

2,4,6-トリエチルフェニル基を立体保護基として用いたフッ素置換シリルリチウムの合成

SANO, Yoshihiko / 佐野, 嘉彦

(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. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

63

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2022-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00025294>

2, 4, 6-トリエチルフェニル基を 立体保護基として用いた フッ素置換シリルリチウムの合成

SYNTHESIS OF FLUORO-SUBSTITUTED SILYL LITHIUM
HAVING 2,4,6-TRIETHYLPHENYL GROUPS AS A STERIC PROTECTING GROUP

佐野 嘉彦

Yoshihiko SANO

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

Chlorosilylstannane **1** having two 2,4,6-triethylphenyl groups was prepared in 3 steps. Fluorosilylstannane **2** was prepared by a reaction of **1** and potassium fluoride at 0 °C. Sn-Li exchange reaction of fluorosilylstannane **2** with *n*-BuLi in THF at -40 °C afforded (fluorosilyl)lithium **4**, which was trapped with Me₃SiCl to form fluorodisilane **6**. In contrast, reaction of **1** with *n*-BuLi yielded *n*-butylsilylstannane **11**. Reaction of **1** with *t*-BuLi yielded hydrosilylstannane **10**. Silyllithium **4** underwent α-elimination to afford silylene **13** at 0 °C.

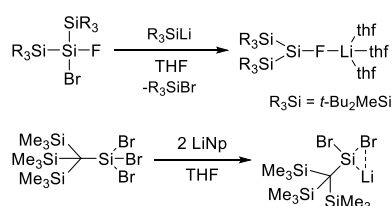
Key Words : 2,4,6-Triethylphenyl Group, (Fluorosilyl)lithium, Sn-Li Exchange Reaction

1. 諸言

シリルアニオンはケイ素原子上に負電荷をもつ三配位ケイ素化学種であり、カルボアニオンのケイ素類縁体である。シリルアニオンはケイ素-炭素結合やケイ素-ケイ素結合形成のための有用な反応剤であり、有機化学合成や有機ケイ素化学において必要な役割を担っている。ケイ素原子上に官能基を持つシリルアニオンは官能性シリルアニオンと呼ばれ、その安定性と反応性はヘテロ原子官能基の脱離能に依存している[1]。当研究室ではこれまでに窒素、酸素、硫黄原子官能基を持つシリルアニオンおよびケイ素原子上に水素原子が結合したシリルアニオンの開発に成功している[2]。

官能性シリルアニオンの一つにハロゲン置換シリルアニオンがある。ハロゲン置換シリルアニオンはハロゲン-ケイ素結合が還元されやすいこと、ハロゲン原子が脱離しやすいことから不安定であり、合成例は限られている (Scheme 1) [3]。

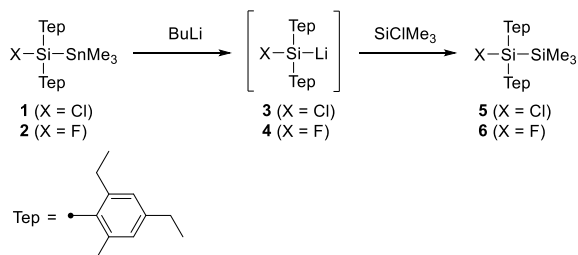
Scheme 1



これらの問題を解決するためには、ケイ素原子上に立体

保護基が必要となる。本研究では、ケイ素原子上に立体保護基として 2,4,6-トリエチルフェニル基 (Tep 基) を導入したハロシリルスタナン **1** および **2** を合成した。ハロシリルスタナン **1** および **2** を BuLi を用いてスズ-リチウム交換反応を行うことで、ハロゲン置換シリルリチウム **3** および **4** の合成を検討した (Scheme 2)。またフルオロシリルリチウム **4** の 0 °C での安定性を確認した。

Scheme 2

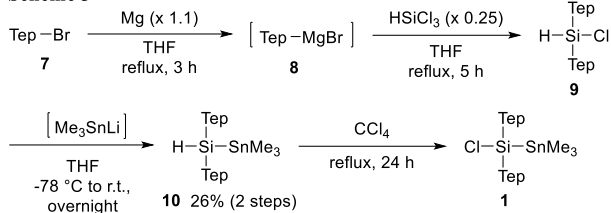


2. 実験

2.1 ハロシリルスタナン **1** および **2** の合成

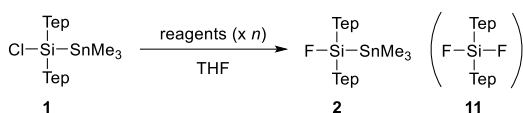
プロモトリエチルベンゼン **7** と Mg を反応させて Grignard 試薬 **8** にした後、トリクロロシランと反応させることで 2 つの Tep 基を導入したクロロシラン **9** を合成した (Scheme 3)。 **9** をスタンニルリチウムと反応させることでヒドロシリルスタナン **10** を合成した。 **10** を四塩化炭素中で加熱還流を行うことで、クロロシリルスタナン **1** を白色固体として得た。

Scheme 3



次に **1** を様々なフッ素化剤を用いてフルオロシリルスタンナン **2** へと変換することを検討した (Scheme 4, Table 1)。フッ化亜鉛およびフッ化銀では反応は進行せず、フッ化セシウムを 2 当量用いるとジフルオロシラン **11** が生成した。フッ化セシウムおよびフッ化カリウムを 1.2 当量用いた場合は、原料が残存した。最終的に **1** を THF 中で 18-クラウン-6 存在下、フッ化カリウム 1.2 当量と 0 °C で 2 日間反応させることでフルオロシリルスタンナン **2** を 2 段階収率 29% で得ることができた。

Scheme 4

Table 1. Conditions of fluorination of **1**

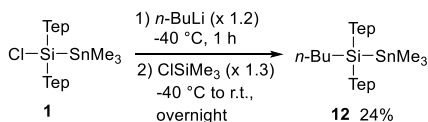
reagents	<i>n</i>	conditions	results
ZnF ₂	2	reflux, 2 h	no reaction
AgF	2	r.t., overnight	no reaction
CsF	2	r.t., overnight	11
CsF	1.2	0 °C, 2 days	1 + 2
KF	1.2	0 °C, 2 days	1 + 2
KF + 18-c-6	1.2	0 °C, 2 days	2

2. 2 ハロシリルスタンナンと BuLi との反応

2. 2. 1 クロロシリルスタンナンと BuLi との反応

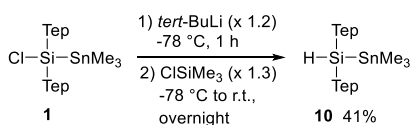
1 と *n*-BuLi を THF 中 -40 °C で 1 時間反応させた後、捕捉剤としてクロロトリメチルシランを加えた (Scheme 5)。クロロジシランは得られず *n*-ブチルシリルスタンナン **12** が得られた。**12** の生成は、BuLi がスズ原子ではなくケイ素原子を攻撃したことを示している。

Scheme 5



次に **1** と *t*-BuLi を -78 °C で 1 時間反応させた後、捕捉剤としてクロロトリメチルシランを加えた (Scheme 6)。クロロジシランは得られず、ヒドロシリルスタンナン **10** が得られた。

Scheme 6

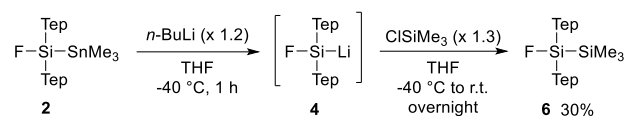


2. 2. 2 フルオロシリルスタンナンと BuLi との反応

2 と *n*-BuLi を THF 中 -40 °C で 1 時間反応させた後、捕

捉剤としてクロロトリメチルシランを加えた (Scheme 7)。その結果、フルオロジシラン **6** が無色の液体として収率 30% で得られた。**6** の生成はフルオロシリルリチウム **4** の生成を示している。

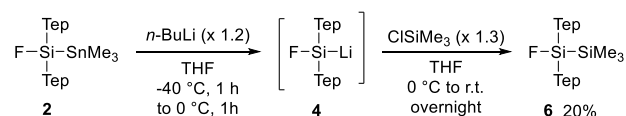
Scheme 7



2. 2. 3. フルオロシリルリチウムの安定性

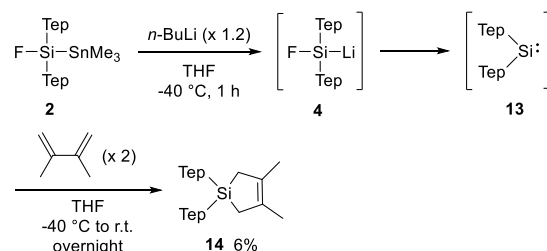
2 と *n*-BuLi を THF 中 -40 °C で 1 時間反応させた後、0 °C で 1 時間攪拌した。その後、捕捉剤としてクロロトリメチルシランを加えた (Scheme 8)。その結果 **6** が収率 20% で得られた。0 °C での安定性は -40 °C の時よりやや低下した。

Scheme 8



続いて **2** と *n*-BuLi を THF 中 -40 °C で 1 時間反応させた後、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンを加えた。その結果シラシクロペンテン **14** が無色の液体として得られた (Scheme 9)。**14** の生成は、**4** が α -脱離を起こしシリレン **13** が生成したことを示している。

Scheme 9



3. 結言

クロロシリルスタンナン **1** を 18-クラウン-6 存在下フッ化カリウムと反応させることでフルオロシリルスタンナン **2** を合成した。フルオロシリルスタンナン **2** と *n*-BuLi を -40 °C で反応させることで、フルオロシリルリチウム **4** の合成に成功した。クロロシリルスタンナン **1** と BuLi との反応では、対応するクロロシリルリチウムは生成しなかった。また、フルオロシリルリチウム **4** は、0 °C では α -脱離によってシリレンを与えることがわかった。

参考文献

- [1] 河内敦, 玉尾浩平, 有機合成化学協会誌, **2001**, 59, 892.
- [2] 小柳涼汰, 平成 27 年度卒業研究論文, 法政大学生命科学部環境応用化学学科, 2015.
- [3] (a) Molev, G.; Bravo-Zhivotovskii, D.; Karni, M.; Tumanskii, B.; Botoshansky, M.; Apeloig, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2784. (b) Lee, M. E.; Cho, H. M.; Lim, Y. M.; Choi, J. K.; Park, C. H.; Jeong, S. E.; Lee, U. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 377.