

ヨウ素によって加速されるアルコールのシリル基導入と溶媒効果

(広島工業大学大学院¹⁾) ○平賀 良知¹・小栗 愛美¹・西庄 鈴華¹・新見 香苗¹・永井 拓己

Iodine-accelerated introduction of silyl groups in alcohols and solvent effects (¹*Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology*) ○Yoshikazu Hiraga¹, Manami Oguri¹, Suzuka Nishisho¹, Kanae Niimi¹, Takumi Nagai¹

The reaction conditions for introducing a bulky *tert*-butyldiphenylsilyl (TBDPS) group as a protecting group for the hydroxy group of the secondary alcohol were investigated. In particular, the reaction acceleration effects when iodine (I₂) and potassium iodide (KI) were used as additives were investigated. Furthermore, the acceleration effects of iodine in reaction solvent having various polarities were also investigated.

Keywords : Silyl protective group, Acceleration effect, Iodine, Solvent effect

第二級アルコールのヒドロキシ基の保護は、用いる保護基によって、様々な反応条件が検討されている。本実験では、第二級アルコールへの嵩高いシリル保護基である *tert*-ブチルジフェニルシリル (TBDPS) 基の導入を検討した。

第二級アルコールとして、3 位にヒドロキシ基をもつ 1,5-ジメチルエステルを用い、このヒドロキシ基に TBDPS 基の導入を行った。シリル基導入の反応条件は、溶媒 (ジメチルホルムアミド (DMF), アセトニトリル (MeCN), ベンゼン), 塩基 (イミダゾール), 添加剤 (ヨウ素, ヨウ化カリウム) を組み合わせて行った。

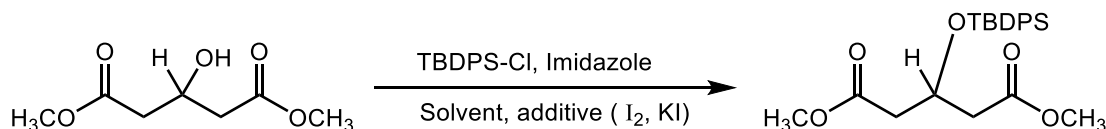


図1 立体的に込み合った第二級アルコールの TBDPS 基の導入

最も一般的に用いられている反応系として、DMF 中、イミダゾールを用いて、第二級アルコールのヒドロキシ基に TBDPS 基の導入を試みた。室温で 24 時間反応後、収率は 1%であり、ヨウ素を添加剤として加えると、収率が 7%に向上した。MeCN を溶媒としたとき、24 時間後においてヨウ素未添加で収率 37%であったが、ヨウ素を添加すると収率は 86%に向上した。ベンゼンを用いた際、24 時間後の収率を表 1 に示した。ヨウ素を添加することで収率の向上が認められた。また、添加剤をヨウ化カリウムとした場合もヨウ素と同程度の収率向上であった。さらに、反応開始後 1 時間と比較した結果、ヨウ素の添加により反応が加速されていた。現在、他の有機溶媒についても検討し、溶媒の極性と反応収率についての相関を検討している。

表1 ベンゼン中、添加剤の種類によるシリル化の収率

添加剤	ヨウ素 (I ₂)	ヨウ化カリウム (KI)	無し
収率 (%)	92	88	41