

陰極還元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

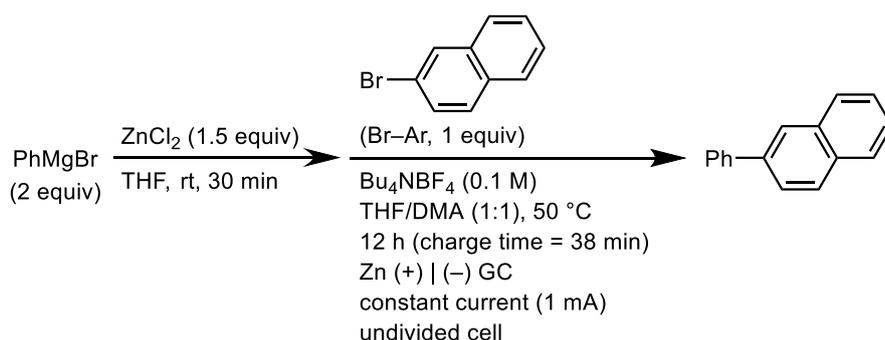
(関西学院大理工¹・JST CREST²) ○石丸 育哉¹・米倉 恭平^{1,2}・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Halides Accelerated by Cathodic Reduction (¹*School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Ikuya Ishimaru,¹ Kyohei Yonekura,^{1,2} Eiji Shirakawa^{1,2}

The electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl halides was found to be facilitated by passing a catalytic amount of electricity in an undivided cell to proceed under mild conditions, where the electron catalyst is considered to be supplied from the cathode.

Keywords: *Radical Mechanism; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Cathodic Reduction*

我々は既に、アリールメタル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。ここでは、アリールメタルからハロゲン化アリールへの1電子移動 (SET) により電子触媒が供給される。この SET が遅いため反応には高温を要するが、リチウム 4,4'-ジ-*tert*-ブチルピフェニドあるいは光レドックス触媒系を電子触媒源として用いることで反応が促進され、より低い温度で進行する。今回、電子触媒を陰極から直接供給することで、アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールのクロスカップリング反応を穏和な条件で進行させることに成功したので報告する。

陰極と陽極にそれぞれグラッシカーボン電極と亜鉛電極を備えた一室型電解槽中、フェニルマグネシウムブロミド (2 当量) と塩化亜鉛 (1.5 当量) から調製したフェニル亜鉛反応剤を、2-ブロモナフタレンと Bu₄NBF₄ (0.1 M) を含む THF/DMA (1:1) 混合溶媒中 50 °C で 12 時間反応させても、2-フェニルナフタレンは収率 28% でしか得られない (entry 1)。これに対して、1 mA の定電流条件下 0.06 F/mol の電気量 (通電時間 = 38 min) を通電したところ、カップリング体が収率 55% で得られた (entry 2)。さらに、0.06 F/mol の電気量を 3 回に分けて通電することで、収率が 72% に向上した (entry 3)。



entry	electricity (F/mol)	conv. (%) ^a		
		Br-Ar	Ph-Ar	H-Ar
1	none	31	28	2
2	0.06	64	55	8
3 ^b	0.06	80	72	4

^a Determined by GC. ^b Charged for every 4 h (0.02 F/mol × 3).