

金属亜鉛を用いるハロゲン化アリールの還元的電子触媒ホモカップリング反応

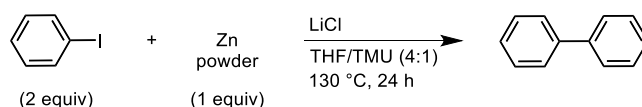
(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○奥谷 くるみ¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}
 Electron-Catalyzed Reductive Homocoupling Reaction of Aryl Halides with Zinc Metal
 (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*)
 ○Kurumi Okutani,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

Treatment of aryl halides with zinc metal in the presence of lithium chloride was found to give reductive homocoupling products of aryl halides through generation of arylzinc reagents followed by the electron-catalyzed cross-coupling reaction with the aryl halides.

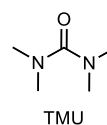
Keywords: *Radical Mechanism; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Homocoupling Reaction*

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、遷移金属の代わりに電子が触媒として働くことでクロスカップリング反応が進行する。今回、塩化リチウム存在下ハロゲン化アリールと金属亜鉛を反応させることで、アリール亜鉛反応剤の発生とそれに続くハロゲン化アリールとの電子触媒クロスカップリング反応が連続的に進行して、還元的ホモカップリング体であるビアリールが単工程で得られることを見つけたので報告する。

ヨードベンゼン (2 当量) と亜鉛粉末 (1 当量) を THF/TMU (4:1) 混合溶媒中 130 °C で 24 時間反応させると、ヨードベンゼンの還元生成物であるベンゼンのみが生じる (entry 1)。ここに塩化リチウム (40 当量) を加えたところ、ベンゼンの生成量が低下してビフェニルが収率 51% で得られた (entry 2)。添加量を増やすことでビフェニルの収率が向上し、60 当量加えた時に収率が 65% に達した (entries 3–4)。塩化リチウムは、特に、電子触媒クロスカップリング反応を促進していると考えられる。



entry	LiCl (equiv)	yield (%) ^a	
		Ph-Ph	Ph-H
1	none	<1	66
2	40	51	36
3	60	65	23
4	80	57	21



^a Determined by GC based on Zn.

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