

可視光と塩基を用いた不安定なケイ素ラジカルの発生法の開発とケイ素化反応への応用

(東工大院物質理工¹⁾) ○荒井 棕¹・永島 佑貴¹・越川 拓海¹・田中 健¹

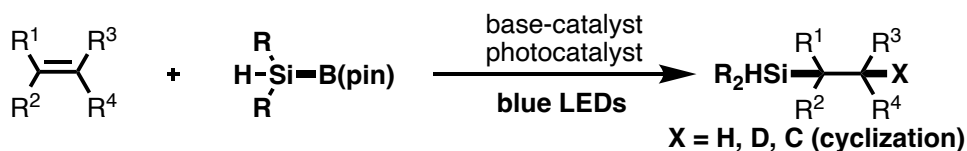
Visible-light-induced in situ Generation of Silyl Radicals under Anionic Conditions and Their Synthetic Applications (¹ *Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Ryo Arai,¹ Yuki Nagashima,¹ Takumi Koshikawa,¹ Ken Tanaka²

Organosilicon compounds are widely used in organic synthesis and increasing attention has been devoted to their potential applications in material sciences, pharmaceuticals, and agrochemicals. Recently, visible-light-induced hydrosilylation reactions of alkenes using in situ generated silyl radicals have attracted much attention as a powerful method for the formation of carbon-silicon bonds. However, due to the instability of secondary silyl radicals, there are limited reports on their generation and application. Herein we report the protocol for in situ generation of diverse silyl radicals including oligosilyl, tertiary silyl, and secondary silyl radicals under the “anionic conditions”, which enabled various hydrosilylation of alkenes in high yield.

Keywords : Silyl radical; Hydrosilylation; Photocatalyst; Photo-induced reaction

有機ケイ素化合物は、特異な物理化学的性質を生かした有機電子材料、カップリング反応における合成中間体、高い生体内安定性を利用した医薬品候補化合物など、幅広い分野における利用が期待される重要な化合物群である。近年、この炭素—ケイ素結合の強力な結合形成手法として、可視光によるケイ素ラジカルが発生を用いたアルケンのケイ素化反応が大きな注目を集めている¹⁾。しかし安定な第三級ケイ素ラジカルとは異なり、第二級ケイ素ラジカルは熱力学的に不安定であることから、その発生法と反応への応用の報告は限られている。

本研究では、不安定な第二級ケイ素ラジカルを含む幅広いケイ素ラジカルを発生させることができる、ケイ素ラジカルの新たな発生法を報告する。具体的には、触媒量の強塩基と光触媒存在下、可視光照射によって第二級ケイ素ラジカルが発生することを見出し、アルケンのヒドロケイ素化反応が幅広い基質において進行することが確認された。



1) For a selected review, see: J.-S. Li, J. Wu, *ChemPhotoChem* **2018**, 2, 839-846.