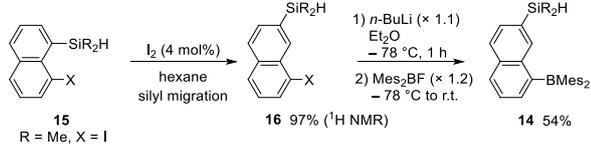


Figure 1. Crystal structure of **14** (30% probability ellipsoids).

b) シリル基の転位反応

この転位反応の適用範囲を明らかにするために, 条件検

討を行った。**15** はいずれも触媒量のヨウ素で転位反応を起こし, **16** を与えた (Scheme 8)。このとき, プロト脱シリル化体 **17** も生成した (Table 1, runs 1-4)。この反応は室温で進行し, R = Me, X = I のとき最も高い収率を与えた (run 1)。ヨウ素を増量すると **16** は得られず, **17** が高収率で得られた (runs 5-8)。また, ケイ素原子上に水素原子をもたない **18** および **19** ではシリル転位は観測されなかった。現在, 反応機構の検討を行っている。

Scheme 8

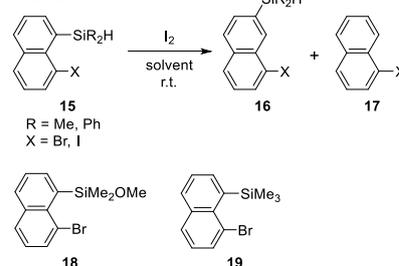


Table 1

run	R	X	solvent	I ₂ (mol%)	16 ¹⁾	17 ¹⁾
1	Me	I	hexane	4	97%	2%
2	Me	Br	hexane	4	64%	33%
3	Ph	I	benzene	4	30%	32%
4	Ph	Br	benzene	4	13%	56%
5	Me	I	hexane	50	0%	98%
6	Me	Br	hexane	50	0%	97%
7	Ph	I	benzene	50	0%	78%
8	Ph	Br	benzene	50	0%	77%

¹⁾ ¹H NMR yield.

3. 結言

ケイ素原子とホウ素原子をビフェニル骨格およびビナフチル骨格で連結した **5** および **6** の合成検討を行った。いずれの場合も分子内環化反応が進行し, **11** および **13** を与えた。また, ケイ素原子とホウ素原子をナフタレン骨格で連結した **7** の合成研究の過程で, シリル転位による **14** の生成を見いだした。

この分子内シリル転位についてさらに検討した。ケイ素原子上に水素原子をもつ **15** でのみこの転位反応は進行し, メトキシシリル体 **18**, トリメチルシリル体 **19** ではこのシリル転位は観測されなかった。

参考文献

- 1) Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E., *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887.
- 2) Kawachi, A.; Zaima, M.; Tani, A.; Yamamoto, Y., *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 362.
- 3) 木村沙希, 広島大学大学院理学研究科修士論文, **2014**.