

官能基をもつシリルボランからのシリルリチウム発生法とオリゴシラン合成

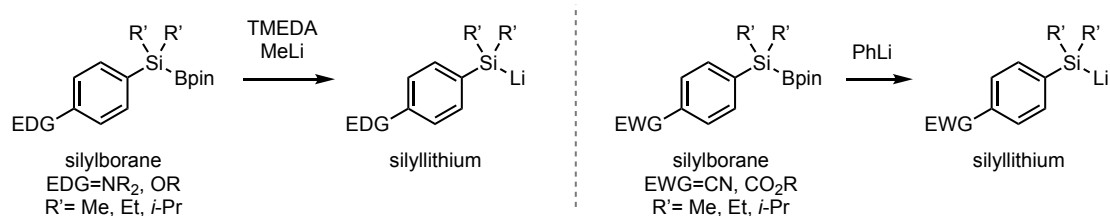
(北大院総化¹・北大院工²・北大 WPI-ICReDD³) ○半妙 夏海¹・高橋 陸朗¹・伊藤 肇^{2,3}

Generation of silyllithium species from functionalized silylboranes and their use in oligosilane synthesis (¹Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University, ²Graduate School of Engineering, Hokkaido University, ³WPI-ICReDD, Hokkaido University) ○Natsumi Hammyo,¹ Rikuro Takahashi,¹ Hajime Ito^{2,3}

Silyllithiums are organometallic reagents widely used as silicon nucleophiles. Classically, they are generated by the reduction of chlorosilane or disilane compounds; however, these methods are limited to only a narrow range of substrates.^{1,2)} In 2001, Tamao reported a novel approach for silyllithium generation through a boron-metal exchange reaction using silylborane.³⁾ In this reaction, an alkylmetal reagent such as MeLi activates the silylborane to form a boron ate complex, followed by a boron-metal exchange reaction that produces the corresponding silyllithium species. Despite its utility, this method exhibits limited functional group tolerance. In this study, we present a general strategy to generate silyllithium species from functionalized silylboranes bearing either electron-rich or electron-poor groups. We further demonstrate their utility as silicon nucleophiles in the synthesis of novel complex oligosilanes.

Keywords : Organosilicon compounds; Silylborane; Silyllithium; Oligosilane

クロロシランやジシランの還元によるウルツ型のシリルリチウム発生法は、古くからシリルリチウムの調製に用いられてきた一般的な手法である¹⁾。しかし、この方法は適用可能な基質が限られていた²⁾。2001年、玉尾らはシリルボランを用いた新たなシリルメタル種発生法を報告している³⁾。この手法ではシリルボランに対し MeLi などの活性化剤を作用させ、ホウ素-金属交換反応によりシリルリチウム種が生成する。しかし、この反応も官能基許容性が低いため、官能基を有するシリルリチウム種を発生させる手法はほとんど確立されていなかった。本研究では、電子豊富または電子不足な官能基を有する多様なシリルボランから対応するシリルリチウム種を発生させる一般的な手法を開発し、それらを用いた新規オリゴシランの合成について報告する。



- 1) George, M. V.; Peterson, D. J.; Gilman, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 403–406. Pulikkottil, F. T.; Balakrishnan, V.; Chandrasekaran, R.; Murugesan, V. Rasappan, R.; *Synthesis* **2024**, 56, 2183–2212.
- 2) Lee, T. W.; Corey, E. J. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3337–3339.
- 3) Kawachi, A.; Minamimoto, T.; Tamao, K. *Chem. Lett.* **2001**, 30, 1216–1217.