

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-26

アルコキシおよびアミノシリルボランの合成と反応

TANAKA, Kou / 田中, 功

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(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

(巻 / Volume)

59

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2018-03-31

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00021543>

アルコキシおよびアミノシリルボランの合成と反応

SYNTHESIS AND REACTIONS OF ALKOXY- AND AMINOSILYLBORANES

田中 功

Kou TANAKA

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

Novel disilanylboranes and silylboranes bearing heteroatom functional groups on the silicon were synthesized by the reactions of [2-(*tert*-butoxy)disilanyl]lithium **1** or [(diethylamino)silyl]lithium **2** with chlorobis(diisopropylamino)borane (**9**). Treatment of [(diethylamino)silyl]borane **4** with acetylchloride afforded [(chloro)silyl](chloro)(amino)borane **12**. **12** was reacted with organolithiums to give silylboranes **13** and **14** having a *tert*-butyl group or a mesityl group on the boron atom. Reactions of **13** and **14** with lithium naphthalenide in THF at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ generated the corresponding (borylsilyl)lithiums **5** and **6** respectively, which were trapped with chlorosilanes to give corresponding disilanylboranes.

key word : silyllithium, disilanylithium, silylborane, disilanylborane, lithium naphthalenide

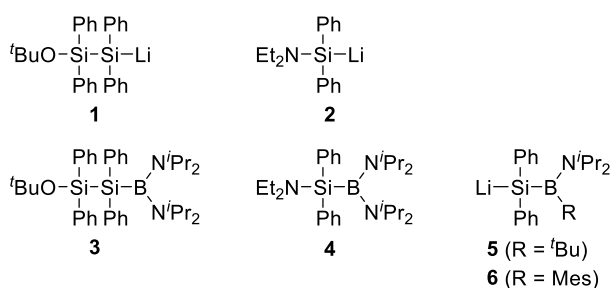
1. 緒言

ケイ素-ホウ素結合を母体骨格にもつシリルボランは、典型元素化学および有機合成化学の分野において、近年注目されており、精力的な研究がおこなわれている。ケイ素原子上に官能基を有する官能性シリルボランは、求核剤、還元剤、熱、光等に対して高い反応性を示すことが期待される。

当研究室ではこれまでに、還元的リチオ化およびスズ-リチウム交換反応を用いて、官能基を有するシリルアニオンを開発し、その構造・反応・有機合成への応用について研究をおこなってきた[1]。

本研究では、ケイ素原子上に酸素官能基または窒素官能基を有するシリルアニオン**1**および**2**を用いて、新規の官能性ジシラニルボラン**3**およびシリルボラン**4**の合成をおこなった(Scheme 1)[2]。シリルボラン**4**についてはさらに官能基変換をおこなった。また、還元的リチオ化またはスズ-リチウム交換反応を用いてホウ素置換基を有するシリルリチウム**5**および**6**の合成を検討した。

Scheme 1

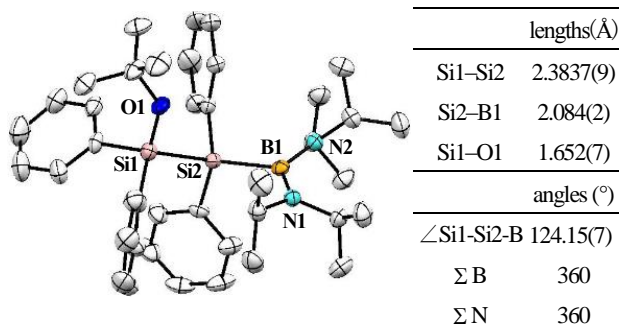
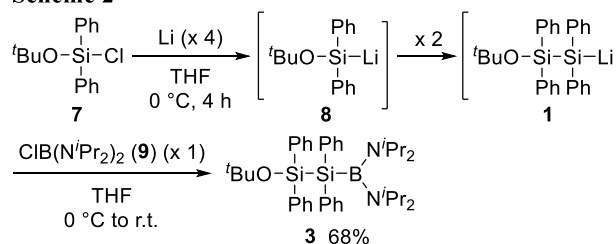


2. 実験

(1) (アルコキシ)ジシラニルボラン**3**の合成

(*tert*-Butoxy)chlorosilane **7** と金属リチウムを THF 中、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させることで、[(*tert*-butoxy)silyl]lithium **8** が自己縮合した[(*tert*-butoxy)disilanyl]lithium **1** を発生させた[3]。**1** とクロロボラン**9**を $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応させることで、[(*tert*-butoxy)disilanyl]borane **3** を無色の結晶として収率 68% で得た(Scheme 2)。構造は X 線結晶構造解析により決定した(Figure 1)。

Scheme 2

Figure 1. Crystal structure of **3**

UV-vis スペクトル測定(cyclohexane)では、 $\lambda = 245 \text{ nm}$ に Si-Si 結合由来の吸収が見られ、 $\lambda = 284 \text{ nm}$ に Si-B 結合由来と考えられる吸収が見られた(Figure 2)。ホウ素置換基を持たないジシラン **10** と比較すると、Si-Si 結合由来の吸収に変化は見られなかった。

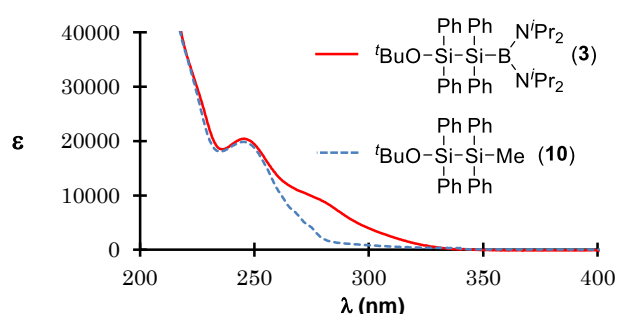


Figure 2. UV-vis spectra of **3** and **10** ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ in cyclohexane)

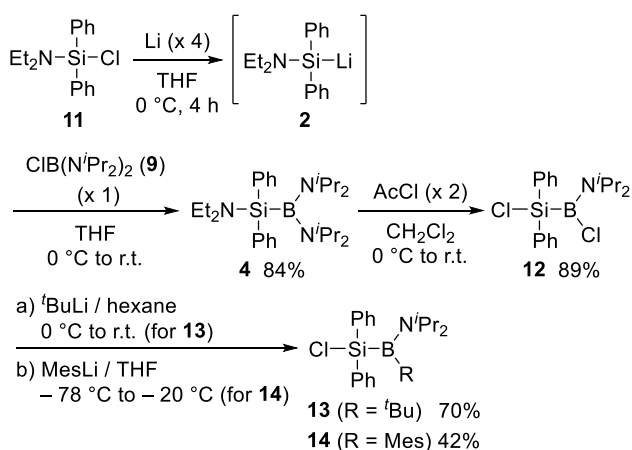
(2) (アミノ)シリルボラン **4** の合成および官能基変換

(Amino)chlorosilane **11** と金属リチウムを THF 中、 0°C で反応させることで、(amino)silyllithium **2** を発生させた(Scheme 4)[4]。 **2** とクロロボラン **9** を 0°C で反応させることで、[(amino)silyl]borane **4** を無色の結晶として収率 84% で得た。

4 をジクロロメタン中で acetylchloride と反応させた。ケイ素原子上およびホウ素原子上のアミノ基が塩素原子に変換されたシリルボラン **12** を白色の固体として収率 89% で得た。

12 に *tert*-BuLi を反応させると、ホウ素原子上にアルキル基が導入されたシリルボラン **13** を無色のオイルとして収率 70% で得た。また、**12** に MesLi を反応させると、ホウ素原子上にアール基が導入されたシリルボラン **14** を無色の結晶として収率 42% で得た。

Scheme 4



(3) ホウ素置換シリルリチウムの合成とその捕捉

a) 還元的リチオ化によるシリルリチウムの合成

還元的リチオ化によるシリルリチウムの発生を検討した(Scheme 5 and Table 1)。シリルボラン **13** にリチウムナフタレニド(LiNaph)を THF 中、 -78°C で作用させたあと クロロシランを反応させた。その結果、対応するジシラニルボラン **15** が得られた。同様に、シリルボラン **14** にリチウムナフタレニドを作用させたあと、クロロシランを反応させると対応するジシラニルボラン

16 が得られた。このようにして、ホウ素置換シリルリチウム **5** および **6** の生成を確認することができた。

Scheme 5

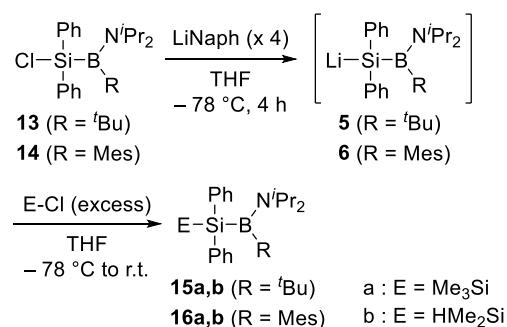


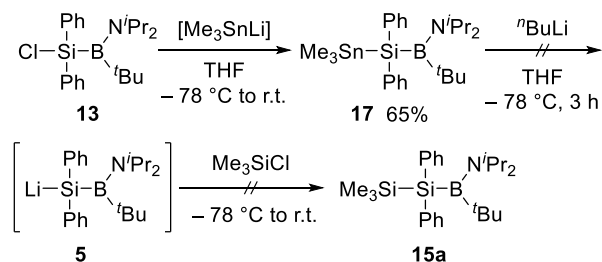
Table 1. Preparations of **5** and **6** from **13** and **14**

Run	Silylborane	Silyllithium	E	Yield
1	13	5	Me ₃ Si	15a : 67%
2	13	5	HMe ₂ Si	15b : 64%
3	14	6	Me ₃ Si	16a : 71%
4	14	6	HMe ₂ Si	16b : 60%

b) スズ-リチウム交換反応によるシリルリチウムの合成

スズ-リチウム交換反応によるシリルリチウムの発生を検討した(Scheme 6)。シリルボラン **13** に Me₃SnLi を THF 中、 -78°C で反応させることで、(stanny)silylborane **17** を淡黄色のオイルとして収率 65% で得た。この **17** に THF 中、 -78°C で *n*-BuLi を作用させたあと、chlorotrimethylsilane を反応させた。生成物は未反応の **17** を含む複雑な混合物であった。

Scheme 6



3. 結言

官能基を有するシリルリチウムからジシラニルボラン **3** およびシリルボラン **4** を合成した。**4** のケイ素原子上およびホウ素原子上のアミノ基のクロロ化に成功した。さらに、**13** および **14** の還元的リチオ化により、ホウ素置換シリルリチウム **5** および **6** の発生に成功した。

参考文献

- 河内 敦, 玉尾 皓平, 有機合成化学協会誌, **2001**, 59, 892.
- 田中 功, 河内 敦, 日本化学会第 97 春季年会, 2G5-401 (2017).
- Kawachi, A.; Tamao, K. *Organometallics* **1996**, 15, 4653.
- Tamao, K.; Kawachi, A.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3989.