

光酸化還元触媒とシリルボランを用いたシリルラジカル形成

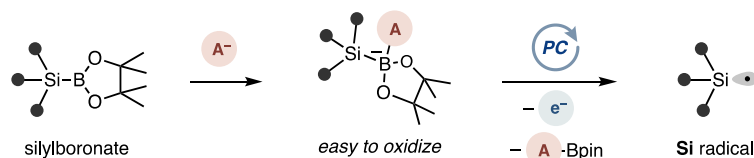
(金沢大院医薬保¹・JST さきがけ²) ○武村 菜穂¹・隅田 有人¹・大宮 寛久^{1,2}
 Photoredox-Catalyzed Silyl Radical Generation from Silylboronate (¹*Grad. Sch. Med. Sci., Kanazawa Univ.*, ²*JST PREST*) ○Naho Takemura,¹ Yuto Sumida,¹ Hirohisa Ohmiya^{1,2}

Silylborane is an attractive reagent that enables efficient silylation by working as a silyl anion equivalent. Since the silylboronic acid pinacol esters ($R_3SiBpin$) had been developed,¹ the use of silylboronate has increased exponentially. Recently, the transition metal-catalyzed $R_3SiBpin$ synthesis has greatly enhanced its availability. However, despite enormous work on $R_3SiBpin$ using as silyl anion equivalent, the use as silyl radical is considerably undeveloped. In this study, we have developed organophotoredox-catalyzed formation of silyl radical from $R_3SiBpin$. The hydrogen abstraction transfer (HAT) of hydrosilane has become popular for silyl radical generation under recent photoredox catalysis, whereas the HAT process has often limited the application. The present method produces silyl radical under mild conditions by activating $R_3SiBpin$ with a weak base. We developed a light-driven acylsilylation of alkene based on this protocol, merging with radical-mediated *N*-heterocyclic carbene catalysis.²

Keywords : Silyl radical, Silylboronate, Photoredox catalysis.

シリルボランは、シリルアニオン等価体として機能することで、有機分子へのケイ素基の導入を可能にする。シリルボロン酸ピナコールエステル ($R_3SiBpin$) が見出されて以降¹、 $R_3SiBpin$ を利用した分子変換は飛躍的に発展してきた。また近年、遷移金属触媒に基づく合成法の開発により、その有用性は大きく向上している。しかしシリルアニオン等価体としての応用は数多くなされている一方で、シリルラジカルとしての利用はほとんど例がない。

我々は、光酸化還元触媒による $R_3SiBpin$ からの効率的なシリルラジカル形成法を見出した。近年、光酸化還元触媒によるヒドロシランの水素引き抜き (HAT) を利用したシリルラジカル発生法が汎用されているが、HAT 過程依存的な反応に制限される。本系では、弱塩基による $R_3SiBpin$ の活性化を経た後、可視光と光酸化還元触媒による一電子酸化が進行し、シリルラジカルが形成される。また、本研究では、開発されたシリルラジカル形成法と *N*-ヘテロ環状カルベン触媒反応²を組み合わせることで、アルケンの光駆動型アシルシリル化反応を達成した。



1. M. Suginome, H. Nakamura, Y. Ito, *Chem. Commun.* **1996**, 2777.
2. Sato, Y. Goto, K. Nakamura, Y. Miyamoto, Y. Sumida, H. Ohmiya, *ACS Catal.* **2021**, 12886.