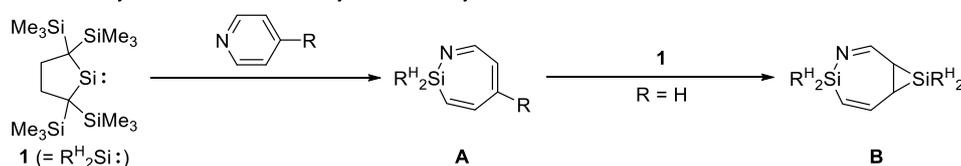


安定シリレンのルイス酸・ルイス塩基性を利用したピリジン類のシリル化 Silylation of Pyridines Utilizing the Amphiphilicity of a Stable Silylene

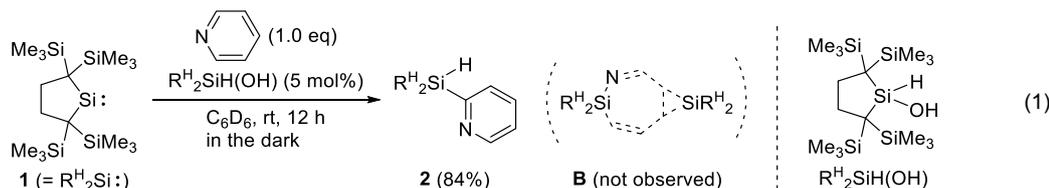
田村 有史、石田 真太郎、岩本 武明 (東北大院理)

カルベンのケイ素類縁体であるシリレンはケイ素化学における重要な反応中間体であり、その反応性について活発に研究されている。通常、シリレンは基底一重項であり、同一ケイ素原子上に孤立電子対と空の軌道を持つため、ルイス酸、ルイス塩基両方の性質を示す。我々のグループでは安定ジアルキルシリレン **1** を開発し¹、その反応性について研究してきた²。これまでに私は、シリレン **1** にピリジン類を作用させると、脱芳香族化を伴う環化付加反応が進行し、アザシレピン **A** や **A** にさらにシリレン **1** が環化付加した **B** を与えることを見出している (Scheme 1)。その研究の途上、シリレン **1** とピリジン類の反応を、シリレン **1** の水付加体である嵩高いシラノール [$R^H_2SiH(OH)$] 存在下で行うと、環化付加生成物は得られず、ピリジン類のシリル化が進行することを見出した。

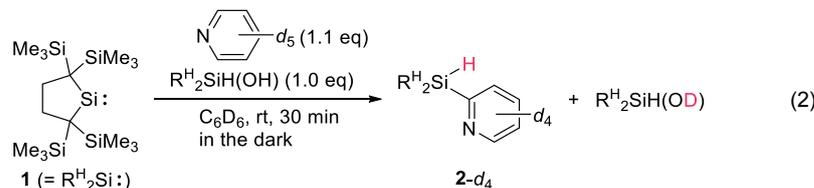
Scheme 1. Cycloaddition of Stable Silylene **1** with Pyridines.



シリレン **1** とピリジン類を触媒量の $R^H_2SiH(OH)$ 存在下で反応させると、ピリジンの 2 位の C-H 結合がシリル化された 2-シリルピリジン **2** が単離収率 84% で得られた (式 1)。この反応において、 $R^H_2SiH(OH)$ を添加しない条件での生成物である環化付加体 **B** は観測されなかった。



一当量のピリジン- d_5 と $R^H_2SiH(OH)$ を用いて反応を行うと、Si-H 結合を有する 2- d_4 と $R^H_2SiH(OD)$ が生成した (式 2)。この結果は、反応の進行にはシリレンに対するピリジンの配位とシリレンによる OH 基からのプロトン引き抜きが関与していることを示唆しており、シリレンのルイス酸、ルイス塩基性が重要な役割を果たしていると考えられる。



<参考文献>

- 1) Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722.
- 2) a) Iwamoto, T.; Ohnishi, N.; Gui, Z. Y.; Ishida, S.; Isobe, H.; Maeda, S.; Ohno, K.; Kira, M. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1637. b) Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kira, M. *Organometallics* **2010**, *29*, 5526.

発表者紹介

氏名 田村有史 (たむらともふみ)
所属 東北大学大学院理学研究科化学専攻
学年 博士課程前期 2 年
研究室 合成・構造有機化学研究室

