

光レドックス触媒系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の電子触媒クロスカップリング反応における波長の効果

(関西学院大理工¹・JST CREST²) ○太田 優輝¹・岩田 尊博¹・米倉 恭平^{1,2}・白川 英二^{1,2}

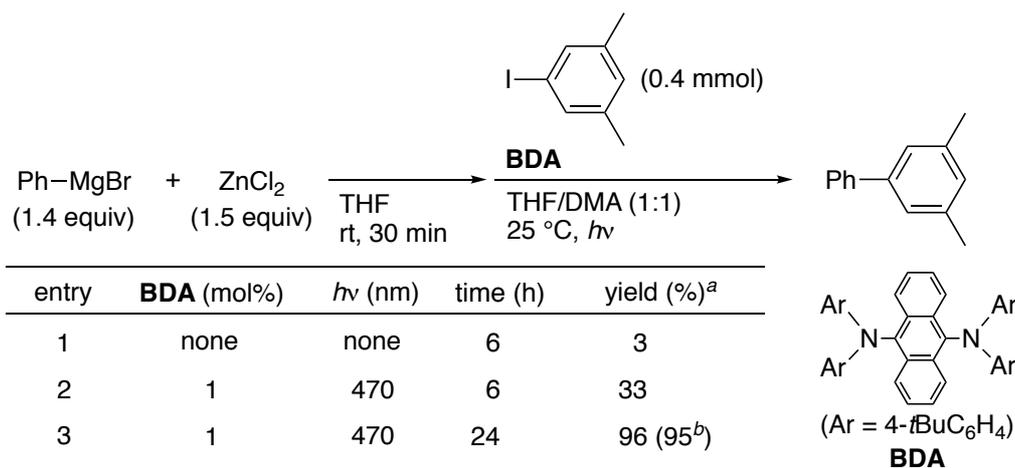
Effect of Wavelength on the Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Halides Accelerated by a Photoredox Catalysis (¹Graduate School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, ²CREST, JST) ○Yuki Ota,¹ Takanori Iwata,¹ Kyohei Yonekura,^{1,2} Eiji Shirakawa^{1,2}

A visible light photoredox catalysis using 9,10-bis(diarylamino)anthracene was found to accelerate the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl halides, where the electron catalyst is provided by the excited photoredox catalyst. The effect of wavelength was also investigated.

Keywords: Radical Mechanism; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Photoredox Catalysis

我々は既に、アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応を報告している¹⁾。ここでは、アリール亜鉛反応剤からハロゲン化アリールへの1電子移動 (SET) によって供給される電子が遷移金属錯体の代わりに触媒として働くが、開始段階の SET が遅く反応の進行には高温を要した。今回、光レドックス触媒系からハロゲン化アリールへの電子移動で電子触媒をカップリング反応系に供給することで、反応が室温程度で進行することを見つけた。本発表では、照射光の波長の検討結果についても併せて報告する。

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り調製したフェニル亜鉛反応剤と 1-ヨード-3,5-ジメチルベンゼンを THF/DMA (1:1) 中 25 °C で 6 時間反応させても、カップリング体の収率はわずか 3% である (下表, entry 1)。光レドックス触媒としてビス(ジアリールアミノ)アントラセン **BDA** を 1 mol% 用いて 470 nm の可視光照射下で反応させたところ、反応が促進され収率 33% でカップリング体が得られた (entry 2)。反応時間を 24 時間に延ばせば、収率は 96% にまで向上する (entry 3)。



^a Determined by GC. ^b The yield of the isolated product.

1) E. Shirakawa, F. Tamakuni, E. Kusano, N. Uchiyama, W. Konagaya, R. Watabe, T. Hayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 521.