

## 単離可能ジアルキルシリレンを用いたアルカンの光シリル化

(東北大院理) ○増田 健人・石田 真太郎・岩本 武明

Photochemical Silylation of Alkanes Using an Isolable Dialkylsilylene (*Graduate School of Science, Tohoku University*) ○Kento Masuda, Shintaro Ishida, Takeaki Iwamoto

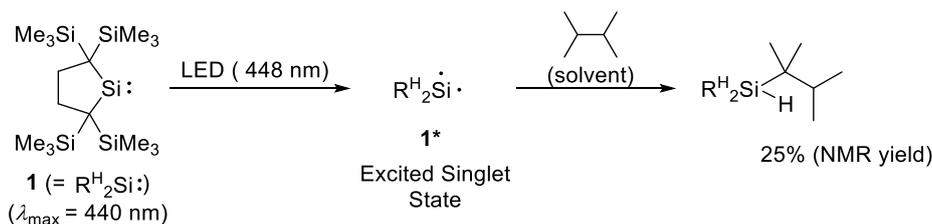
An Isolable dialkylsilylene in the singlet excited state ( $\mathbf{1}^*$ ), which can be generated by visible-light irradiation, reacts with benzenes and alkenes. Herein, we report the photochemical silylation of alkanes with  $\mathbf{1}^*$ .  $\mathbf{1}^*$  inserts predominantly into a tertiary C–H bond of alkenes, which indicates that the reaction would proceed mainly via a radical mechanism. This reaction could be regarded as direct silylation of alkanes without transition-metal catalysts.

**Keywords** : Silylation, Photochemical reaction, Silylene, C–H bond activation

基底一重項シリレンは非共有電子対の収容されている軌道から空の 3p 軌道への電子遷移に由来する吸収帯を持つ。そのためシリレンは光励起により、ビラジカル性を持つ励起状態シリレンを発生させることが可能である。当研究室で合成された単離可能ジアルキルシリレン  $\mathbf{1}$  は、可視光照射によって励起一重項状態シリレン  $\mathbf{1}^*$  を発生させることができ、これがベンゼンやアルケンと反応する<sup>1,2</sup>。

今回我々は可視光励起によるシリレン  $\mathbf{1}$  のアルカンの C–H 結合への挿入反応を見出した。 $\mathbf{1}$  と級数の異なる複数の炭素を持つアルカンとの光反応では、3 級選択的にシリレンが挿入した化合物が得られた(Scheme 1)。この結果は、本反応がラジカル中間体を経由して進行することを示唆しており、励起状態の  $\mathbf{1}^*$  がビラジカル性を持つことと矛盾しない。この反応は遷移金属を用いた触媒的 C–H 結合のシリル化<sup>3</sup> と異なり光反応によるアルカンの直接シリル化とみなすことができる。

**Scheme 1**



1) Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3830-3831.

2) Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; de Meijere, A.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4510-4512.

3) Cheng, C.; F. Hartwig, J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946-8975.