

光照射によって促進されるアリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリール/アルケニルの電子触媒クロスカップリング反応

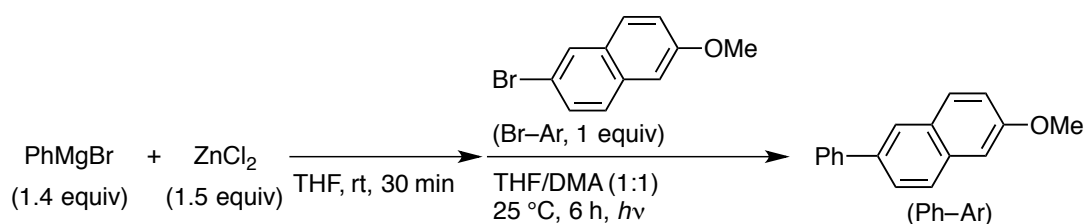
(関西学院大理工¹・JST CREST²) ○米倉 恭平^{1,2}・水澤 冨碩¹・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl/Alkenyl Halides Accelerated by Photoirradiation (¹*School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Kyohei Yonekura,^{1,2} Sahiro Mizusawa,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

The electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl/alkenyl halides was found to be accelerated by visible light irradiation, which is considered to be involved in the excitation of anion radical intermediates.

Keywords: *Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Photoirradiation; Radical Mechanism*

ハロゲン化アリールとアリール金属のクロスカップリング反応は、最も優れたビアリール合成法の一つである。このカップリング反応に必要な不可欠とされてきた遷移金属触媒は今や、電子触媒に置き換えることが可能になってきた。ここでは、アリール金属からハロゲン化アリールへの1電子移動により電子触媒が供給され、ハロゲン化アリールはアニオンラジカルとして活性化される。今回我々は、可視光照射によって、アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリール/アルケニルのクロスカップリング反応が促進され、室温程度で進行することを見つけたので報告する。

フェニルマグネシウムブロミド (1.4 当量) と塩化亜鉛 (1.5 当量) のトランスメタル化によって調製したフェニル亜鉛反応剤を 2-ブロモ-6-メトキシナフタレンと THF/DMA (1:1) 混合溶媒中 25 °C で 6 時間反応させても、カップリング体は収率 2% でしか得られなかった (下表, entry 1)。一方, 448 nm および 502 nm の可視光照射下で反応させたところ, 収率がそれぞれ 78% および 70% に向上した (entries 2-3)。可視光照射はアニオンラジカル中間体の励起に関わっているものと考えられる。



entry	h _v (nm)	conv. (%) ^a	yield (%) ^a	
			Ph-Ar	H-Ar
1	none	3	2	<1
2	448	84	78	6
3	502	73	70	2

^a Determined by GC.