

## 光照射によって促進されるアリール亜鉛反応剤とアリールトリフラーート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<sup>1</sup>・JST CREST<sup>2</sup>) ○向井 溪登<sup>1</sup>・正木 脩<sup>1</sup>・太田 優輝<sup>1</sup>・米倉 恭平<sup>1</sup>・白川 英二<sup>1,2</sup>

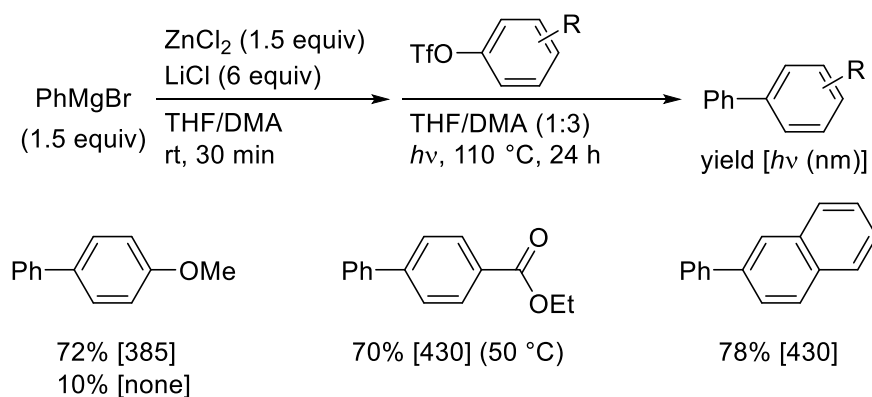
Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Triflates Accelerated by Photoirradiation (<sup>1</sup>*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, <sup>2</sup>*CREST, JST*) ○Keito Mukai,<sup>1</sup> Shu Masaki,<sup>1</sup> Yuki Ota,<sup>1</sup> Kyohei Yonekura,<sup>1</sup> Eiji Shirakawa<sup>1,2</sup>

Aryl halides have merely been used as aryl electrophiles in the electron-catalyzed cross-coupling reaction with organometallic compounds. Here aryl triflates were found to be applicable to the electron-catalyzed cross-coupling reaction with arylzinc reagents, where the reaction is accelerated by photoirradiation.

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

有機金属化合物の電子触媒クロスカップリング反応では、これまでアリール求電子剤としてハロゲン化アリールのみが利用されてきた<sup>1)</sup>。今回、我々はアリール求電子剤としてアリールトリフラーートが利用できることを見つけ、さらに、この反応が光照射によって促進されることを明らかにしたので報告する。

塩化リチウム (6 当量) 存在下、フェニルマグネシウムブロミド (1.5 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 385 nm の光照射下 THF/DMA (1:3) 中 110 °C で 4-メトキシフェニルトリフラーートと 24 時間反応させたところ、対応するカップリング体が収率 72% で得られた。遮光条件下でも反応は進行するが、収率が 10% にまで低下する。本反応では、例えば、エトキシカルボニル基を持つものや 2-ナフチルトリフラーートも利用できる。光照射は、カップリング体のアニオンラジカル中間体を励起させることで、アリールトリフラーートへの電子触媒の移動を促進していると考えられる。



1) E. Shirakawa, in *Science of Synthesis: Free Radicals: Fundamentals and Applications*, in *Organic Synthesis* ed. by L. Fensterbank, C. Ollivier, Thieme, Stuttgart, **2021**, pp. 135–158.