

シリルリチウム塩基によるシランからの脱プロトン化反応

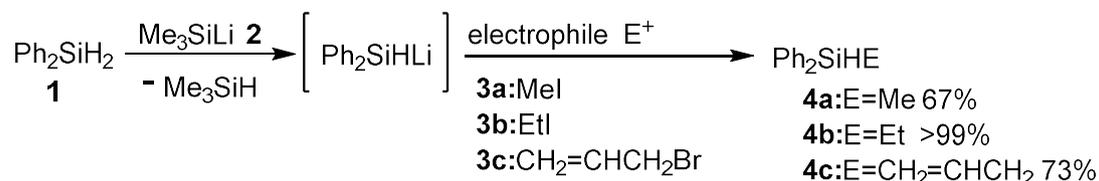
(¹岐阜院自然科技,²岐阜院工) ○伊藤 昇熙¹・高森 敦志²・成瀬 有^{1,2}

Deprotonation of silane with silyllithium bases (¹*Department of Materials Chemistry and Processing, and* ²*Department of Chemistry and Biomolecular Science, Gifu University*)
○Syoki Ito,¹ Atsushi Takamori,² Yuji Naruse^{1,2}

Deprotonation from silanes is still a challenging venture. Previous reports show that additional silyl substituent(s), which is capable of the negative hyperconjugation, or intramolecular chelating group(s) should be necessary for successful deprotonation. Furthermore, Kira reported deprotonation of diphenylsilane was failed with LDA or tBuLi, only to afford the corresponding substituted products. We have succeeded in deprotonation from diphenylsilane by use of bulky phenylsilyllithiums, and found that the resulting silyl anions can react with an electrophile to introduce a substituent. The yields were considerably improved by use of trimethylsilyllithium as base.

Keywords : Deprotonation of silane; silyllithiums; Introduction of a substituent; Electrophiles

吉良らは、嵩高く強塩基性の t-BuLi や LDA を用いてジフェニルシランからの脱プロトン化を試みたが、求核置換した生成物のみが得られたと報告している。¹⁾ それに対して我々は嵩高いフェニルシリルリチウム反応剤を塩基として用いることで求核置換反応を抑制し、モノシランからの脱プロトン化、および、引き続き求電子剤との反応による置換基の導入に成功している。²⁾ しかし、収率の点では不十分であった。今回、理論計算によるシミュレーションの結果から、pKa がより低いトリメチルシリルリチウムを用いることで収率の劇的な改善を達成したので報告する。



THF 中ジフェニルシラン **1** に、0 °C で別途調製したトリメチルシリルリチウム **2** の THF 溶液 1.2 当量を塩基として作用させ、引き続き求電子剤であるヨードメタン **3a** を 1.3 当量加えることでメチル化した。その結果 67% の収率で期待したジフェニルメチルシラン **4a** を得ることができた。求電子剤としてヨードエタン **3b** を用いた場合には、ほぼ定量的にジフェニルエチルシラン **4b** を得ることができた。

参考文献

(1) Iwamoto, T.; Okita, J.; Kabuto, C.; Kira, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11604. (2) 伊藤昇熙、高森敦志、成瀬有 第 100 回日本化学会春季年会 2020 年 3 月, 野田, 1H2-42; 伊藤昇熙、高森敦志、成瀬有 第 47 回典型元素化学討論会 2020 年 12 月, オンライン, P-22.