

光レドックス触媒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

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○山崎 未結¹・実田 憲史朗¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

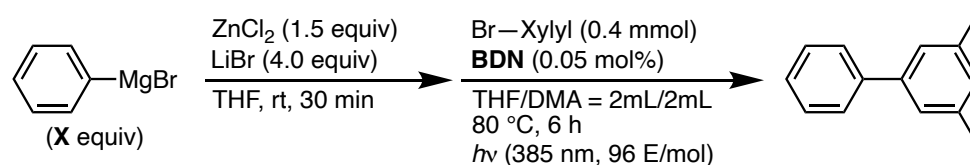
Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Halides Accelerated by Photoredox Catalysis (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Miyu Yamazaki,¹ Kenshiro Jitsuda,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

In the electron-catalyzed cross-coupling reaction aided by photoredox catalysis, diarylzinc halides, compared with arylzinc halides, were found to react efficiently with aryl halides having a high reduction potential to give biaryls in high yields.

Keyword: Radical Mechanism; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Photoredox Catalysis; Arylzinc Reagents

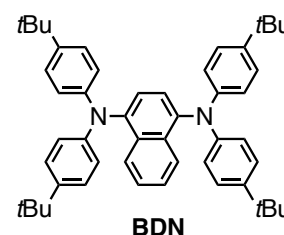
我々は既に、アリール亜鉛反応剤 ($\text{Ar}^1\text{-ZnX}$) とハロゲン化アリール (X-Ar^2) の電子触媒クロスカップリング反応を報告している¹⁾。ここでは、 $\text{Ar}^1\text{-ZnX}$ から X-Ar^2 への1電子移動によって電子触媒が供給されるが、 X-Ar^2 の適用範囲が、 $\text{Ar}^1\text{-ZnX}$ による還元が可能なヨウ化アリールなどに限られていた。高い還元力を持つ光レドックス触媒系から電子を供給すれば、より還元電位の高い X-Ar^2 に適用可能になるが、今回ジアリール亜鉛種の利用がそのような反応系に有効であることを明らかにしたので報告する。

LiBr (4.0 当量) 存在下の PhMgBr (1.5 当量) と ZnCl_2 (1.5 当量) のトランスメタル化で調製したフェニル亜鉛反応剤を、光レドックス触媒として **BDN** (0.05 mol%) を用いて 385nm の光を照射し、ブロモキシレンと THF/DMA 混合溶媒中 80 °C で 6 時間反応させても、対応するカップリング体は収率 5% でしか得られなかった (entry 1)。一方、PhMgBr (3.0 当量) と ZnCl_2 (1.5 当量) から調製した Ph_2Zn を用いると、収率が大幅に向上した (entry 2)。光レドックス触媒非存在下でも光照射すると反応はある程度進行したが、遮光下ではカップリング体がほとんど得られなかった (entries 3–4)。



entry	BDN	$h\nu$	PhMgBr (X equiv)	yield (%) ^a	conv. (%) ^a
1	○	○	1.5	5	11
2	○	○	3.0	34	44
3	none	○	3.0	18	20
4	none	none	3.0	2	2

^a Determined by GC



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