

アリールボロン酸エステルとアリールリチウム種の電気化学的クロスカップリング反応

(岡山大院自然) ○柴田 太郎・重森 圭介・光藤 耕一・菅 誠治

Electrochemical Cross-Coupling Reaction between Arylboronic Esters and Aryllithiums
(Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University) ○Taro Shibata,
Keisuke Shigemori, Koichi Mitsudo, Seiji Suga

Cross-coupling reactions are useful methods for constructing carbon-carbon bonds using transition metal catalysts. However, commonly used transition metals for cross-coupling reactions are expensive and toxic. In recent years, there have been reports of cross-coupling reactions without the use of transition metal catalysts, but there are problems such as the need for excessive amounts of oxidants and reactants, and the narrow application range of substrates.

In this study, we have developed a transition-metal-free cross-coupling reaction of arylboronic esters with aryllithiums by electrochemical oxidation using NaBr as a mediator. In the presence of NaBr, electro-oxidation of arylborate, generated from arylboronic ester **1** and aryl lithium **2**, proceeded smoothly to give the coupling product **3**.

Keywords : Borate Intermediate; Electro-Oxidation; Transition Metal-Free; Cross-Coupling Reaction

クロスカップリング反応は、遷移金属触媒を用いて炭素-炭素結合を構築する有用な手法である。例えば、パラジウムや銅、ニッケルといった遷移金属触媒を使用したクロスカップリング反応が多く天然物合成や医薬品合成に用いられている。しかしながら、遷移金属にはコストや毒性、埋蔵量などの観点から様々な問題がある。また、近年では遷移金属触媒を使用しないクロスカップリング反応の報告例もあるが、過剰量の酸化剤や反応剤が必要であったり基質適用範囲が狭いことなどの問題点があった。

今回我々は、NaBr をメディエータとして用いた電解酸化による遷移金属触媒を使用しないアリールボロン酸エステルとアリールリチウム種のクロスカップリング反応を開発した。すなわち、アリールボロン酸エステル **1** とアリールリチウム種 **2** を作用させることによりボレート中間体を調製した後、NaBr をメディエータとして用いた電解反応を行うことでカップリング体 **3** が得られることを見出した (Scheme 1)。本反応においてはメディエータの添加が効果的であり、メディエータを用いないと反応が進行しないのに対し、NaBr を添加することで速やかに反応が進行する。

Scheme 1. Electrochemical Cross-Coupling Reaction between Arylboronic Ester and Aryllithium

