



可視光照射によるケイ素二価化学種のアルカン C-H 結合への挿入反応

Insertion Reactions of Silicon Divalent Species into Alkane C-H Bonds upon Visible Light Irradiation

増田 健人、石田 真太郎、岩本 武明（東北大院理）

ケイ素二価化学種であるシリレンはケイ素化学の重要な反応中間体であり、その電子状態や反応性が活発に研究されている。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(式1)。

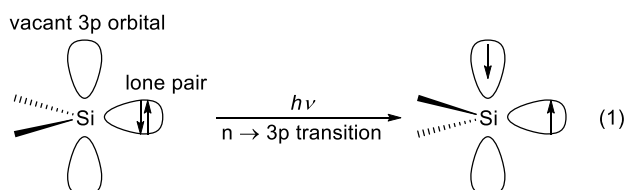
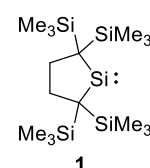
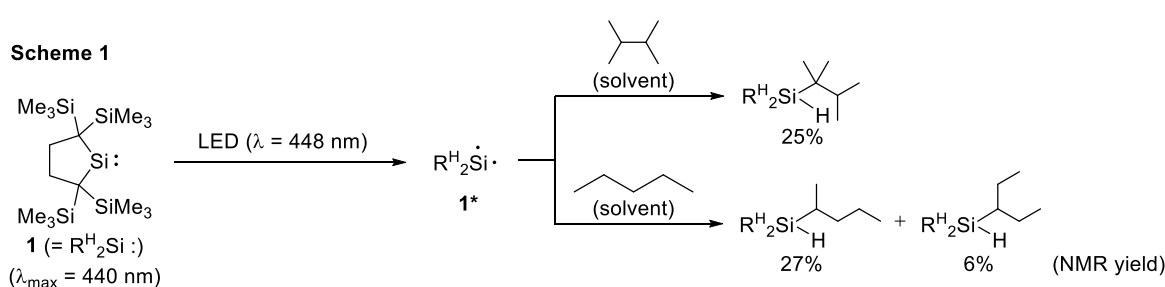


Chart 1. Isolable Dialkylsilylene



当研究室で合成された単離可能ジアルキルシリレン **1**¹ は、可視光照射によって励起一重項シリレン **1**^{*} になり、ベンゼンやアルケンと速やかに環化付加することが明らかにされている^{2,3}。私は、励起状態シリレン **1**^{*} によるアルカンの C-H 結合への挿入反応（直接シリル化）を見出した。今回その直接シリル化の適応範囲と反応機構について報告する。

ジアルキルシリレン **1** の種々のアルカン溶液に対して、室温で青色 LED ($\lambda = 448 \text{ nm}$) 光照射を行った(Scheme 1)。その結果、級数の異なる複数の炭素を持つアルカンと **1** の光反応では、3級選択的に **1** が挿入した化合物が得られた。この結果は、本反応がラジカル中間体を經由して進行することを示唆しており、励起状態の **1**^{*} がビラジカル性を持つことと矛盾しない。また、鎖状アルカンとの反応では2級選択的にシリル化が進行し、シリレン **1** は可視光照射により鎖状アルカンの2級炭素もシリル化が可能であることが示された。この反応はアルカンの光シリル化に相当し、従来の C(sp³)-H 結合のシリル化で用いられる遷移金属触媒や配向基を用いない特徴を持つ。



<参考文献>

- 1) Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9722-9723. 2) Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3830-3831. 3) Kira, M.; Ishida, S.; Iwamoto, T.; de Meijere, A.; Fujitsuka, M.; Ito, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4510-4512. 4) Cheng, C.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 8946-8975.

発表者紹介

氏名 増田 健人 (ますだ けんと)
 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

