

光レドックス触媒系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¹・JST CREST²) ○米倉 恭平¹・正木 脩¹・太田 優輝¹・白川 英二^{1,2}

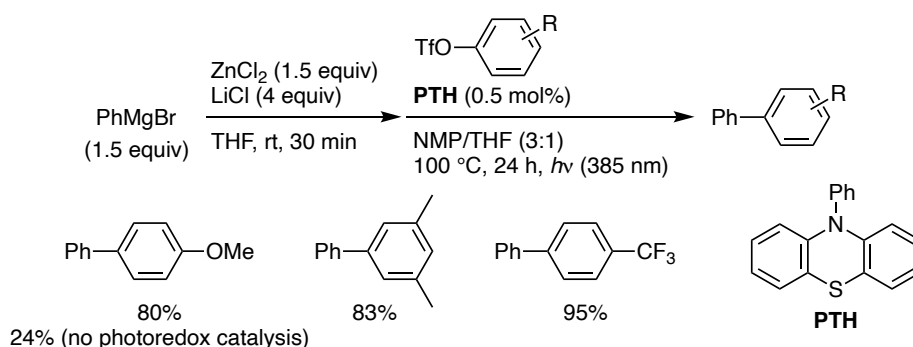
Electron-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Arylzinc Reagents with Aryl Triflates Accelerated by a Photoredox Catalysis (¹*School of Biological and Environmental Sciences, Kwansei Gakuin University*, ²*CREST, JST*) ○Kyohei Yonekura,¹ Shu Masaki,¹ Yuki Ota,¹ Eiji Shirakawa^{1,2}

Aryl halides have merely been used as aromatic electrophiles in the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylmetals to give biaryls. Here aryl triflates were also found to be applicable as aryl electrophiles to the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents, where the acceleration by a photoredox catalysis was observed.

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

アリールメタルとの電子触媒クロスカップリング反応によるビアリール合成には、これまで芳香族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。例えば、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を報告している¹⁾。今回、アリールトリフラートを適用できることを見つけ、この反応が光レドックス触媒系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 (4 当量) 存在下の塩化亜鉛 (1.5 当量) とフェニルマグネシウムブロミド (1.5 当量, THF 溶液) 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と各種アリールトリフラートを、光レドックス触媒としての *N*-フェニルフェノチアジン (PTH, 0.5 mol%) と 385 nm の紫外光を用いて *N*-メチル-2-ピロリドン (NMP)/THF (3:1) 中 100 °C で 24 時間反応させたところ、対応するカップリング体が高収率で得られた。光レドックス触媒系なしでも反応は進行するが、反応速度は低下する。光レドックス触媒系がアリールトリフラートに電子触媒を供給することで、反応が促進され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.