

光レドックス触媒系によって促進される電子触媒クロスカップリング反応における有機金属反応剤の金属種の効果

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

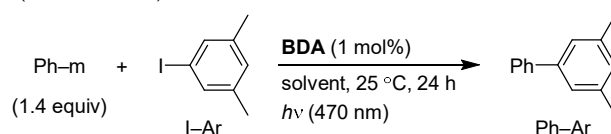
Effect of Metals of Organometallic Reagents in the Photoredox Catalysis-Aided Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Kenshiro Jitsuda,¹ Yuki Ota,¹ Kyohei Yonekura,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

In the photoredox catalysis-aided electron-catalyzed cross-coupling reaction with aryl halides, organozinc reagents, compared with organomagnesium reagents, were found to react efficiently with aryl halides to give the coupling products in high yields.

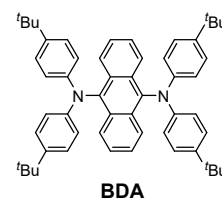
Keywords: Radical Mechanism; Electron Catalysis; The Negishi Coupling; Photoredox Catalysis

これまでに我々は、様々な有機金属反応剤とハロゲン化アリーの電子触媒クロスカップリング反応を報告してきた。ここでは、有機金属反応剤からハロゲン化アリーへの1電子移動によって電子触媒が供給されるが、この段階が遅いために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供給源として利用すれば、反応がより低温で進行するが、今回、有機亜鉛反応剤が有機マグネシウム反応剤よりも効率よくハロゲン化アリーと反応することを明らかにしたので報告する。

フェニル亜鉛反応剤 (1.4 当量) と 1-ヨード-3,5-ジメチルベンゼンを THF/DMA 混合溶媒中 25 °C で 24 時間反応させると、カップリング体が収率 35% で得られる (entry 1)。ここに、光レドックス触媒としてビス(ジアリールアミノ)アントラセン **BDA** (1 mol%) を用いて 470 nm の光を照射したところ、カップリング体の収率が 62% にまで向上した (entry 2)。一方、フェニルマグネシウム反応剤を、DMA との反応を避けるために、THF (6 当量) 存在下のトルエン溶媒中で反応させたところ、ここでも光レドックス触媒系によってヨウ化アリーの消費は促進されたが、還元体の生成が優先した (entries 3–4)。



entry	m	BDA + $h\nu$	solvent	yield (%) ^a	
				Ph-Ar	H-Ar
1 ^b	ZnCl ₂ • MgBrCl	×	THF/DMA	35	<1
2 ^b	ZnCl ₂ • MgBrCl	○	THF/DMA	62	10
3 ^c	MgBr	×	toluene	<1	3
4 ^c	MgBr	○	toluene	6	30



^a Determined by GC. ^b A phenylzinc reagent was prepared from PhMgBr (1.4 equiv) and ZnCl₂ (1.5 equiv). ^c THF (6 equiv) was added.