

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における電子触媒サイクルに対する光照射の効果

(関西学院大生命環境¹・JST CREST²) ○太田 優輝¹・米倉 恭平¹・白川 英二^{1,2}

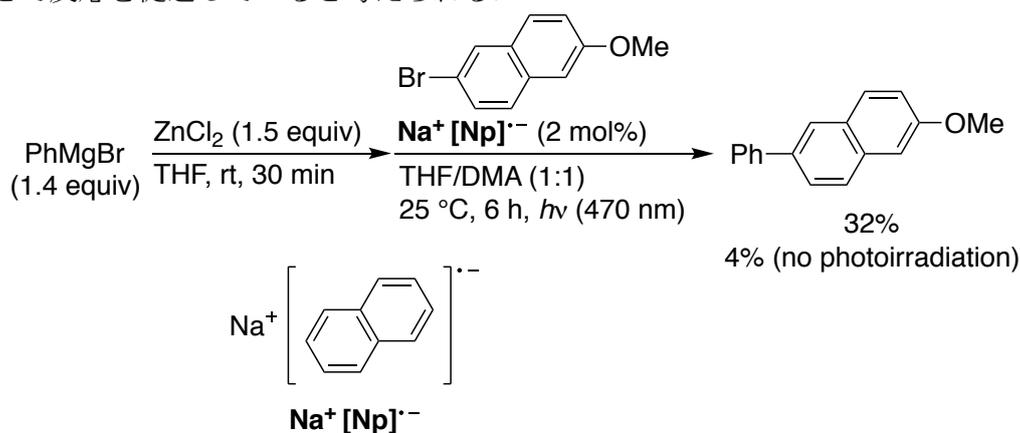
Effect of Photoirradiation on the Electron Catalytic Cycle in the Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Halides (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansai Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Yuki Ota,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

We have reported that the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl halides is facilitated by a photoredox catalysis, which supplies an electron catalyst in the induction step. Here we found that photoirradiation affects not only the photoredox catalysis but also the electron catalytic cycle.

Keyword: Radical Mechanism; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Photoirradiation

これまでに我々は、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、アリール亜鉛反応剤からハロゲン化アリールへの1電子移動 (SET) によって供給される電子が触媒として働くが、導入段階の SET が遅く反応の進行には高温を要した。光レドックス触媒系を電子触媒源として利用すれば、この段階が促進されて室温程度の穏和な条件下で反応が進行するが、今回、光照射が、光レドックス触媒系だけでなく電子触媒サイクルにも作用していることが明らかになったので報告する。

我々は既に、光照射が光レドックス触媒系以外にも作用していることを示す結果を得ていた。そこで、フェニルマグネシウムブロミド (1.4 当量) と塩化亜鉛 (1.5 当量) のトランスメタル化により調製したフェニル亜鉛反応剤と 2-ブロモ-6-メトキシナフタレンを、電子触媒等価体であるナトリウムナフタレニド ($\text{Na}^+ [\text{Np}]^{\cdot-}$, 2 mol%) 存在下、THF/DMA (1:1) 中 25 °C で 6 時間反応させ、光照射の効果を変えた。470 nm の可視光照射下ではカップリング体が収率 32% で得られるのに対して、光を照射しなければ収率は 4% に留まる。光照射は、アニオンラジカル中間体を励起することで反応を促進していると考えられる。



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